

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Nº 48**

**P**

**P**

**E**

**Q**



**TESE DE DOUTORADO**

**MODIFICAÇÃO DE ARGILAS ESMECTITAS E  
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS  
E COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES NOS  
EFLUENTES DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

*Josemar Guerra de Andrade Câmara*

*Maurício Alves da Motta Sobrinho*

*Cesar Morais de Abreu*

*Joelma Morais Ferreira*

PPEQ - Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química

CEP. 50740-521 – Cidade Universitária  
Recife – PE

Telefax: 081 - 21267289

Recife/PE

Outubro / 2015

MODIFICAÇÃO DE ARGILAS ESMECTITAS E APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS E COMPOSTOS  
AROMÁTICOS PRESENTES NOS EFLUENTES DA INDÚSTRIA  
PETROQUÍMICA

JOSEMAR GUERRA DE ANDRADE CÂMARA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química da Universidade Federal  
de Pernambuco, como requisito para obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química.

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

Área de Concentração: Desenvolvimento de  
Processos Químicos, Bioquímicos e Ambientais.

Orientadores: Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Joelma Morais Ferreira

Recife – PE

Outubro, 2015

Catálogo na fonte

Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C172m Câmara, Josemar Guerra de Andrade.

Modificação de argilas esmectitas e aplicação na remoção de metais pesados e compostos aromáticos presentes nos efluentes da indústria petroquímica / Josemar Guerra de Andrade Câmara. 2016.

161 folhas, il.

Orientador: Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho.  
Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Joelma Morais Ferreira.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.

Inclui Referências e anexos.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Argila sódica. 4. Benzeno. 5. Tolueno. I. Motta Sobrinho, Maurício A. da (Orientador). II. Abreu, César Augusto Moraes de (Orientador). III. Ferreira, Joelma Morais (Orientadora). IV. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2016-103



Ministério da  
Ciência, Tecnologia  
e Inovação



## **PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT** **Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e** **Biocombustíveis**

**Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:**  
*Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gás Natural*  
*e Biocombustíveis*



### **MODIFICAÇÃO DE ARGILAS ESMECTITAS E APLICAÇÃO** **NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS E COMPOSTOS** **AROMÁTICOS PRESENTES NOS EFLUENTES DA** **INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

***Josemar Guerra de Andrade Câmara***

Tese de Doutorado

Orientadores

Prof<sup>o</sup>. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Prof<sup>o</sup>. Dr. Cesar Moraes, de Abreu

Prof<sup>a</sup>. Dra. Joelma Moraes Ferreira

OUTUBRO, 2015

JOSEMAR GUERRA DE ANDRADE CÂMARA

MODIFICAÇÃO DE ARGILAS ESMECTITAS E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE  
METAIS PESADOS E COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES NOS EFLUENTES DA  
INDUSTRIA PETROQUIMICA

**Linha de Pesquisa:** Engenharia Ambiental

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 15 de outubro de 2015 pela  
banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho / DEQ-UFPE

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes, de Abreu / DEQ-UFPE

---

Prof.ª. Dra. Joelma Moraes Ferreira / DTS-UFPB

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho / DEQ-UFPE

---

Prof. Dr. Mohand Benachour / DEQ-UFPE

---

Prof.ª. Dra. Otidene Rossiter Sa da Rocha / DEQ-UFPE

---

Prof. Dr. Flavio Luiz Honorato da Silva / CT-UFPB

Dedico este trabalho a minha amiga e  
esposa Ana Carolina, muito obrigado.

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

(Albert Einstein)

## Agradecimentos

Meus agradecimentos:

- À minha família: meus pais, Luiz Câmara e Margarida Guerra, e meus irmãos, por acreditarem em mim e me apoiarem;
- À minha esposa Ana Carolina, pela dedicação, apoio e amizade de sempre;
- Aos meus orientadores, Professores Maurício Motta, César Abreu e Joelma Morais, pelo apoio, contribuição e conhecimentos transmitidos, fundamentais à realização desta pesquisa;
- Aos amigos da UFPE Carol Maia, Jonathan Teixeira, Jaílson Rolim, Luis Zoby, Flavia Garret e Viviane Fonseca por todo companheirismo durante a realização desta pesquisa;
- A professora Celmy Barbosa, Coordenadora do Programa de Recursos Humanos (PRH-28) – ANP, por sua dedicação e apoio a todos que fazem parte deste programa;
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFPE por toda assistência e conhecimento transmitidos durante o desenvolvimento desta pesquisa;
- Ao pesquisador Osmar Souto Baraúna (ITEP), pela valiosa contribuição na etapa de produção e caracterização das argilas durante todo este projeto de pesquisa;
- Aos amigos Flavio Garret e Priscila Macêdo secretários do Programa de Pós-Graduação do Departamento Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco e à Vilckma Santana, secretária do Programa de Recursos Humano PRH-28 (ANP);
- Ao Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA), onde foi desenvolvido o trabalho de pesquisa de Tese em especial ao professor Jorge Vinícius e ao doutorando Romero Barbosa pelo suporte no desenvolvimento desta pesquisa;
- Ao Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), por ter cedido suas instalações para o desenvolvimento desta pesquisa;
- À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por proporcionar a oportunidade de desenvolvimento desta pesquisa.

## RESUMO

Os derivados de petróleo são largamente empregados na geração de energia em todo o mundo. Por serem constituídos por diversos componentes, seus derivados podem ser empregados como matéria-prima em várias áreas industriais. No processamento do petróleo e no uso de seus derivados identificam-se inúmeras possibilidades de contaminação ao meio ambiente. Os resíduos líquidos gerados nas indústrias petroquímicas possuem diferentes composições químicas que inclui óleos e graxas, benzeno, tolueno e metais pesados, tais como níquel, cádmio, cobre e chumbo. Diante disso, as indústrias buscam, cada vez mais, ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos que visam diminuir a geração de resíduo e uma maior remoção de elementos tóxicos dos efluentes. Assim, este trabalho estudou a utilização de argilas esmectitas *in natura* e tratadas como adsorventes no processo de adsorção para remoção de poluentes orgânicos e de íons metálicos presentes em efluentes gerados nas indústrias de petroquímicas. A argila esmectita foi empregada no processo de adsorção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno e no processo de troca catiônica para a remoção dos íons de metais pesado  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  como um processo de pós-tratamento para efluentes de refinaria. A partir do tratamento químico da argila esmectita policatiônica (argila chocolate) *in natura* com carbonato de sódio foi alcançada uma boa troca de íons de cálcio e magnésio por íons de sódio. Com o tratamento observou-se um aumento do número de íons trocáveis de 81,34 meq/100g para 89,39 meq/100g. Pode-se considerar que as argilas apresentam uma estrutura em que os poros são classificados como mesoporosos. Os experimentos de adsorção e de troca catiônica foram realizados em batelada empregando as argilas sódicas como adsorventes no estudo cinético e de equilíbrio. Os resultados obtidos a partir do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich indicaram que a argila sódica apresentou capacidade adsortiva perante o benzeno e o tolueno de 7,28mg/g e 7,39mg/g, respectivamente. Para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  foi aplicado o modelo de troca Catiônica o qual indicou uma capacidade de 0,99mg/g e 1,10mg/g para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ , respectivamente. Além disso, o comportamento das análises cinética mostrou que as constantes cinéticas obtidas para o benzeno e tolueno apresentaram os valores de 0,0016 L/mg.min e 0,019 L/mg.min, respectivamente. Para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em argila sódica as constantes cinéticas foram de 0,049 L/mg.min e 0,063 L/mg.min, respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Argila sódica, Benzeno, Tolueno, íons Cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e Chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ).

## ABSTRACT

The oil derivatives are widely used in power generation throughout the world. For be constituted of several components, their derivatives can be used as raw materials in various industrial areas. In the oil processing and in the use of their derivatives are identified numerous possibilities for contamination to the environment. Liquid wastes generated in the petrochemical industries have different chemical compositions that include oils and greases, benzene, toluene, and heavy metals such as nickel, cadmium, copper and lead. Before that, the industries has been seeking, increasingly, adjust the existing processes by adopting procedures to reduce the generation of waste and to reach a greater removal of toxic elements effluent. This work has studied the use of smectite clays *in natura* and treated as adsorbents in the adsorption process for removing organic pollutants and metal ions present in wastewater generated in the petrochemical industries. The smectite clay was used in the adsorption of organic compounds benzene and toluene and the cation exchange process for the removal of heavy metal ions  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  as a post-treatment process for refinery effluents. From the chemical treatment of chocolate clay *in natura* with sodium carbonate has been achieved a good exchange of calcium and magnesium ions for sodium ions. With treatment there was an increase in the number of exchangeable ions of 81.34 meq/100g to 89.39 meq/100g. It can be considered that the clays have a structure in which the pores are classified as mesoporous. The adsorption and cation exchange experiments were conducted in batch mode using the sodium clays as adsorbents in the kinetic and equilibrium study. The results obtained from the Langmuir-Freundlich equilibrium model indicated that sodium clay adsorptive capacity presented to the benzene and toluene  $7,28\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $7,39\text{mg}/\text{g}$ , respectively. For  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  ions was applied to the ion exchange model which indicated a capacity of  $0,99\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $1,10\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  ions, respectively. Moreover, the behavior of the kinetic analysis showed that the kinetic constants obtained for benzene and toluene showed values of  $0.0016\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  and  $0.019\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  respectively. For  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Pb}^{+2}$  ions in sodium clay the kinetic constants were  $0.049\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  and  $0.063\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectively.

**KEYWORDS:** Adsorption, sodium Clay, Benzene, Toluene,  $\text{Cu}^{+2}$  ions,  $\text{Pb}^{+2}$  ions.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Tipos de isotermas de adsorção física segundo a IUPAC.	26
Figura 02 - Classificação IUPAC para as curvas de histerese.	28
Figura 03 - Estrutura cristalina de uma argila esmectita.	32
Figura 04 - Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias.	33
Figura 05 - Gráfico de Van't Hoff. $\ln(K_e)$ versus $1/T$ .	44
Figura 06 - Argila esmectítica <i>in natura</i> .	45
Figura 07 - Fluxograma do procedimento experimental.	47
Figura 08 - Detalhamento dos componentes do reator.	51
Figura 09 - Experimento adsortivo: a) mesa agitadora com controle de temperatura; b) Sistema adsortivo.	59
Figura 10 - Difração de raios-X das argilas <i>in natura</i> seca (a) e hidratada (b) e sódica seca (c) e hidratada (d).	62
Figura 11 - Difração de raios-X das argilas organofílicas antes (a) e após adsorção (b) do composto benzeno.	63
Figura 12 - Isoterma de adsorção e dessorção de BET para a argila <i>in natura</i> .	65
Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção de BET para a argila sódica.	65
Figura 14 - Isoterma de adsorção e dessorção de BET para a argila organofílica.	66
Figura 15 - Distribuição de poros para a argila <i>in natura</i> .	67
Figura 16 - Distribuição de poros para a argila sódica.	67

Figura 17 - Distribuição de poros para a argila organofílica.	67
Figura 18 - Evolução da capacidade de troca catiônica com a massa do adsorvente para os íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.	70
Figura 19 - Evolução da capacidade de adsorção com a massa do adsorvente para os íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.	72
Figura 20 - Evolução da capacidade adsortiva do benzeno com a massa das argilas. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.	74
Figura 21 - Evolução da capacidade adsortiva do tolueno com a massa de argila. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , 300 rpm e tempo de 120 min.	76
Figura 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de troca catiônica como resposta investigada para o íon $\text{Cu}^{+2}$ .	80
Figura 23 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação, mantendo o pH constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) pela argila sódica.	81
Figura 24 - Superfície de resposta: influência das variáveis pH e temperatura, mantendo a velocidade de agitação constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) pela argila sódica.	81
Figura 25 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de troca catiônica como resposta investigada para os íons $\text{Pb}^{+2}$ .	84
Figura 26 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação, mantendo o pH constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons $\text{Pb}^{+2}$ em argila sódica.	85
Figura 27 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e pH, mantendo a velocidade de agitação constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons $\text{Pb}^{+2}$ em argila sódica.	85
Figura 28 - Valores observados <i>versus</i> valores previstos da variável de resposta q	87

(mg.g<sup>-1</sup>) dos íons Cu<sup>+2</sup>.

Figura 29 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) dos íons Pb<sup>+2</sup>. 87

Figura 30 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) para o íon Cu<sup>+2</sup>. 88

Figura 31 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) para o íon Pb<sup>+2</sup>. 88

Figura 32 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de adsorção ( $q$ ) como resposta investigada para o benzeno em argila sódica. 90

Figura 33 - Superfície de resposta: influência das variáveis pH e velocidade de agitação, mantendo a temperatura constante no ponto central, sobre a resposta capacidade adsortiva do composto benzeno em argila sódica. 91

Figura 34 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de adsorção  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) como resposta investigada para o tolueno em argila sódica. 93

Figura 35 - Superfície de resposta: influência das variáveis pH e velocidade de agitação, mantendo a temperatura constante no ponto central, sobre a resposta capacidade adsortiva do composto tolueno em argila sódica. 94

Figura 36 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação, mantendo o pH constante no ponto central, sobre a resposta capacidade adsortiva do composto tolueno em argila sódica. 94

Figura 37 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) do composto benzeno. 95

Figura 38 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) do composto tolueno. 96

Figura 39 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) para o composto benzeno. 97

Figura 40 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) para o composto tolueno. 97

Figura 41 - Evolução experimental da remoção dos íons $\text{Cu}^{+2}$ . Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ , 200 rpm.	99
Figura 42 - Evolução experimental da remoção dos íons $\text{Pb}^{+2}$ . Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ , 200 rpm.	99
Figura 43 – Ajuste linear da remoção do íon cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Experimental versus modelo de troca catiônica. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ , 200 rpm.	101
Figura 44 – Ajuste linear da remoção do íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). Experimental versus modelo de troca catiônica. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ , 200 rpm.	101
A Figura 45 - Evolução das cinéticas de troca catiônica dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ . Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ , 200 rpm.	103
Figura 46 - Evolução experimental da adsorção benzeno. Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1 g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ , 300 rpm, $\text{pH}_0$ 8,0.	104
Figura 47 - Evolução experimental da adsorção de tolueno. Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; 0,1 g de argila sódica; $30^\circ\text{C}$ ; 300 rpm; $\text{pH}_0$ 8,0.	105
Figura 48 - Ajuste linear da cinética de adsorção do benzeno monocomponente. Condições: concentração inicial de $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , massa de 0,1g de argila sódica, $30^\circ\text{C}$ , 300 rpm e $\text{pH}_0$ 8,0.	106
Figura 49 - Ajuste linear da cinética de adsorção do tolueno monocomponente. Condições: Condições: concentração inicial de $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , massa de 0,1g de argila sódica, $30^\circ\text{C}$ , 200 rpm e $\text{pH}_0$ 8,0.	107
Figura 50 - Evoluções cinéticas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno.	108
Figura 51 - Isotermas de equilíbrio de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Efeito da temperatura: $30^\circ\text{C}$ (■); $50^\circ\text{C}$ (▲) e $70^\circ\text{C}$ (◆). Condições: massa de 0,10 g de argila;	109

$V_L = 0,025$  L; pHo de 6,0 e tempo de contato de 60 min.

Figura 52 - Isotermas de equilíbrio de troca dos íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●). Condições: massa de 0,10 g de argila ; 110  
 $V_L = 0,025$  L; pHo de 6,0 e tempo de contato de 60 min.

Figura 53 - Isotermas de ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $Cu^{+2}$  com a 111  
argila sódica nas temperaturas 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●); Condições: massa de 0,10 g de argila;  $V_L = 0,025$  L; pHo 6,0 e tempo de contato de 60 min.

Figura 54 - Isotermas de ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $Pb^{+2}$  com a 111  
argila sódica a 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●); Condições: massa de 0,10 g de argila ;  
 $V_L = 0,025$  L; pHo 6,0 e tempo de contato de 60 min.

Figura 55 - Isotermas de equilíbrio de troca catiônica dos íons  $Cu^{2+}$  (■) e  $Pb^{2+}$  (▲) a 113  
30°C. Condições: massa de 0,10g de argila ;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 8,0 e tempo de contato de 60 min nas temperaturas.

Figura 56 - Isotermas de equilíbrio de troca catiônica dos íons  $Cu^{2+}$  (■) e  $Pb^{2+}$  (▲) a 114  
50°C. Condições: massa de 0,10g de argila ;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 8,0 e tempo de contato de 60 min nas temperaturas.

Figura 57 - Isotermas de equilíbrio de troca catiônica dos íons  $Cu^{2+}$  (■) e  $Pb^{2+}$  (▲) a 114  
70°C. Condições: massa de 0,10g de argila ;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 8,0 e tempo de contato de 60 min nas temperaturas.

Figura 58 - Isotermas de adsorção do composto benzeno; Efeito da temperatura: 116  
Condições: massa de 0,10g de argila ;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 8,0 e tempo de contato de 60 min nas temperaturas 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

Figura 59 - Isotermas de adsorção do composto tolueno; Efeito da temperatura: 116  
Condições: massa de 0,10g de argila ;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 8,0 e tempo de contato de 60 min nas temperaturas 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

Figura 60 - Isotermas de ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir aos dados 117  
experimentais do benzeno em argila sódica. Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

Figura 61 - Isotermas de ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir aos dados 118  
experimentais do tolueno em argila sódica. Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C

(▲) e 70°C (●).

Figura 62 - Isotermas de troca catiônica do cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas (■) 30°C; (●) 50°C;(▲) 70°C. 120

Figura 63 - Isotermas de troca catiônica do chumbo ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas (■) 30°C; (●) 50°C;(▲) 70°C. 120

Figura 64 - Ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  em argila sódica no sistema bicomponente. 121

Figura 65 - Ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $\text{Pb}^{+2}$  em argila sódica no sistema bicomponente. 121

Figura 66 - Isotermas de troca catiônica dos íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Sistema bicomponente. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperatura de 30°C. 123

Figura 67 - Isotermas de troca catiônica do cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Comparação dos sistemas monocomponente e bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C. 124

Figura 68 - Isotermas de troca catiônica do chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). Comparação dos sistemas monocomponente e bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C. 125

Figura 69 - Isotermas de adsorção do composto benzeno. Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. a) modelo de Langmuir. Condições: Condições: massa de 0,1g, volume de 25mL e temperaturas (■) 30°C; (●) 50°C;(▲) 70°C. 126

Figura 70 - Isotermas de adsorção do composto tolueno. Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,1g, volume de 25mL e (■) 30°C; (●) 50°C;(▲) 70°C. 127

Figura 71 - Ajuste do modelo linear de adsorção bicomponente do composto benzeno. (a) Benzeno bi 30°C, (b) Benzeno bi 50 °C e (c) Benzeno bi 70°C. 129

Figura 72 - Ajuste do modelo linear de adsorção bicomponente do composto tolueno. (a) Tolueno bi 30°C, (b) Tolueno bi 50 °C e (c) Tolueno bi 70°C. 130

Figura 73 – Isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno. Sistema bicomponente. Condições: massa de 0,1g, volume de 25mL e temperatura de 30°C.	131
Figuras 74 - Comparação das isotermas de adsorção do benzeno. Sistemas mono e bicomponente. Condições: massa de 0,1 g, volume de 25mL e temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.	132
Figuras 75 - Comparação das isotermas de adsorção do tolueno. Sistemas mono e bicomponente. Condições: massa de 0,1 g, volume de 25mL e temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.	133
Figura 76 - Estudo termodinâmico com $\ln ( Ke )$ versus $( 1/T )$ para os íons cobre (■) e íons chumbo (●).	135
Figura 77 - Estudo termodinâmico com $\ln ( Ke )$ versus $( 1/T )$ para os compostos benzeno (■) e tolueno (●).	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Densidade e solubilidade em água do benzeno e do tolueno.	19
Tabela 02 - Características da adsorção física e química.	25
Tabela 03 - Parâmetros envolvidos no processo de troca Catiônica de um a argila esmectita com carbonato de sódio.	49
Tabela 04 - Concentração de cátions usados na produção da argila organofílica e impregnada com íons metálicos.	51
Tabela 05 - Fatores e níveis do planejamento fatorial $2^3$ completo para determinação das condições operacionais dos compostos orgânicos benzeno e tolueno.	56
Tabela 06 - Fatores e níveis do planejamento fatorial centrado para determinação das condições operacionais dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ .	57
Tabela 07 - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ completo para determinação de parâmetros operacionais da adsorção dos compostos benzeno e tolueno.	57
Tabela 08 - Matriz do planejamento face centrada para a determinação de parâmetros operacionais da adsorção dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ em argila.	58
Tabela 09 - CTC das argilas chocolate <i>in natura</i> e sódica (meq / 100 g).	61
Tabela 10 - Espaçamentos basais das argilas <i>In natura</i> seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção.	64
Tabela 11 - Resultado da análise de Área Superficial das argilas <i>In natura</i> , sódica e organofílica.	68
Tabela 12 - Eficiências de remoção do íon cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Condições: concentração inicial $10\text{mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	69
Tabela 13 - Capacidades de troca Catiônica do íon cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Condições: concentração inicial $10\text{mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	70

Tabela 14 - Eficiências de remoção do íon chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Condições: concentração inicial $10mg.L^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	71
Tabela 15 - Capacidades de troca Catiônica do íon chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Condições: concentração inicial $10mg.L^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	72
Tabela 16 - Eficiências de remoção do benzeno. Condições: concentração inicial $10mg.L^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	73
Tabela 17 - Capacidades de adsorção do benzeno. Condições: concentração inicial $10mg.L^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	74
Tabela 18 - Eficiências de remoção do tolueno. Condições: concentração inicial $10mg.L^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	75
Tabela 19 - Capacidades adsorptiva do tolueno. Condições: concentração inicial $10mg.L^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 minutos.	76
Tabela 20 - Matriz do planejamento face centrada com os valores da resposta, capacidades de adsorção de íons de cobre pela argila sódica.	78
Tabela 21 - Análise de variância para ajuste de um modelo quadrático para os íons $Cu^{+2}$ .	79
Tabela 22 - Planejamento fatorial de face centrada para a adsorção dos íons $Pb^{+2}$ em argila sódica.	82
Tabela 23 - Análise de variância para ajuste de um modelo quadrático para os íons $Pb^{+2}$ .	83
Tabela 24 - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ com os valores das capacidades de adsorção para o composto benzeno em argila sódica.	89
Tabela 25 - Análise de variância para ajuste do composto benzeno.	89
Tabela 26 - Planejamento fatorial experimental $2^3$ para a adsorção do composto tolueno pela argila sódica.	92
Tabela 27 - Análise de variância para ajuste do composto tolueno.	92
Tabela 28 - Coeficientes de ajuste linear e parâmetros do modelo de troca Catiônica.	102

Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial de  $10\text{mg.L}^{-1}$ , massa de 0,1g de argila sódica,  $30^{\circ}\text{C}$ , 300 rpm,  $\text{pH}_o$  6,0.

Tabela 29 - Coeficientes de ajuste linear e parâmetros do modelo de Langmuir. Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial de  $10\text{mg.L}^{-1}$ , massa de 0,1g de argila sódica,  $30^{\circ}\text{C}$ , 300 rpm,  $\text{pH}_o$  8,0. 107

Tabela 30 - Capacidade de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em sistema monocomponente. Condições: concentração inicial de  $10\text{mg.L}^{-1}$ , massa de 0,1g de argila sódica,  $30^{\circ}\text{C}$ , 300 rpm,  $\text{pH}_o$  6,0. 112

Tabela 31 - Constante de equilíbrio de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em sistema monocomponente. Condições: concentração inicial de  $10\text{mg.L}^{-1}$ , massa de 0,1g de argila sódica,  $30^{\circ}\text{C}$ , 300 rpm,  $\text{pH}_o$  6,0. 112

Tabela 32 - Valores de n e do coeficiente de correção para o modelo de Langmuir-Freundlich. 115

Tabela 33 - Capacidade de adsorção máxima ( $q_m$ ) de benzeno e tolueno em sistema monocomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,10 g de argila; volume de 25 mL e temperaturas e  $30^{\circ}\text{C}$  (■);  $50^{\circ}\text{C}$  (▲) e  $70^{\circ}\text{C}$  (●). 118

Tabela 34 - Capacidades de adsorção ( $q_m$ ) de benzeno e tolueno em sistema monocomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,10g de argila; volume de 25 mL e temperaturas e  $30^{\circ}\text{C}$  (■);  $50^{\circ}\text{C}$  (▲) e  $70^{\circ}\text{C}$  (●). 119

Tabela 35 - Constante de equilíbrio de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,1g de argila; volume de 25mL; temperaturas de 30, 50 e  $70^{\circ}\text{C}$ . 122

Tabela 36 - Parâmetros termodinâmicos para a troca Catiônica dos compostos iônicos cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). 135

Tabela 37 - Parâmetros termodinâmicos obtidos pela adsorção dos compostos benzeno e tolueno. 137

## NOMENCLATURA

### Letras latinas

C	Concentração do adsorbato	$\text{mg.L}^{-1}$
$C_0$	Concentração inicial do adsorbato	$\text{mg.L}^{-1}$
$C_e$	Concentração do adsorbato no equilíbrio	$\text{mg.L}^{-1}$
Q	Concentração de adsorbato retido no adsorvente	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_e$	Concentração de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio	$\text{mg.g}^{-1}$
t	Variável temporal	minuto
$q_{\max}$	Concentração de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio	$\text{mg.g}^{-1}$
$r_{AD}$	Termo cinético adsortivo	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$r_D$	Termo cinético dessortivo	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$r_A$	Taxa líquida de adsorção	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$r_M$	Taxa líquida de troca Catiônica	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$k_a$	Constante cinética de adsorção	$\text{L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$k_d$	Constante cinética de dessorção	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
K	Constante de equilíbrio	$\text{L.mg}^{-1}$
V	Volume da solução	L
M	Massa de adsorvente	g
$K_L$	Constante de Langmuir	$\text{min}^{-1}$
$K_F$	Constante de Freundlich	$\text{min}^{-1}$
$\Delta G_{ad}$	Termo de variação da energia livre de Gibbs	$\text{Kj.mol}^{-1}$
$\Delta H$	Termo de variação de entalpia	$\text{Kj.mol}^{-1}$
$\Delta S$	Termo de variação de entropia	$\text{Kj.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Letras gregas

$\theta_A$	Fração de sítios ocupados	Adimensional
------------	---------------------------	--------------

## ABREVIATURAS

BTEX	Compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.
TBA	Tetrabutylamônio
SQA	Sal quaternário de amônio
CCTA50	Cloreto de cetil trimetil amonia
CT	Cátions trocáveis
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difratometria de raios-X
d001	Distância interplanar basal ou espaçamento lamelar
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho.
ICP	Plasma Induzidamente Acoplado
PFR	Reator tubular
BET	Análise superficial de Brunauer, Emmett e Teller
ICP	Plasma Induzidamente Acoplado
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
IPA	Instituto de Pesquisa Agropecuária de Pernambuco
LIMA	Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

## Sumário

1 - INTRODUÇÃO.....	13
1.1 - Visão geral.....	13
1.2 - Objetivos.....	17
1.3 - Estrutura da tese.....	17
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 - Efluentes da Indústria de Petróleo.....	19
2.2 - Adsorção.....	24
2.3 - Adsorventes.....	29
2.3.1 - Argilas Esmectitas.....	31
2.4 - Cinética de Adsorção.....	34
2.5 - Equilíbrio de Adsorção.....	36
2.5.1 - Modelo de Langmuir.....	36
2.5.2 - Modelo de Freundlich .....	37
2.6 - Processo de Troca Iônica.....	38
2.6.1 - Equilíbrio de Troca Iônica.....	39
2.7 - Termodinâmica de adsorção.....	43
3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
3.1 - Equipamentos e Materiais.....	45
3.1.1 - Materiais.....	45
3.1.2 - Equipamentos.....	46
3.2 - Procedimento Experimental.....	47

3.2.1 - Produção do Adsorvente.....	48
3.2.1.1 - Preparação do adsorvente.....	49
3.2.1.2 - Procedimento de síntese da argila sódica.....	49
3.2.1.3 - Procedimento de síntese da argila organofílica .....	51
3.2.2 - Caracterizações das argilas.....	52
3.2.2.1 - Capacidade de troca catiônica.....	52
3.2.2.2 - Difração de Raios-x.....	53
3.2.2.3 - Área superficial específica (BET).....	53
3.2.3 - Preparação da fase líquida.....	53
3.2.3.1 - Caracterização da Fase Líquida.....	54
3.2.4 - Ensaios preliminares.....	54
3.2.5 - Planejamento Fatorial.....	55
3.2.5.1 - Análise dos parâmetros.....	55
3.2.6 - Adsorção em batelada.....	58
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 - Caracterizações dos adsorventes.....	61
4.1.1 - Capacidade de troca catiônica.....	61
4.1.2 - Difração de raio-x.....	62
4.1.3 - Área superficial.....	64
4.2 - Efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente.....	69
4.2.1 - Efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente na remoção dos íons metálicos .....	69
4.2.2 - Efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente na remoção dos compostos benzeno e tolueno.....	73

4.3 - Planejamento fatorial experimental.....	78
4.4 - Cinéticas de troca catiônica e de adsorção.....	98
4.4.1 - Cinética de troca Catiônica dos íons metálicos em sistemas monocomponente ....	98
4.4.2 - Cinética de adsorção dos aromáticos em sistemas monocomponente .....	104
4.5 - Equilíbrio de troca catiônica dos íons metálicos em sistemas monocomponente.....	109
4.5.1 - Isotermas de troca dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ em sistema monocomponente .....	109
4.5.2 - Isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistema monocomponente.....	115
4.5.3 - Equilíbrio de troca catiônica bicomponente .....	119
4.5.3.1 - Isotermas de troca dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ em sistema bicomponente.....	119
4.5.3.2 - Comparação das trocas catiônicas monocomponente e das misturas bicomponente.....	123
4.5.3.3 - Isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistema bicomponente.....	126
4.5.3.4 - Comparação do equilíbrio de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistemas monocomponente e bicomponente.....	131
4.6 - Análise Termodinâmica.....	134
4.6.1 - Avaliação termodinâmica da remoção dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ .....	134
4.6.2 - Avaliação termodinâmica para a adsorção do benzeno e tolueno.....	136
5 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	138
5.1 – Conclusões.....	138
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	140
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
APÊNDICES.....	151

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Visão Geral

O petróleo é uma substância oleosa, menos densa que a água, constituída por uma infinidade de compostos de carbono, tendo um percentual de 50% a 98% de hidrocarbonetos e os outros são compostos orgânicos que contêm oxigênio, hidrogênio, nitrogênio ou enxofre, além de pequenas frações de metais pesados. Sua cor normalmente é negra, mas pode variar desde um aproximadamente incolor, até ambarinos, vermelhos, marrons e verdes (CARVALHO *et al.*, 2002).

Os derivados de petróleo são largamente empregados na geração de energia em todo o mundo. Além de ser usado como combustível, o petróleo é muito importante por apresentar em sua composição um número muito amplo de elementos químicos, o que permite que este seja empregado como matéria-prima nas diversas áreas industriais, como por exemplo, na produção de lubrificantes, fertilizantes, polímeros e até mesmo nas indústrias farmacêuticas. Todavia, estas indústrias são responsáveis por uma grande geração de resíduos (LUZ, 2009).

Na indústria do petróleo identificam-se inúmeras possibilidades de contaminação ao meio ambiente, originado nas várias etapas de produção. Esta contaminação ocorre desde atividades de prospecção, exploração, transporte até o processamento do petróleo. O impacto da poluição causada por derivados de petróleo é muito elevado por se tratar de um setor industrial que emprega um grande volume de água em seus processos, gerando uma quantidade muito elevada de efluentes. Os resíduos líquidos gerados nas refinarias possuem diferentes composições químicas que inclui óleos e graxas, fenóis, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, amônia, sólidos suspensos, cianetos, sulfitos, compostos nitrogenados e metais pesados, tais como ferro, níquel, cromo, cobre, molibdênio, chumbo, selênio, vanádio e zinco (WAKE, 2004). Parte da composição do petróleo são substâncias orgânicas ou metais pesados que apresentam um grau poluidor elevado e alta toxicidade. Quando estes compostos estão presentes no efluente, ainda que em concentrações baixas, podem tornar a água imprópria para descarte em cursos de água receptores ou impedir a reutilização ou recirculação desta água no processo.

Quando os efluentes gerados na indústria de petróleo apresentam níveis poluidores superiores aos exigidos pelas normas e legislação, é necessário que os mesmos sejam tratados. Todavia a elevada complexidade e recalcitrância destes compostos tornam os processos de tratamento complicados e de elevado custos. Dentre os poluentes orgânicos, normalmente encontram-se os hidrocarbonetos monoaromáticos, principalmente, benzeno e tolueno, que são altamente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Os compostos benzeno e tolueno por apresentarem uma solubilidade parcial em água apresentam um potencial de contaminação muito alto. Já nos compostos metálicos têm-se a presença dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) que quando lançados em um corpo receptor podem se acumular. Eles são extremamente tóxicos e podem inviabilizar a exploração de aquíferos. Os metais pesados pertencem a uma classe de compostos de grande capacidade poluidora, pois, ao serem lançados em um corpo receptor podem precipitar e se acumular nos sedimentos e, posteriormente, serem conduzidos pela cadeia alimentar a vários seres vivos.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos são uma classe de poluentes orgânicos bastante prejudiciais ao meio ambiente, em especial o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, conhecidos como BTEX. De acordo com Lourenço (2005) os compostos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações e se lançados em corpos d'água receptores podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados. O benzeno é reconhecido como o mais tóxico de todos os compostos do BTEX. Trata-se de uma substância cancerígena mesmo em baixas concentrações, se exposto em períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até a morte de uma pessoa (LOURENÇO, 2005).

Os efluentes gerados nas indústrias petroquímicas apresentam as mais diversas composições químicas que variam com a complexidade dos processos existentes e do tipo de petróleo processado. Segundo Cavalcanti (2008), as condições ambientais e a localização das indústrias também influenciam na natureza e na quantidade de emissões, bem como no impacto ao meio ambiente. Estes efluentes são produzidos principalmente pelos processos físicos de separação, tais como destilação atmosférica, destilação a vácuo, desparafinização, desasfaltação, desoleificação e também pelos processos que envolvem conversões químicas, reforma catalítica, craqueamento, dentre outros.

Além dos efluentes produzidos diretamente na produção e no processamento do petróleo, as indústrias petroquímicas são grandes consumidoras de água que são empregadas em vários processos, como na refrigeração de equipamentos, produção de vapor nas caldeiras, proteção e combate a incêndio, entre outras aplicações.

Tanto os compostos orgânicos quanto os metais pesados contribuem para a poluição dos corpos d'água. A poluição da água é a alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências, sejam elas naturais ou provocadas pelo homem. As intervenções podem produzir alteração das características químicas e físicas. O conceito de poluição da água tem-se tornado cada vez mais amplo em função de maiores exigências com relação à conservação e ao uso racional dos recursos hídricos (BRAGA *et al.*; 2005).

No Brasil não há uma legislação específica para o controle da poluição de efluentes gerados nas indústrias petroquímicas. Mas perante o surgimento desta problemática o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 357/2005, estabeleceu parâmetros orgânicos e inorgânicos como padrões exigidos para o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora. Com o aumento dos níveis de exigência por parte dos órgãos reguladores, o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de efluentes é indispensável, afim de que seja possível estabelecer o desenvolvimento combinado com a preservação dos recursos naturais e aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública (RODRIGUES *et al.*, 2004).

Diante de uma política ambiental cada vez mais rigorosa, as resoluções têm contribuído de forma significativa para a redução dos impactos ambientais provocados pelo descarte inadequado de efluentes poluídos. Diante disso, as indústrias buscam, cada vez mais, ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos que visam uma menor geração de resíduo e uma maior remoção de elementos tóxicos dos efluentes.

Nos últimos anos os pesquisadores de várias áreas da tecnologia vêm buscando desenvolver novas técnicas e metodologias de separação de substâncias e purificação dos efluentes industriais. Vários processos e técnicas de separação e remoção de compostos orgânicos e de metais pesado já foram apresentadas. Técnicas que proporcionam bons resultados de remoção, porém, que estão comumente associadas a

processos bastante onerosos. Em contrapartida, tem-se estudado as características adsorptivas das argilas esmectíticas tratadas quimicamente e transformadas em adsorventes capazes de remover compostos orgânicos e íons metálicos.

A utilização das argilas esmectíticas para produção das argilas sódicas e organofílicas pode trazer uma série de benefícios à sociedade, como por exemplo: a utilização de um resíduo industrial como matéria-prima para a produção de um adsorvente, agregando-o valor; na geração de emprego e melhoria da qualidade de vida dos trabalhadores locais, pois os mesmos produzirão um produto com valor agregado e conseqüentemente aumentarão sua renda.

O Nordeste do Brasil, em especial à região exploradora da gipsita, local conhecido como Polo Gesseiro do Araripe, no Estado de Pernambuco, é uma região que apresenta grande quantidade de argilas esmectíticas, que são rejeitadas como resíduo da exploração da gipsita. A utilização da argila esmectítica como adsorvente, especificamente na remoção por adsorção de compostos orgânicos benzeno e tolueno e dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  pode gerar resultados satisfatórios.

Para o tratamento de efluentes contaminados por hidrocarbonetos e íons metálicos são estudados vários métodos. Para isso são empregados processos biológicos e físico-químicos desenvolvidos a fim de remover compostos orgânicos ou íons metálicos em efluentes industriais. A utilização de argilas como adsorventes destes poluentes tem sido estudada e bons resultados vêm sendo encontrados. Segundo Baraúna (1991) essas argilas são naturalmente policatiônicas, com predomínio dos cátions magnésio e cálcio, podendo, após troca por íons de sódio, desenvolver capacidade adsorptiva alta em comparação com outros materiais.

A aplicação de argilas como material adsorvente é uma excelente alternativa aos adsorventes convencionais utilizados no tratamento de efluentes por se tratar de um material abundante, possuir custo de produção baixo em relação a outros adsorventes, apresentar uma grande área superficial e elevadas taxas de transferência de massa e pode ser regenerado periodicamente (QU *et al.*, 2009).

No Brasil, as argilas esmectitas podem ser encontradas em regiões dos municípios de Campina Grande-PB, Cubati-PB e nas bacias sedimentares do Araripe-PE e do Jatobá-PE, mais especificamente nas regiões dos municípios de Araripina,

Trindade, Ouricuri, Ipubi, Buíque, Moxotó, Jatobá e Arcoverde no Estado de Pernambuco.

## **1.2 - Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar a utilização de argilas esmectitas *in natura* e modificadas como adsorventes no processo de remoção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno e dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  como um processo de pós-tratamento para efluentes da indústria petroquímica.

Os objetivos específicos desta pesquisa foram avaliar as características da argila esmectita *in natura* e modificada e suas capacidades de remoção para os poluentes orgânicos e os íons metálicos; as variáveis que influenciam no processo de remoção dos poluentes pela argila; a evolução cinética da remoção dos poluentes em processo em batelada; as isotermas de equilíbrio envolvendo sistemas monocomponente e multicomponentes e a termodinâmica de adsorção e troca catiônica.

## **1.3 - Estrutura da Tese**

Esta tese está organizada em seis capítulos: Introdução, Revisão Bibliográfica, Metodologia, Resultados e Discussão, Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros.

Na Introdução foram comentados brevemente os problemas provocados pelo uso excessivo do petróleo e de seus componentes, os riscos provocados pela contaminação por seus derivados e a necessidade do desenvolvimento de processos alternativos para descontaminação dos efluentes gerados nas indústrias petroquímicas.

Na Revisão Bibliográfica buscou-se apresentar os aspectos fundamentais utilizados neste trabalho como a poluição dos recursos hídricos por poluentes oriundos das indústrias petroquímicas, processo de adsorção, uso de argilas como adsorventes, cinética e equilíbrio de adsorção e de troca catiônica e a análise termodinâmica desses processos.

No capítulo referente à Materiais e Métodos foram descritos os materiais e equipamentos utilizados assim como as metodologias utilizadas no desenvolvimento

desta pesquisa. Foram abordadas as análises de caracterização dos adsorventes, elaboração de planejamento fatorial de experimentos e realização de processos em batelada para remoção dos poluentes estudados.

No quarto capítulo, Resultados e Discussão, encontram-se descritos os resultados obtidos e as discussões referentes aos mesmos.

No último capítulo, Conclusões e Perspectivas, estão reunidas as principais conclusões que puderam ser extraídas dos resultados experimentais buscando avaliar a possibilidade da aplicação da argila esmectita para adsorção dos quatro poluentes estudados neste trabalho e são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de novos estudos visando à obtenção de dados experimentais que complementem e que podem corroborar os resultados obtidos neste trabalho.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Efluentes da Indústria de Petróleo

O petróleo e seus derivados são largamente utilizados na geração de energia e como matéria prima em diversas indústrias para obtenção de vários produtos químicos. Desde a extração do petróleo até o seu processamento, um elevado volume de água é utilizado gerando, dessa forma, grande quantidade de efluentes líquidos (LUZ, 2012). Esses efluentes podem conter diversos contaminantes, orgânicos e inorgânicos, considerados extremamente tóxicos ao meio ambiente e aos seres vivos. Os contaminantes encontrados nos efluentes de refinarias de petróleo variam em função da origem do petróleo e das condições de produção. Os hidrocarbonetos aromáticos são poluentes mais frequentemente encontrados nesses efluentes.

A grande preocupação em se controlar a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos em efluentes se deve aos efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos destes compostos (WAGENER *et al.*, 2006). Dentre os hidrocarbonetos aromáticos que podem ser encontrados nos efluentes das indústrias de petróleo encontram-se o benzeno e o tolueno que em conjunto com o xileno, formam os conhecidos BTX. Esses compostos apresentam toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações e podem atuar como depressores do sistema nervoso central (MELLO *et al.*, 2010). Apesar de possuírem baixa solubilidade em água, o benzeno e o tolueno apresentam solubilidade superior ao do xileno (VIVAS, 2013) podendo, desta forma, entre os compostos aromáticos, contaminarem mais facilmente os recursos hídricos atingidos pelos efluentes petroquímicos que os contenham. A Tabela 01 apresenta a densidade e a solubilidade em água dos compostos orgânicos benzeno e tolueno a 20°C.

Tabela 01 – Densidade e solubilidade em água do benzeno e do tolueno (BAIRD e CANN, 2011).

Composto químico	Densidade (g.L <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água (g.L <sup>-1</sup> )
Benzeno	0,88	1,80
Tolueno	0,87	0,54

Segundo Vivas (2013), estes compostos apresentam grande potencial de migração, especificamente o benzeno, para as águas subterrâneas. Pois por apresentar uma solubilidade em água pode ser arrastado para as camadas mais profundas do solo.

O benzeno é um hidrocarboneto aromático que possui massa molar de  $78,11\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e pode ser representado pela fórmula  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Um dos componentes do petróleo, o benzeno apresenta baixo ponto de ebulição ( $80,1^\circ\text{C}$ ) e pressão de vapor de  $74,6\text{ mmHg}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Em condições ambientais é um líquido incolor e inflamável (LENGA, 1988).

A inalação de altas concentrações de benzeno em um curto tempo pode causar sonolência, enjoo, aceleração do ritmo cardíaco, cefaleia, tremor, confusão mental e inconsciência. A exposição por longo prazo pode resultar em depressão da medula óssea (CETESB, 2012).

O tolueno é um hidrocarboneto aromático que apresenta massa molar de  $92,14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e pode ser representado pela fórmula  $\text{C}_7\text{H}_8$ . Assim como o benzeno, é um líquido incolor e inflamável e faz parte da composição do petróleo. O tolueno possui uma pressão de vapor de  $24\text{ mmHg}$  a  $20^\circ\text{C}$  (LENGA, 1988).

Estudos realizados indicam que vapores de tolueno são facilmente absorvidos pelas vias respiratórias. Para o tolueno líquido sabe-se que é facilmente absorvido pela pele. Se um ser vivo for contaminado por tolueno este pode ser absorvido pelos tecidos adiposos, medula óssea, rins, fígado, cérebro e sangue. Com relação aos efeitos observados diretamente sobre os seres humanos, a ação primária do tolueno é sobre o sistema nervoso central (RIBEIRO, 2005).

Como pode ser observado, a presença de benzeno e tolueno nos corpos hídricos pode levar a graves problemas à saúde humana. De acordo com a Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre o padrão de qualidade das águas para consumo humano, a quantidade máxima permitida de benzeno em águas é de  $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e de tolueno  $170\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Além dos compostos orgânicos, os efluentes de refinarias de petróleo podem apresentar outras substâncias de elevada toxicidade como os íons metálicos. De acordo

com Souza (2012) a presença de íons metálicos em efluentes originados da indústria de petróleo é um fato de grande preocupação devido a sua absorção na cadeia alimentar.

Diversos íons metálicos podem ser encontrados nas águas efluentes das refinarias de petróleo como, por exemplo, cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) (SANTANA, 2008). Segundo Augusto *et al.* (2014), a preocupação com o nível de íons metálicos é decorrente da capacidade destes materiais de permanecerem retidos no solo, solubilizarem-se na água, possibilidade de atingirem o lençol freático e, principalmente da sua absorção pelas plantas o que faz com estes possam atingir a cadeia alimentar.

De acordo com Silva *et al.* (2015), em sistemas aquáticos os íons metálicos podem se depositar nos sedimentos e atingir concentrações elevadas o suficiente para se tornarem um risco para a vida aquática.

O elemento cobre é essencial para a manutenção da fauna e flora, pois ele faz parte da síntese de proteínas e da hemoglobina. De acordo com a *World Health Organization* (WHO, 1998) a exposição a doses elevadas de cobre pode acarretar graves efeitos à saúde, como por exemplo, taquicardia e problemas respiratórios. Já a deficiência pode ocasionar anemia aguda, neutropenia ou anormalidades ósseas.

Alguns metais pesados como o chumbo não são particularmente tóxicos em sua forma elementar, no entanto são perigosos na forma de seus cátions. O íon do chumbo é a espécie  $Pb^{+2}$ . Este íon se depositado nos ossos, por exemplo, pode substituir o cálcio uma vez que o  $Pb^{+2}$  e  $Ca^{+2}$  apresentam tamanhos similares (BAIRD e CANN, 2011).

Segundo Baird e Cann (2011), em altos níveis o  $Pb^{+2}$  é considerado um veneno metabólico podendo permanecer nos ossos humanos por décadas causando sua deterioração quando em excesso. Em crianças, o chumbo pode interferir no desenvolvimento normal do cérebro.

Augusto *et al.* (2014) citam que as plantas podem absorver o  $Pb^{+2}$  devido à sua semelhança com os metais de transição essenciais. As altas concentrações de  $Pb^{+2}$  interferem na divisão celular e a toxicidade deste metal causa redução no crescimento da planta, pois ocorre diminuição do processo respiratório causado pela redução na assimilação de  $CO_2$ . Além disso, a toxicidade do metal chumbo nas plantas pode

provocar a interrupção do metabolismo do  $\text{Ca}^+$  e a inativação enzimática (AUGUSTO *et al.*, 2014).

A Resolução 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece os padrões de qualidade dos corpos de água. Segundo esta resolução, as águas doces de classe 1, ou seja, aquelas destinadas ao uso humano após tratamento simplificado, devem conter no máximo  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  de benzeno,  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  de tolueno,  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de chumbo total e  $9 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cobre dissolvido.

A Resolução Conama 430, de 13 de maio de 2011, que complementa a resolução 357/2005, estabelece para os lançamentos de efluentes limites máximo de  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$  de benzeno,  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$  de tolueno,  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de chumbo total e  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre dissolvido.

Os riscos de contaminação ambiental e à saúde humana, provocados por compostos orgânicos voláteis, em particular os hidrocarbonetos aromáticos, têm impulsionado muitas pesquisas que visam eliminar estes compostos ou remediar seus efeitos. Vários autores desenvolveram trabalhos visando à remoção destes compostos de águas contaminadas.

Mello *et al.* (2010) estudaram e simularam a remoção de compostos BTEX presentes em efluentes de refinaria através de um processo de biodegradação utilizando um reator de leito fixo contendo um biofilme constituído por microrganismos e produtos extracelulares aderidos a um suporte sólido.

Naves *et al.* (2014) avaliaram o tratamento de águas contaminadas com BTX através de processos de foto-Fenton utilizando um reator tubular (PFR). Os autores conseguiram uma remoção da carga orgânica com eficiência em torno de 80% utilizando tratamento em bateladas.

Vignola (2011) estudou a remoção dos compostos BTX através do processo de adsorção, utilizando como adsorventes carvão ativado, resina polimérica e argila modificada fornecida comercialmente (argila bentonita Claytone-40). Em seu trabalho, Vignola (2011) obteve remoção superior a 83% dos compostos BTX para todos os adsorventes estudados exceto para o benzeno sobre a argila modificada.

Luz (2012) aplicou uma coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos. Neste trabalho, o carvão ativado foi utilizado como adsorvente para os compostos BTX. Antes das adsorções na coluna de leito fixo, foi avaliada a cinética de adsorção de cada componente em um reator de batelada para determinação do tempo de equilíbrio e das isotermas de adsorção. O adsorvente utilizado pela autora, carvão de casca de coco ativado termicamente, mostrou-se eficiente na adsorção dos compostos BTX através de coluna de leito fixo, podendo ser utilizado por diversos ciclos.

Em seu trabalho, Santos (2013) realizou a síntese e a caracterização de materiais híbridos (*porus clay heterostructure* e organoargilas) para adsorção de compostos BTX.

Cunha *et al* (2014) estudaram a obtenção e aplicação de argilas modificadas na capacidade de adsorção para remoção de gasolinas comerciais. Eles observaram que as argilas organofílicas adsorveram a gasolina mais eficientemente do que em sua forma natural.

Vivas (2013) estudou a interação dos compostos orgânicos benzeno, tolueno e xileno, com sistemas constituídos por argila, argila ácida, fibra de cana-de-açúcar e celulose, com o propósito de avaliar a efetividade na remoção dos BTX. Neste trabalho, sob as técnicas e condições experimentais utilizadas, os melhores adsorventes foram a bentonita e a celulose e os melhores adsorbatos foram tolueno seguido do benzeno.

A remoção de íons metálicos de efluentes líquidos também tem sido estudada na literatura. Araújo *et al.* (2013) avaliaram a remoção por troca catiônica de níquel e zinco em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente argila bentonita calcinada a 500 °C. A argila Bofe calcinada empregada pelos autores nas condições estudadas apresentou capacidade adequada de adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em solução aquosa em leito fixo.

Santana (2008) investigou a remoção de alguns íons metálicos de efluentes da indústria de petróleo utilizando óleos vegetais como extratantes. Já Souza (2012) estudou a remoção de cromo de efluentes sintéticos da indústria petroquímica por diferentes processos de tratamento (processo de adsorção, biossorção e extração líquido-líquido em sistemas emulsionados).

Como pode ser observado, muitos processos e técnicas analíticas foram avaliados com a finalidade de remover hidrocarbonetos aromáticos e íons metais

pesados presentes em efluentes de refinarias. Dentre as técnicas que podem ser empregadas, destaca-se, para o caso de contaminantes em baixa concentração, a adsorção e a troca catiônica. Estas técnicas se evidenciam por se tratar de um processo que apresenta alta eficiência de remoção, disponibilidade de diversos materiais adsorventes com possibilidade de reaproveitamento dos mesmos e menor custo em relação a outras técnicas como os processos oxidativos avançados, a degradação química e a biodegradação, entre outros (MAGDALENA *et al* 2008; KARAOGLU, 2010).

## 2.2 - Adsorção

A adsorção pode ser definida como o fenômeno de transferência de massa que ocorre em uma superfície, no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida (RUTHVEN, 1984). Neste processo, o material adsorvido é chamado de adsorbato e o material sobre o qual o soluto é depositado é o adsorvente.

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

Por ser um processo de operação relativamente simples e de menor custo em relação a outros processos já consolidados, o processo adsorativo tem tido grande aplicação nas indústrias (MOUZDAHIR *et al.*, 2010). Em muitos casos, a adsorção está sendo empregada como um tratamento complementar realizado posteriormente aos tratamentos usualmente empregados (pós-tratamento).

As propriedades físicas e químicas do adsorbato, como polaridade, solubilidade, tamanho e massa molecular, e do adsorvente, como tamanho, estrutura do poro e modo que foi preparado, interferem significativamente no processo de adsorção (FERRAZ,

2011). Além do adsorbato e do adsorvente, as condições da solução como pH, concentração de adsorbato e temperatura, entre outros, também têm grande influência no processo de adsorção (FERRAZ, 2011).

Podem ser encontrados dois tipos de processo adsorptivo, a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. Na adsorção física estão envolvidas forças intermoleculares relativamente fracas enquanto que a adsorção química envolve ligações químicas entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Ruthven (1984) cita ainda que a maioria dos processos de separação por adsorção são baseados na adsorção física. As características gerais que distinguem a adsorção física e química estão descritas na Tabela 02.

Tabela 02 – Características da adsorção física e química (RUTHVEN, 1984).

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não é específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Monocamada
Não ocorre a dissociação das moléculas adsorvidas	Pode ocorrer a dissociação das moléculas
Significativa apenas a temperaturas relativamente baixas	Significativa em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons apesar de poder ocorrer a polarização do adsorbato	Transferência de elétrons levando à formação de ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente

Na adsorção a migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (LUZ, 2012). Quanto maior for a superfície do adsorvente, maior será a eficiência da adsorção. Assim, para se alcançar uma elevada capacidade adsorptiva, o adsorvente precisa possuir uma área superficial muito grande (FOGLER, 2012). Em virtude disso, geralmente os adsorventes empregados são sólidos com micropartículas porosas.

A área superficial do adsorvente pode ser determinada através de uma técnica analítica conhecida por BET na qual se monitora a adsorção física de um gás sobre a superfície de um sólido. Esta técnica foi desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, que estenderam a teoria cinética de Langmuir sobre adsorção monomolecular para a formação de um número infinito de camadas adsorventes (adsorção multicamada) (BRUNAUER *et al.*, 1938; ROUQUEROL *et al.*, 1998).

Na análise de BET, isotermas de adsorção são obtidas através da avaliação da adsorção de nitrogênio gasoso a 77K. As isotermas são construídas através da relação entre a quantidade de gás adsorvida e a pressão relativa do gás  $p/p_0$  na qual  $p$  é a pressão medida no estado de equilíbrio e  $p_0$  é a pressão inicial do sistema (MELLO *et al.*, 2013).

A Figura 01 apresenta as isotermas de adsorção física da classificação IUPAC.

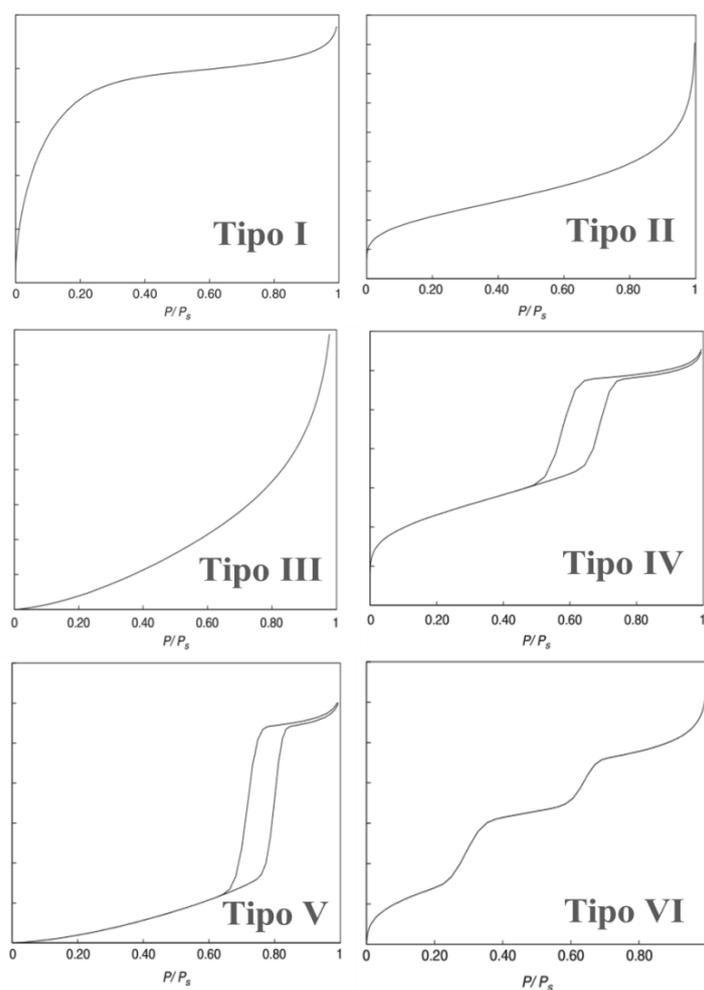


Figura 01 – Tipos de isotermas de adsorção física segundo a IUPAC (Adaptado de Condon, 2006).

Através da análise da isoterma obtida é possível inferir sobre as características dos poros que constituem o material adsorvente. A isoterma do Tipo I é característica da adsorção física em materiais que apresentam poros extremamente finos, isto é, microporos (CONDON, 2006). As isotermas do Tipo II e III são características de materiais não porosos ou que possuem macroporos. No caso da isoterma Tipo II, os materiais macroporosos apresentam alta energia de adsorção enquanto na Tipo III são apresentadas baixas energias de adsorção. As isotermas dos Tipos IV e V são características de materiais que possuem mesoporos. A isoterma de Tipo IV é típica de materiais mesoporosos que têm baixa energia de adsorção e a do Tipo V de materiais mesoporosos com alta energia de adsorção. Por fim, a isoterma do Tipo VI pode ser atribuída a várias possibilidades como o adsorbato ser como um sólido, formando uma camada estruturada ou o adsorvente possuir diferentes tamanhos de poros, entre outras (CONDON, 2006). De um modo geral, a isoterma do Tipo VI representa a adsorção multicamadas por passos sobre uma superfície não porosa uniforme (SING *et al.*, 1985).

As isotermas do Tipo IV e V podem frequentemente apresentar histereses atribuídas a mesoporosidade (CONDON, 2006). Essas histereses ocorrem uma vez que os processos de condensação (formação de multicamadas) e evaporação capilar não são necessariamente reversíveis (SCHMITT, 2009). A Figura 02 apresenta as curvas de histerese de acordo com a classificação IUPAC.

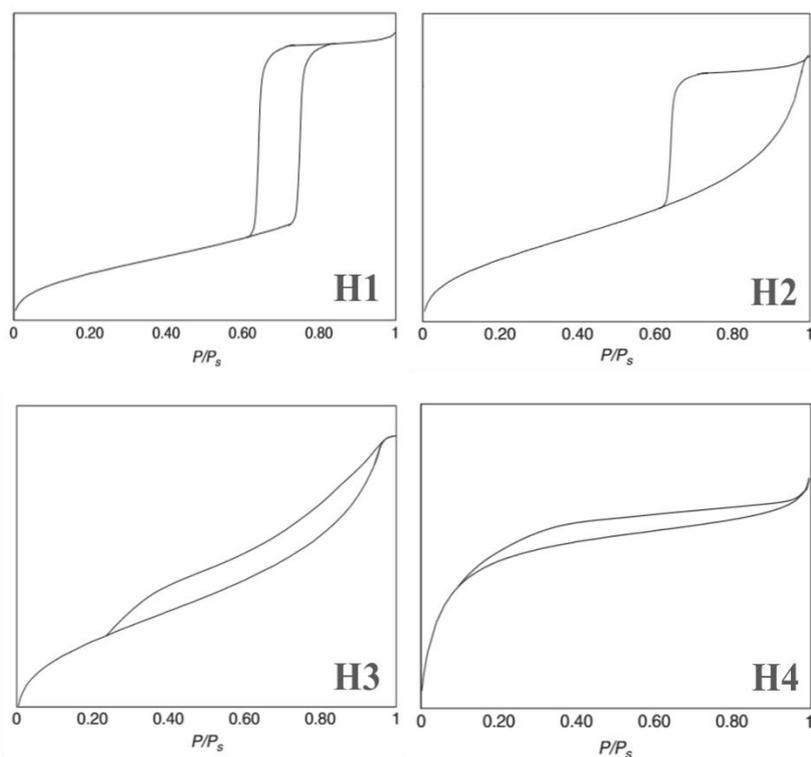


Figura 02 – Classificação IUPAC para as curvas de histerese  
(Adaptado de Condon, 2006).

A histerese do Tipo H1 é frequentemente associada a materiais porosos que são formados por aglomerados de estrutura regular com distribuição estreita de tamanho de poros (SCHMITT, 2009). As curvas de histerese do Tipo H2 são difíceis de interpretar, nestes casos além do efeito poro-garganta, a interconectividade da rede porosa tem grande influência. Muitos adsorventes porosos tendem a apresentar laços do Tipo H2, no entanto o formato e o tamanho de poros nesses sistemas não são bem definidos (SCHMITT, 2009; SING *et al.*, 1985). As curvas de histerese do Tipo H3 e H4 são observadas em sistemas com agregados de partículas lamelares que dão origem a poros do tipo fenda sendo no caso das curvas do Tipo H4 observados poros finos, presentes em sólidos microporosos. De um modo geral, laços de histerese do Tipo H1 são mais comuns em sólidos mesoporosos de formatos mais regulares (SCHMITT, 2009).

### 2.3 Adsorventes

A escolha do adsorvente é fundamental para que o objetivo da adsorção seja alcançado. A busca por um adsorvente adequado é a primeira etapa no desenvolvimento de processos de separação por adsorção (RUTHVEN, 1984). As características do adsorvente devem estar, por exemplo, de acordo com os adsorbatos que se pretende remover da fase fluida. De acordo com Capudi (2010) um bom material adsorvente deve apresentar seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e baixo custo, além da possibilidade de sua regeneração.

A literatura reúne diversos trabalhos que avaliaram a aplicação de diferentes tipos de adsorventes para a remoção de compostos orgânicos e íons metálicos.

Santos *et al.* (2014) estudaram a adsorção de fenol e benzeno em montmorilonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (um sal quaternário de amônio).

Ferraz (2011) avaliou a remoção de fenóis de efluente de refinaria de petróleo por adsorção, utilizando para isto carvão ativado granular como adsorvente.

Barbosa *et al.* (2014) também avaliaram a remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado que os autores produziram a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*) utilizando o método de ativação química com cloreto de zinco.

Carvalho *et al.* (2012) estudaram a remoção de compostos BTEX e fenol de soluções aquosas utilizando argila esmectita tratada com sal quaternário de amônio para obtenção de argilas com caráter organofílico.

Vignola (2011) estudou a remoção de compostos BTX de efluentes petroquímicos sintéticos utilizando como adsorventes carvão ativado (carvão granulado “Carbono 119”, de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco), resina polimérica (macronet® MN-202 com estrutura polimérica baseada em poliestireno com macroporos de divinilbenzeno, sem grupos funcionais) e argila bentonita modificada (Claytone-40).

Vivas (2014) realizou a caracterização de argila bentonita e biomassa da cana-de-açúcar e avaliou sua utilização como adsorventes na remoção de BTX.

Vieira *et al.* (2013) estudaram a adsorção de íons cobre e chumbo de efluentes aquosos utilizando cinza de casca de arroz como adsorvente (*rice husk ash*).

Ferreira *et al.* (2012) estudaram a bioadsorção de chumbo e níquel pelas fibras do *Cocos nucifera L.* para utilização no tratamento de efluentes industriais e domésticos contaminados com estes compostos. Souza (2012) em seu trabalho estudou a remoção de íons metálicos em efluentes petroquímicos utilizando a adsorção, a bioadsorção e sistemas emulsionados. No caso particular da adsorção e da bioadsorção, Souza (2012) avaliou a remoção de  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+4}$  através do uso de carvão ativado (adsorção) e alga marinha *Sargassum cymosum* (bioadsorção).

Matos *et al.* (2009) também avaliaram a bioadsorção de metais pesados pelo uso de algas. Em seu trabalho os autores estudaram a troca iônica dos íons metálicos  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  utilizando uma coluna de vidro recheada com algas do tipo Arribadas.

Cardoso e Lemos (2014) avaliaram a adsorção simultânea do  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em argilas da formação Solimões.

A remoção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  de soluções aquosas foi estudada por Bhattacharyya e Gupta (2006) utilizando como adsorventes as argilas caulinita e montmorilonita e suas modificações por meio de tratamentos químicos com ZrO e TBA (tetrabutylamônio).

Neto *et al.* (2014) realizaram calcinação, ativação ácida e tratamento com sódio em argilas bentonitas tipo Bofe e avaliaram a capacidade destas argilas modificadas na adsorção de níquel e cobre.

Como pode ser observado, muitos materiais podem ser empregados no processo de adsorção. Os adsorventes que têm sido largamente utilizados incluem a sílica gel, o carvão ativado, a alumina, as zeólitas e diversas argilas (FOUST *et al.*, 2012).

Dentre os materiais que podem ser utilizados como adsorventes, as argilas têm recebido bastante atenção nos últimos anos. Isto porque se trata de um material natural que possui boa capacidade adsorptiva. Além de empregadas em sua forma *in natura*, as argilas podem ser modificadas através de tratamentos químicos ou físicos que possibilitam a melhora de sua eficiência adsorptiva para compostos de interesse.

### 2.3.1 - Argilas Esmectitas

As argilas são minerais que constituem uma extensa classe de materiais naturais que apresentam em sua estrutura uma formação lamelar. Os materiais argilosos, dentre eles as esmectitas, têm sido estudados na tentativa de remoção de poluentes de efluentes industriais (VIMONSE *et al.*, 2009). Estes materiais possuem uma estabilidade química elevada e propriedades superficiais e estruturais que os proporcionam uma elevada capacidade adsorptiva. Ferreira *et al.* (2004) destacam que devido as propriedades químicas e físicas das argilas, as mesmas podem ser tratadas e empregadas em processos de tratamento de efluentes industriais.

As argilas são minerais que apresentam características físico-químicas peculiares. São formadas por pequenos cristais, quase sempre na forma de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar conglomerados. Essas plaquetas são constituídas de aluminossilicatos organizados, compostos pelos elementos silício, alumínio e oxigênio, além de outros em menores proporções, como o magnésio e ferro. Quando em suspensão, em água, permite a separação de suas camadas lamelares e a intercalação de íons e moléculas. O entendimento das propriedades dos sistemas organizados, tais como: a formação de sistemas micelares, a presença de polieletrólitos interagindo com as argilas, e a formação de sistemas vesiculares, leva ao interesse pelo estudo de sistemas estruturados constituídos pelas argilas (PASTRE *et al.*, 2003).

Os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A estrutura cristalina para argila esmectita 2:1 é ilustrada na Figura 03.

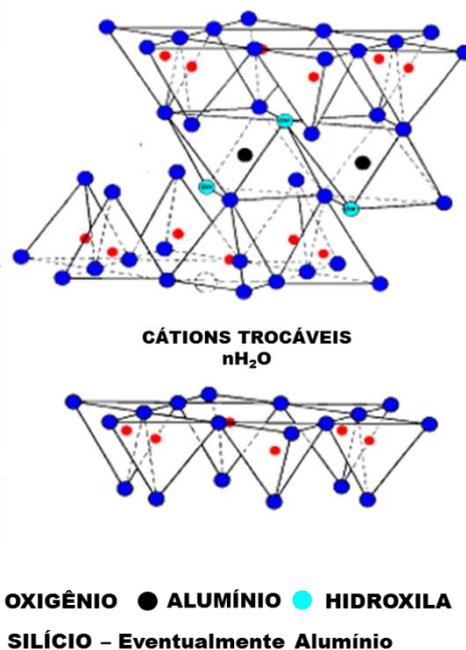


Figura 03 – Estrutura cristalina de uma argila esmectita (Adaptado de Carvalho, 2011).

As substituições de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  das folhas tetraédricas por átomos de  $\text{Al}^{3+}$ , ou de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  nas folhas octaédrica, são chamadas substituições isomórficas, e não causam distorção na estrutura das lamelas, uma vez que todos esses átomos possuem tamanhos similares (NEUMANN *et al.*, 2000). Em contrapartida, estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades importante das argilas (NEUMANN *et al.*, 2000).

Segundo Neumann *et al.* (2000), o excesso de carga negativa na superfície da argila é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, onde a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC). Esta propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica. As CTC das argilas do tipo montmorilonitas e hectoritas estão entre 40 meq/100g e 150 meq/100g de argila (NEUMANN *et al.*, 2000). A estrutura cristalina enfatizando os cátions trocáveis está ilustrada na Figura 04.

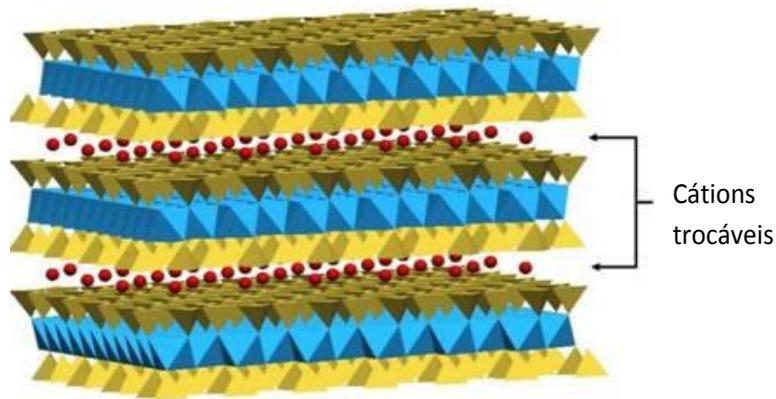


Figura 04 - Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias (CARASTAN, 2007).

Por possuir uma área superficial relativamente grande as argilas podem ser empregadas em processos de adsorção de substâncias inorgânicas que se encontrem em um determinado efluente. No entanto, como sua capacidade adsortiva para compostos orgânicos é baixa devido à característica hidrofílica deste mineral, não devem ser empregadas *in natura* para estes compostos. Contudo, as argilas podem ser tratadas com reagentes químicos orgânicos, substituindo os cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original pelos cátions orgânicos, transformando suas características hidrofílicas em hidrofóbicas (CAVALCANTI *et al.*, 2010).

Com a substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos através da troca catiônica as superfícies das argilas hidrofílicas são convertidas em hidrofóbicas, resultando em argilas organofílicas que são solventes efetivos de compostos orgânicos não iônicos, podendo encontrar seu potencial em uma variedade de aplicações ambientais e tecnológicas. Após este tratamento as argilas quimicamente modificadas podem, por exemplo, ser usadas como adsorventes em sistemas de pós-tratamento de efluentes de refinarias de petróleo ou em vazamentos em tanques de armazenamentos, prevenindo a contaminação de águas subterrâneas (CAVALCANTI *et al.*, 2010).

Nas interações entre argilas organofílicas e compostos orgânicos, duas características são relevantes: as distâncias interlamelares e a hidrofobicidade das argilas organicamente modificadas.

As argilas modificadas são normalmente preparadas usando um cátion amônio quaternário de fórmula geral:  $[(CH_3)_3NR]^+$  ou  $[(CH_3)_2 NRR']^+$  onde R e R' são

hidrocarbonetos. As propriedades e capacidades adsorptivas das argilas dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R'. Quando o tamanho R e R' são pequenos, como por exemplo: CH<sub>3</sub> e fenil, tais argilas são classificadas como argilas adsorventes organofílicas (BODOCSI *et al.*, 1997). Barbosa *et al.* (2006) avaliaram o efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. Eles aplicaram os sais brometo de cetil trimetil amônio; cloreto de alquil dimetil benzil amônio; cloreto de estearil dimetil amônio e cloreto de cetil trimetil amônio.

O potencial das argilas organicamente modificadas como adsorventes efetivos para contaminantes orgânicos, na prevenção e na redução da poluição tem impulsionado os estudos sobre suas propriedades adsorptivas. A adsorção de compostos orgânicos por argilas organofílicas ocorre por vários mecanismos, tais como reações iônicas e complexação (VIEIRA *et al.*, 2004). Além desses mecanismos Vivas (2013) cita ainda que as espécies químicas podem interagir com as argilas por processos de troca iônica ou fisissorção, sendo ambos os processos reversíveis.

As características das argilas minerais permitem a troca iônica de cátions inorgânicos e metálicos dos resíduos líquidos. Não obstante, outros estudos indicam que muitos compostos orgânicos polares tais como álcoois, aminas e cetonas foram adsorvidas na superfície externa de argilas, nos espaços interlamelares e, provavelmente, nas bordas das partículas da argila por atrações eletrostáticas e por processos adsorptivos (TEXEIRA-NETO, 2009). Apesar deste comportamento, as argilas *in natura* têm mais tendência de atrair os cátions inorgânicos que os compostos orgânicos presentes em resíduos líquidos. Provavelmente, por apresentar um tamanho molecular, geralmente maior, os compostos orgânicos sofrem maior dificuldade durante a difusão, que os grupamentos inorgânicos. E também, a natureza hidrofílica das argilas permitindo que as moléculas de água, altamente polares, cubram as superfícies da argila e reduzam a atração da espécie orgânica.

## **2.4 - Cinética de Adsorção**

Após o contato fluido-sólido quando se inicia a adsorção do adsorbato sobre o adsorvente até que se estabeleça o equilíbrio ocorre uma evolução cinética. Moléculas

do adsorbato se transferem da fase fluida reduzindo seus teores nesta, provocando acréscimo na superfície do adsorvente.

Langmuir descreveu este comportamento cinético através da Equação 1, aplicada fora do equilíbrio:

$$\frac{dq}{dt} = k_a C \left(1 - \frac{q}{q_m}\right) - k_d \frac{q}{q_m} \quad (1)$$

na qual  $dq$  é a variação da capacidade de troca catiônica do metal na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $dt$  é a variação de tempo (min),  $C$  é a concentração residual do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de troca da argila ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q$  é a concentração do adsorbato na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $k_a$  e  $k_d$  são as constantes cinéticas das reações direta e inversa, respectivamente.

O sistema dinâmico de leito fixo é constituído pela fase sólida estacionária e fluida móvel. O contato fluido - sólido em um sistema deste constituído de partículas porosas ocorrerá por adsorção do fluido na superfície do sólido. A fase fluida em escoamento estabelece contato com a superfície externa das partículas sólidas do leito, e nessas condições, componentes adsorbatos migram para o interior da estrutura porosa, adsorvendo na superfície do sólido.

Os efeitos devidos aos perfis de velocidade e/ou fenômenos da macromistura são identificados por dispersões radiais e axiais durante o escoamento. A formação de camada externa sobre o sólido, decorrente do fenômeno de escoamento, confere resistência à transferência de massa fluido-sólido. O acesso à superfície interna dos poros se dá primeiro através da camada de fluido externa do sólido, e depois pela rede de poros da estrutura interna das partículas sólidas. As resistências às transferências de massa externa e neste meio se apresentam como difusivas e estão relacionadas às dimensões e geometria da estrutura porosa e vazão de fluxo.

## 2.5 - Equilíbrio de Adsorção

### 2.5.1 - Modelo de Langmuir

Os princípios de Langmuir constituem o caso ideal de adsorção. O sólido adsorvente possui sítios ativos independentes e em monocamada. O modelo admite que a adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas do adsorbato com os sítios vazios distintos. A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas pelos sítios ativos vizinhos (MATOS et al, 2009). A velocidade de adsorção é igual à taxa das moléculas adsorvidas e pode ser descrita pela Equação 2:

$$r = \frac{dq}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \quad (2)$$

na qual,  $k_a$  representa a constante cinética de adsorção;  $k_d$  representa a constante cinética de desadsorção,  $C$  a concentração do adsorbato;  $(1-\theta)$  a fração de sítios ativos não ocupados e  $\theta$  a fração de sítios ocupados definida pela Equação 3 :

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (3)$$

No equilíbrio  $r = 0$ , tendo-se a Equação 4.

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (4)$$

A Equação 1 no equilíbrio pode ser escrita na forma linearizada proporcionando a estimação de  $K = k_a / k_d$  e  $q_m$ , por comparação de valores experimentais de  $q$  e  $C$ .

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{1}{q_m K} \right) \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

Nos sistemas de adsorção líquido-sólido em equilíbrio, a equação de Langmuir apresenta a Equação 6.

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

na qual  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração  $C_e$  (mg. L<sup>-1</sup>) e  $q_m$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a constante equivalente ao valor de saturação da monocamada,  $K$  (mg.L<sup>-1</sup>) representa a constante de relacionada à energia de ligação dos adsorvatos a superfície das argilas.

### 2.5.2 - Modelo de Langmuir-Freundlich

Para representar o equilíbrio adsorptivo pode ser aplicado o modelo da isoterma de Langmuir-Freundlich. Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para melhor representar os dados experimentais. O modelo pode ser expresso na forma da Equação 7.

$$\theta_A = \frac{K_{LF} q_m C_A^n}{1 + K_{LF} C_A^n} \quad (7)$$

Nesta equação,  $K_{LF}$  (L mg<sup>-1</sup>) representa a constante de equilíbrio adsorptivo,  $C_A$  (mg L<sup>-1</sup>) a concentração de adsorbato no equilíbrio e  $n$  a intensidade da afinidade adsorptiva da argila com o adsorbato. O valor de  $n$  pode ser igual a 1, descrevendo então a isoterma de Langmuir, que considera adsorção em monocamadas, ou pode ser diferente de 1, considerando adsorção em multicamadas, previsto pela isoterma de Freundlich.

O parâmetro  $\theta_A$ , definido na Equação 3, como a fração dos sítios ocupados por adsorção do componente “A” em relação ao total de sítios ocupados na saturação, pode ser aplicada na Equação 7, para representa-la em função da capacidade máxima adsorptiva. A Equação 8, representa o modelo de Langmuir-Freundlich na forma linearizada.

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{K_A q_{max}} \left( \frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{q_{max}} \quad (8)$$

Os parâmetros  $K_A$  e  $q_{max}$  podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear da reta formada. Os valores de  $C_A$  são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de  $q$  podem ser calculados através do balanço geral representado pela: sendo  $C_{A0}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração inicial do adsorvato,  $V$  (L) o volume da solução e  $m$  (g) a massa do adsorvente.

## 2.6 - Processo de Troca Catiônica

A substituição dos íons de sódio presentes na argila por íons de metais pesados se dá pelo processo de troca catiônica. Neste processo há o contato da fase fluida com uma fase sólida que apresenta capacidade de troca e de retenção de íons de outras espécies contidas em um fluido. A troca catiônica em argilas sódicas ocorre através da substituição direta dos cátions de compensação.

A reação de troca catiônica é alcançada desde que os íons trocáveis presentes nos sítios ativos da argila sejam expostos a cátions capazes de deslocarem. O processo de troca catiônica nas argilas depende de vários fatores, como por exemplo: a natureza das espécies catiônicas, o tamanho, a carga e a hidratação do cátion; concentração das espécies catiônicas na solução, espécies aniônicas associadas aos cátions em solução, temperatura e pH.

De acordo com Matos (2009) a reação de troca catiônica envolvendo a argila e os cátions de metais pesados pode ser representado pela Equação 9:



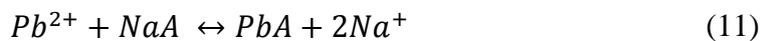
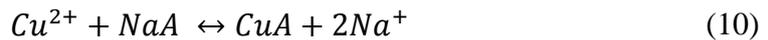
na qual  $M$  indica o cátion na solução inicial,  $X$  são os cátions trocáveis presentes na argila,  $n$  é o número de carga e  $XA$  é a argila com o cátion inicial.

Nos processos de retenção de metais pesados usando a argila como estrutura de troca, os cátions de compensação, mais comumente o sódio, previamente ligados à argila são substituídos pelos íons presentes na solução.

### 2.6.1 - Equilíbrio de Troca Catiônica

O processo de remoção de íons de metais pesados presentes em um efluente por meio de uma reação de troca catiônica usando uma superfície sólida há uma evolução cinética até o estabelecimento do equilíbrio fluido-sólido.

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram estudadas a remoção dos íons metálicos  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$  por trocas catiônicas em argila. Assim a Equação 9 pode ser desenvolvida para cada íon estudado, obtendo-se as Equações 10 e 11.



Para o desenvolvimento cinético foi aplicada a Equação 9 e considerando  $M_1$  os metais  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e  $M_2$  o  $Na^+$ , tem-se:

$$r_M = K_1[M_1^{+2}] \times [M_2A] - K_{-1}[M_2^+]^2 \times [M_1A] \quad (12)$$

Calculando-se o avanço da reação, chega-se:

$$x = \frac{[M_1^{+2}]_0 - [M_1^{+2}]}{1} = \frac{[M_2^+]}{2} \quad (13)$$

Assim tem-se:

$$[M_2^+] = 2 \times ([M_1^{+2}]_0 - [M_1^{+2}]) \quad (14)$$

Se substituir a Equação 14 na equação 12, chega-se a Equação 15:

$$r_M = K_1 \times [M_1^{+2}] \times [M_2A] - K_{-1} \times [M_1A] \times (2 \times ([M_1^{+2}]_0 - [M_1^{+2}]))^2 \quad (15)$$

No equilíbrio  $r_M = 0$  e  $K_{eq} = K_1 / K_{-1}$ , tem-se:

$$r_M = K_1 \{ [M_1^{+2}] \times [M_2A] - (4/K_{eq}) \times [M_1A] \times ([M_1^{+2}]_0 - [M_1^{+2}])^2 \} \quad (16)$$

Com uma abordagem termodinâmica, quando as condições de equilíbrio químico são aplicadas ao equilíbrio de trocas catiônicas entre a argila e os íons metálicos, tem-se a constante de equilíbrio expressa em termos das atividades dos componentes, pela Equação 17.

$$K_{eq} = \left( \frac{a_{M_2^+}^2}{a_{M_1^{+2}}} \right) \frac{a_{M_1A}}{a_{M_2A}} \quad (17)$$

na qual tem-se  $a$  como a atividade dos componentes íons presentes.

Escrevendo a Equação 17 na forma dos coeficientes de atividades, obtém-se a expressão definida na Equação 18:

$$K_{eq} = \left( \frac{C_{M_2^+}^2 \gamma_{M_2^+}^2}{C_{M_1^{+2}} \gamma_{M_1^{+2}}} \right) \left( \frac{q_{M_1A} \gamma_{M_1A}}{q_{M_2A} \gamma_{M_2A}} \right) \quad (18)$$

na qual  $C$  é a concentração na fase líquida,  $q$  é a concentração na fase sólida e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade.

Sabe-se que em uma solução muito diluída os coeficientes de atividade de íons podem ser considerados iguais a 1 e toma-se também como iguais os coeficientes de atividade dos componentes sólidos, obtendo-se a Equação 19 para expressão do  $K_{eq}$ .

$$K_{eq} = \left( \frac{C_{M_2^+}^2}{C_{M_1^{+2}}} \right) \left( \frac{q_{M_1A}}{q_{M_2A}} \right) \quad (19)$$

Realizando as relações matemáticas entre as equações acima, obtém-se a Equação 20.

$$K_{eq} = \left( \frac{q_{eq}}{Q_{max} - q_{eq}} \right) \left( \frac{4(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right) \quad (20)$$

sendo:  $q_{eq}$  a concentração do íon metálico na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  a concentração do íon na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_{max}$  a capacidade máxima de troca catiônica que representa a concentração total de sítios ativos disponíveis para a troca ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração do metal na solução inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Reformulando-se a Equação 20, chega-se a Equação 21:

$$q_{eq} = \frac{K_{eq}q_{max}C_{eq}}{4(C_0 - C_{eq})^2 + K_{eq}C_{eq}} \quad (21)$$

Reformulando-se a Equação 21 e apresentando-a na forma linear, tem-se a Equação 22.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}q_{max}} \times \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{q_{max}} \quad (22)$$

O modelo cinético foi desenvolvido considerando o processo de troca catiônica que ocorre entre os íons metálicos bivalentes com concentrações expressas em miligrama por litro de solução e por grama de argila.

A expressão da taxa de remoção de um íon metálico na solução é dada por:

$$r_M = k_1 C^n (q_{max} - q) - k_{-1} (C_0 - C)^m q \quad (23)$$

Sendo:  $m$  e  $n$  as ordens das reações direta e inversa (adimensionais),  $C$  a concentração residual do metal ( $\text{Cu}^{+2}$  ou  $\text{Pb}^{+2}$ ) presente na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração inicial do metal ( $\text{Cu}^{+2}$  ou  $\text{Pb}^{+2}$ ) na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q$  a concentração do metal ( $\text{Cu}^{+2}$  ou  $\text{Pb}^{+2}$ ) presente na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $k_1$  e  $k_{-1}$  as constantes cinéticas de troca catiônica.

Aplicando-se ordem direta  $n = 1$  e ordem inversa  $m = 2$  na Equação 23, admitindo-se interação monocomponente, obtém-se:

$$r_M = k_1 \left\{ C(q_{max} - q) - \frac{4}{K_{eq}} q(C_0 - C)^2 \right\} \quad (24)$$

Para processos que ocorrem em banho finito, efetuando-se um balanço de massa em um reator batelada, tem-se:

$$M_A \times r_M = -V_L \times \frac{dC}{dt} \quad (25)$$

Sendo:  $M_A$  a massa de argila (g),  $V_L$  o volume de solução (L) e  $r_M$  a velocidade de troca catiônica ( $\text{mg/min.g}$ ).

Substituindo a Equação 25 na Equação 24, obtém-se a Equação 26.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} (k_1 C^n (q_{max} - q) - k_{-1} q [2(C_0 - C)]^m) \quad (26)$$

## 2.7 - Termodinâmica de adsorção

Um processo adsorptivo é classificado como espontâneo quando há uma redução da energia livre de Gibbs do sistema, isto é,  $\Delta G < 0$ . Na adsorção as moléculas de adsorbato só podem se deslocar para a superfície do adsorvente de forma que a variação de entropia do sistema torna-se  $\Delta S < 0$  (RUTHVEN, 1984). Como  $\Delta S < 0$ , conforme a Lei de Gibbs dada por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , para que  $\Delta G < 0$  é necessário que  $\Delta H$  (variação de entalpia do sistema) também seja negativa, ou seja,  $\Delta H < 0$ , comprovando que, quando espontâneo, o processo de adsorção é exotérmico (RUTHVEN, 1984).

No processo adsorptivo para se avaliar a quantidade de energia envolvida sob a forma de calor, realiza-se uma análise termodinâmica em diversas temperaturas. Esta energia é conhecida como entalpia de adsorção (MONK, 2004). Se o processo adsorptivo apresentar valores negativos da entalpia indicam que a adsorção é de natureza exotérmica. Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), o calor de adsorção é uma boa indicação da intensidade com que se ligam as moléculas do adsorbato à superfície do adsorvente, assim essa propriedade termodinâmica é usualmente empregada para qualificar o tipo da adsorção: se fisiossorção ou quimiossorção.

A partir dos resultados da transição energética determinado no sistema adsorptivo, também é possível avaliar a variação do grau de desordem ocorrida no processo, através da variação da entropia de adsorção (ATKINS e DE PAULA, 2002). A variação da entropia de adsorção indica o nível de desordem ocorrido durante o processo na interface sólido-líquido (DOTTO *et al.*, 2011).

Para se realizar o estudo termodinâmico é necessário se determinar a constante de equilíbrio  $K_e$ , que é definida em mg de adsorbato retirado por cada grama de material adsorvente dividida pela concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio. Pode-se definir como  $q_e/C_e$ , e estimar fazendo uso do gráfico ( $q_e/C_e \times q_e$ ) fazendo  $q_e$  tender a zero (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007).

No caso da adsorção líquido-sólido, como sendo um processo a volume e a pressão constante, espera-se observar a espontaneidade do processo no sentido da diminuição da energia livre de Gibbs (ATKINS e DE PAULA, 2002). A variação da energia livre de Gibbs se relaciona com a  $K_e$  através da Equação 27 (LI *et al.*, 2010):

$$\Delta G_{ads} = - R T \ln K_e \quad (27)$$

na qual  $\Delta G_{ads}$  é a variação da energia livre de Gibbs em kJ/mol, R é a constantes universal dos gases (J/K.mol) e T a temperatura em Kelvin.

Substituindo a Equação 27 na definição termodinâmica da energia livre de Gibbs, Equação 28, a equação de Van't Hoff pode ser reescrita relacionando a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio segundo a Equação 29:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (28)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left[ \frac{1}{T} \right] \quad (29)$$

na qual  $\Delta H_{ads}$  é entalpia de adsorção em kJ/mol e  $\Delta S_{ads}$  a entropia de adsorção medida em J/mol.K. De posse dos dados experimentais das constantes de equilíbrio para cada região de temperatura investigada é possível construir o gráfico de Van't Hoff (ISLAM e PATEL, 2010), conforme ilustrado na Figura 05. A variação de entalpia e a entropia podem ser calculadas a partir da inclinação da curva, este valor corresponde a  $-\frac{\Delta H^0}{R}$  e a interseção da reta corresponde a  $\frac{\Delta S^0}{R}$ .

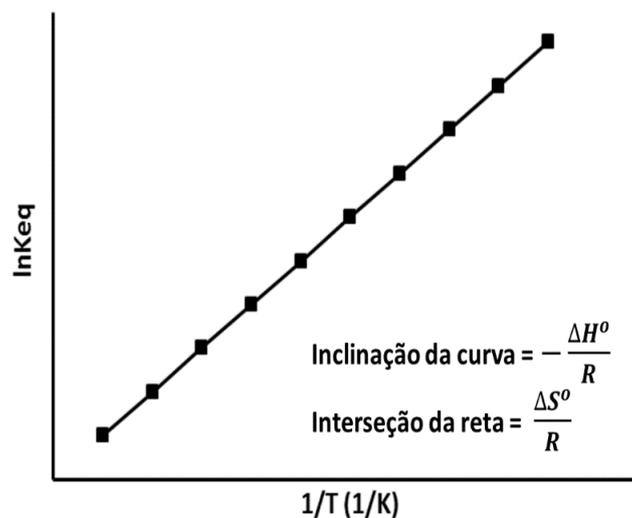


Figura 05 - Gráfico de Van't Hoff. ln(Ke) versus 1/T.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão descritos os equipamentos e materiais utilizados, bem como as metodologias aplicadas nos experimentos laboratoriais para a produção do adsorvente, preparação das soluções sintéticas e determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio em reatores batelada.

#### 3.1 - Materiais e Equipamentos

##### 3.1.1 - Materiais

- Argila esmectítica policatiônica, conhecida como argila chocolate, extraída da mina Bravo, localizada no distrito de Boa Vista no município de Campina Grande do Estado da Paraíba. A Figura 06 mostra a argila esmectítica *in natura*.



Figura 06 - Argila esmectítica *in natura*

- Carbonato de sódio anidro P.A. (Vetec);
- Sal quaternário de amônio comercial, Genamin C-TAC 50 (cloreto de trimetil hexadecil-amônio) da Clariant;
- Benzeno P.A., da Nuclear;
- Tolueno P.A., da Nuclear;

- Álcool metílico P.A, da Nuclear;
- Solução padrão de íons cobre;
- Solução padrão de íons chumbo.

### 3.1.2 - Equipamentos

Para o desenvolvimento desta pesquisa, desde a fase de preparação e caracterização do material adsorvente até a realização das etapas do estudo cinético e de equilíbrio, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Difratorômetro de raios-X, marca Rigaku, modelo Ultima;
- Analisador de área superficial específica (BET) marca Micrometrics;
- Britador de mandíbulas marca Massco Cruscher, modelo 4 x 6 D 1320;
- Moinho de discos marca RENARD, modelo MDA-200;
- Moinho de bolas marca RENARD, modelo VMP 2755;
- Manta aquecedora para 250°C, com dispositivo próprio para controle de temperatura; ASAP 2010;
- Controlador e indicador digital de temperatura, utilizando termopar PT 100;
- Viscosímetro marca FANN, modelo 35-A;
- Agitador marca Brookfield;
- Agitador marca Heidolph, modelo RZR 2021, com controle e indicação de rotação;
- Estufa com circulação de ar (350°C), marca Fanem;
- Cromatógrafo líquido de alta definição (HPLC), com detector UV, marca Shimadzu, modelo LC-20A Prominence;
- Balança analítica marca QUIMIS, modelo Q500L210C;
- pHmetro da marca pHTEK, modelo pHS-3B;
- Mesa agitadora e incubadora shaker de marca Marconi e modelo MA420;
- Mesa agitadora sem controle de temperatura, QUIMIS, modelo Q225M.

Esta pesquisa foi desenvolvida em parceria com o Instituto de Tecnologia de Pernambuco-ITEP, de forma que alguns equipamentos fazem parte do seu patrimônio como o difratômetro de raios-X, o analisador de BET, moinho de discos e de bolas, viscosímetro FANN 35-A, agitadores e estufa, entre outros, todos alocados no Laboratório de Materiais. O equipamento de cromatografia em fase líquida (HPLC) pertence ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC-UFPE). Os demais equipamentos foram adquiridos com recursos do Projeto Universal (CNPq) e encontram-se no Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente - (LIMA) - DEQ-UFPE. Também foram utilizados equipamentos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### 3.2 - Procedimento Experimental

A Figura 07 apresenta um fluxograma dos experimentos realizados, indicando cada fase do trabalho.

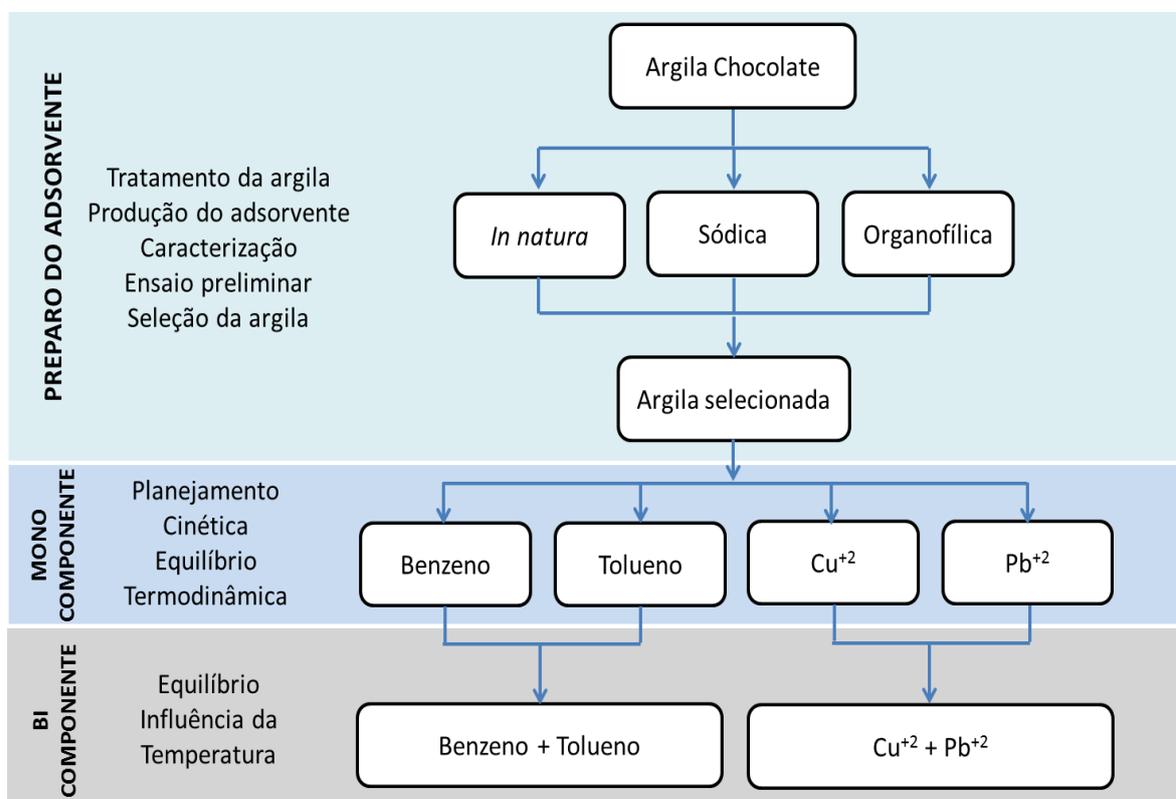


Figura 07 - Fluxograma do procedimento experimental

O trabalho de pesquisa da tese foi desenvolvido em duas etapas distintas. Na primeira etapa da pesquisa foi realizada a preparação das argilas e produção e caracterização dos adsorventes. Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP).

A segunda etapa da pesquisa consistiu na realização dos experimentos definidos pelo planejamento experimental fatorial e dos processos adsorptivos de remoção dos compostos benzeno e tolueno e troca catiônica dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  para avaliação da cinética e do equilíbrio destes processos.

### 3.2.1 - Produção do Adsorvente

No estudo de remoção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno e dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  foram avaliadas a capacidade de troca catiônica e capacidade adsorptiva da argila esmectita em sua forma *in natura* e na forma sódica e organofílica, estas últimas obtidas através de tratamento químico da argila *in natura*.

Para a produção do adsorvente foi necessária a realização de um pré-tratamento nas argilas *in natura*. O pré-tratamento consistiu em procedimentos de limpeza e adequação das argilas para ensaios tecnológicos que compreenderam as operações de quarteamento, britagem, secagem e moagem. Este pré-tratamento proporcionou a obtenção de um material pronto para receber os tratamentos químicos e térmicos subsequentes, para a produção da argila sódica e organofílica. As argilas sódicas e organofílicas produzidas a partir da argila esmectítica foram sintetizadas segundo metodologia recomendada por Baraúna (1991).

Na síntese das argilas modificadas, foi realizada a modificação da estrutura das argilas esmectíticas *in natura* através de uma reação com carbonato de sódio para substituição de íons trocáveis, alterando suas estruturas para argilas sódicas. Uma vez preparada a argila sódica esta foi submetida a um processo de tratamento com sal quaternário de amônia (SQA) para a obtenção de uma argila hidrofóbica (argila organofílica).

### 3.2.1.1 - Preparação do adsorvente

A produção da argila esmectítica modificada (sódica e organofílica) foi realizada inicialmente através da preparação da argila sódica obtida pelo tratamento da argila *in natura* por meio de uma reação de substituição com carbonato de sódio. A Tabela 03 apresenta as condições utilizadas no processo de troca catiônica da argila com o carbonato de sódio.

Tabela 03 - Parâmetros envolvidos no processo de troca catiônica de uma argila esmectita com carbonato de sódio PA

Parâmetros	Valor
Temperatura (°C)	T = 45
Tempo de contato (min)	t <sub>1</sub> = 180
Concentração do Na <sup>+</sup> (meq/100 g de argila)	C <sub>1</sub> =100

A argila esmectítica organofílica foi produzida a partir da argila sódica. Para isto, a argila sódica foi tratada com sal quaternário de amônio Cloreto de Cetil Trimetil Amônio (CCTA50) considerando uma concentração de 100% da capacidade de troca catiônica. A capacidade de troca catiônica representa, teoricamente, a quantidade máxima do cátion orgânico que pode ser trocada na superfície da argila (CARVALHO, 2011).

### 3.2.1.2 – Procedimento de síntese da argila sódica

A argila sódica foi produzida através do procedimento descrito por Baraúna (1991).

Inicialmente a argila *in natura* foi seca ao sol até apresentar aproximadamente 10% de umidade, de forma a permitir a execução das posteriores fases do processo de preparação. Em seguida, a argila *in natura* seca foi submetida aos processos de

destorramento em um britador de mandíbulas e moagem em moinho de discos. A argila moída foi então peneirada em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm).

O teor de umidade da argila moída e peneirada foi determinado secando-se uma determinada massa dessa argila em um forno a 300°C, por 48 horas. A determinação do teor de umidade é muito importante para o cálculo da concentração de sódio necessária para o tratamento da argila *in natura*. O teor do cátion sódio utilizado no tratamento da argila *in natura* foi definido com base na capacidade de troca catiônica (CTC) da argila estudada, conforme recomendado por Souza Santos (1992).

Para o tratamento da argila com o cátion sódio, uma solução aquosa de carbonato de sódio, contendo 5.000 meq de sódio, foi preparada pesando-se 265g do sal e completando-se o volume para um litro com água deionizada.

Após preparo da solução, 50g da argila seca peneirada foi pesada e transferida para um balão de três vias com capacidade para 2000mL (Figura 08). A este sistema foram adicionados 500mL de água deionizada. O sistema reacional composto pelo balão de três vias possibilitou o controle da temperatura e da agitação da reação.

Ao balão contendo a dispersão argila *in natura*/água foram adicionados 10mL da solução de carbonato de cálcio. O sistema reacional foi mantido nas condições de tempo e temperatura descritas na Tabela 03, sob agitação de 800rpm.

Ao final do tempo de reação, a mistura reacional foi submetida à filtração a vácuo e lavada com água deionizada para remoção do excesso de sódio. Em seguida, a argila sódica sintetizada foi colocada em uma estufa de circulação forçada de ar a 100 °C, durante 24 h, para secagem.

Após seca, a argila sódica foi destorroda com auxílio de almofariz, peneirando-a até a passagem total em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm).

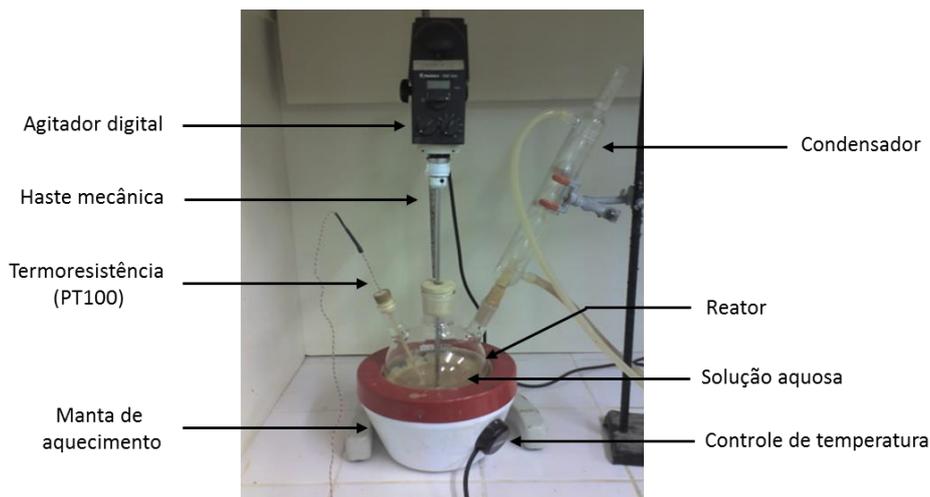


Figura 08 - Detalhamento dos componentes do reator.

### 3.2.1.3 – Procedimento de síntese da argila organofílica

O tratamento com sal quaternário de amônio foi realizado segundo procedimento descrito por Baraúna (1991), considerando as concentrações em miliequivalentes dos cátions relacionadas à 100g de argila, recalculadas, proporcionalmente, para 32g da argila como apresentado na Tabela 04.

Tabela 04 - Concentração de cátions usados na produção da argila organofílica.

Capacidade de troca catiônica	Produção de argilas organofílica
100% da CTC da argila sódica	28,61meq / 32g de argila

Para a formulação da argila organofílica, foram pesados 32g da argila sódica passada em peneira ABNT nº 200 (#0,075 mm). A argila foi colocada no sistema reacional ilustrado na Figura 08. À massa de argila foi adicionado um volume de 768mL de água deionizada, formando uma suspensão com 4 % em massa de argila. Em seguida foi adicionado o sal quaternário de amônio na concentração definida na Tabela 04.

A mistura obtida foi mantida sob agitação de 800 rpm, à temperatura de 25°C, durante 2 horas. Atendido o tempo de reação, o sistema foi mantido em repouso por 24 h. Em seguida, a mistura reacional foi submetida à filtração a vácuo utilizando-se 3L de água deionizada para eliminação do excesso de sal quaternário.

Após a filtração, a argila organofílica foi colocada em uma estufa de circulação forçada de ar a 60 °C, pelo período de 48h, para secagem. Depois de seca, a argila organofílica foi destorroada em almofariz de porcelana e peneirada em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm).

### 3.2.2 - Caracterização das argilas

As argilas foram avaliadas quanto suas capacidades de troca catiônica (CTC), difração de raios-X e área superficial específica.

#### 3.2.2.1 - Capacidade de troca catiônica – CTC

As análises da capacidade de troca catiônica (CTC) foram realizados no Instituto de Pesquisas Agronômicas (IPA). A metodologia empregada para as análises da capacidade de troca catiônica foi a espectrofotometria de absorção atômica. Os elementos trocáveis de maior relevância para o estudo da argila são: cálcio, magnésio e potássio, por serem macronutrientes, e os elementos sódio, alumínio e hidrogênio por ser parte importante do complexo coloidal. Para realizar esta análise a argila foi submetida a uma extração de íons com uma solução de acetato de amônio com concentração de 1N e pH 7,0. Após a extração, foram realizadas as leituras no equipamento de espectrofotômetro de absorção atômica, com curvas padrão implementadas para cada elemento analisado.

### 3.2.2.2 - Difração de Raios-X

Para a realização da análise de difração de raios-X as amostras das argilas foram secadas a uma temperatura de 100°C, por período de 48 horas, moída em almofariz de porcelana e peneirada em peneira ABNT nº 200 (# 0,074 mm). A análise por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro de marca Rigaku, modelo Ultima, com uma operação com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, sendo aplicada uma radiação K-alfa do elemento cobre e velocidade do goniômetro de 2° por minuto. As amostras das argilas *in natura* e sódica foram espalhadas em lâmina de vidro escavada e submetida à difração de raios-X, percorrendo a região entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $2\theta = 65^\circ$ .

### 3.2.2.3 - Área superficial específica ( BET )

As superfícies específicas das argilas foram avaliadas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) o qual mediu a adsorção isotérmica do N<sub>2</sub> baseada na equação BET. A técnica de adsorção e dessorção de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi usada para a determinação da área superficial específica por unidade de massa, volume de poros e tamanho médio de poros. Os espectros foram obtidos em um analisador da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, munido de software para determinação da área superficial (SBET), porosidade e volume total de poros. As análises foram realizadas no Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). Antes da realização das medidas a amostra foi aquecida a 150°C por 72h para remover umidade e outros materiais existentes nas áreas superficiais e dos poros.

### 3.2.3 - Preparação da fase líquida

Para se avaliar os efeitos do adsorvente sobre a concentração inicial de cada composto foi utilizado um efluente sintético. Os constituintes desse efluente foram os compostos benzeno, tolueno e os íons Cu<sup>+2</sup> e Pb<sup>+2</sup>. Para o preparo das soluções contendo os contaminantes orgânicos, foram utilizados os componentes benzeno e tolueno puros diluídos em água deionizada com 2,0% de álcool metílico como co-

solvente. Para as soluções contendo os íons de metais pesados foram adquiridas soluções padrão de cada metal com concentrações de 1000 mg. L<sup>-1</sup> cada, as quais foram diluídas em água deionizada. O pH da suspensão foi ajustado a partir de soluções 0,1M de HCl e 0,1M de NaOH.

### 3.2.3.1 - Caracterização da Fase Líquida

A análise das soluções aquosas para determinação da concentração dos compostos benzeno e tolueno foi realizada através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu com detector ultravioleta (UV) visível no comprimento de onda 210 nm e coluna cromatográfica C-18. A fase móvel empregada foi uma combinação de água, metanol e acetonitrila, 33% em volume (Breitkreitz *et al.*, 2009).

A análise das soluções aquosas para determinação dos íons cobre (Cu<sup>+2</sup>) e chumbo (Pb<sup>+2</sup>) foram realizadas na Central Analítica (Departamento de Química Fundamental - UFPE) através de um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

### 3.2.4 - Ensaios preliminares

Com o objetivo de identificar qual dos adsorventes preparados (argila *in natura*, sódica e organofílica) apresentaria a melhor capacidade de remoção para os quatro poluentes estudados, ensaios preliminares de adsorção e troca iônica foram realizados para cada poluente individualmente utilizando cada uma das formas da argila esmectítica.

Paralelo à avaliação do material adsorvente foram realizados testes para escolha da quantidade destes adsorventes que deveria ser utilizada nos processos adsortivos e de troca iônica. Foram avaliadas massas de argila entre 0,1 e 4,0 g.

Os testes experimentais foram desenvolvidos a partir da pesagem das diferentes massas das argilas. Essas massas foram acondicionadas em erlenmeyers de 125 mL aos quais foram adicionados 25 mL da solução contendo o poluente individual.

Os ensaios foram realizados a 30°C e sob agitação de 300 rpm utilizando-se uma mesa agitadora e incubadora shaker. O tempo de ensaio foi de 120 minutos e as soluções de cada poluente foram preparadas com uma concentração inicial de 10mg.L<sup>-1</sup>.

Ao final das bateladas, as soluções aquosas foram filtradas e analisadas para quantificação dos compostos de interesse. A partir das concentrações finais de cada analito foi determinada a eficiência de remoção e a capacidade adsortiva para os mesmos.

### 3.2.5 - Planejamento Fatorial

Para estudar os efeitos dos parâmetros operacionais que influenciam no processo de remoção dos poluentes orgânicos e dos íons metálicos e otimizar a realização dos experimentos, os ensaios foram estruturados segundo um planejamento experimental fatorial, todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A metodologia de Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta são consideradas ferramentas eficazes e imprescindíveis para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido (BARROS NETO *et al.*, 2001). O planejamento experimental é a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, se refere ao procedimento de planejar um experimento de forma que dados apropriados sejam coletados em tempo e custo mínimos.

#### 3.2.5.1 - Análise dos parâmetros

Os processos de adsorção e troca iônica são influenciados por diversos parâmetros físicos e químicos. Neste trabalho, foram avaliados os efeitos do pH, da

temperatura e da velocidade de agitação sobre estes processos. A avaliação desses parâmetros foi realizada através da elaboração de um planejamento fatorial  $2^3$  completo para os compostos benzeno e tolueno e um planejamento fatorial composto com face centrada para os íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ . O planejamento experimental fatorial foi elaborado com auxílio do software Statistica versão 6,0 com todos os experimentos em duplicata.

Equilíbrios adsorptivos foram realizados a fim de avaliar os parâmetros definidos no planejamento fatorial e dessa forma estabelecer os melhores parâmetros experimentais a serem utilizados. Nesses ensaios de equilíbrios foram utilizados 25mL de solução com concentração inicial de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  e 0,1g de adsorvente. Os testes foram realizados durante um período de tempo de 180 minutos.

Devido a influência do pH sobre a precipitação dos íons metálicos, os testes de troca iônica envolvendo estes compostos foram realizados na faixa de 4,0 a 6,0 enquanto para os compostos orgânicos foi empregada uma faixa de pH entre 4,0 e 8,0. As faixas de temperatura (30 a  $60^\circ\text{C}$ ) e velocidade de agitação (100 a 300rpm) foram as usadas por Cavalcanti (2008).

A Tabela 05 reúne os fatores e seus níveis para o planejamento fatorial  $2^3$  para o processo adsorptivo de remoção do benzeno e tolueno e a Tabela 06 apresenta os fatores e níveis do planejamento fatorial composto com face centrada utilizados nos processos de troca iônica envolvendo os íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ .

Tabela 05 - Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^3$  para determinação das condições operacionais ótimas de adsorção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	30	45	60
Velocidade de Agitação (rpm)	100	200	300
Potencial de hidrogeniônico (pH)	4	6	8

Tabela 06 - Fatores e níveis do planejamento fatorial composto com face centrada para determinação das condições operacionais ótimas de troca iônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ .

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	30	45	60
Velocidade de agitação (rpm)	100	200	300
Potencial de hidrogeniônico ( pH )	4	5	6

Na Tabela 07 está apresentada a matriz do planejamento experimental fatorial  $2^3$  considerando os fatores e níveis apresentados na Tabela 05. Os efeitos significativos foram avaliados através do gráfico de Pareto.

Tabela 07 - Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  para determinação das condições operacionais ótimas de adsorção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno.

Amostra	T (°C)	V(rpm)	pH
01	-1	-1	-1
02	-1	-1	+1
03	-1	+1	-1
04	-1	+1	+1
05	+1	-1	-1
06	+1	-1	+1
07	+1	+1	-1
08	+1	+1	+1

T(°C): 30 (-1) e 60 (+1); V(rpm): 100 (-1) e 300 (+1); pH: 4,0 (-1) e 8,0 (+1).

Na Tabela 08 está apresentada a matriz do planejamento experimental fatorial de face centrada considerando os fatores e níveis apresentados na Tabela 06. Para a determinação dos efeitos significativos foram elaborados os gráficos de Pareto.

Tabela 08 - Matriz do planejamento fatorial composto com face centrada para determinação das condições operacionais ótimas de troca iônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ .

<b>Amostra</b>	<b>T (°C)</b>	<b>V(rpm)</b>	<b>pH</b>
01	-1	-1	-1
02	-1	-1	1
03	-1	1	-1
04	-1	1	1
05	1	-1	-1
06	1	-1	1
07	1	1	-1
08	1	1	1
09	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	0	0	0

T(°C): 30 (-1), 45 (0) e 60 (+1); V(rpm): 100 (-1), 200 (0) e 300 (+1); pH: 4,0 (-1), 5,0 (0) e 6,0 (+1).

### 3.2.6 - Adsorção em batelada

Os estudos adsorptivos e de troca iônica foram realizados em batelada através de um banho finito. Foi empregada a argila que reuniu as melhores condições de eficiência de remoção e capacidade de troca ou adsorção para os quatro poluentes avaliados

(benzeno, tolueno,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ ). As condições operacionais foram as indicadas no planejamento fatorial.

Para avaliação da cinética de adsorção e de troca iônica dos sistemas monocomponente, foram utilizados erlenmeyers de 125 mL com tampa. Em cada erlenmeyer foram adicionados 25 mL do efluente sintético, sistema monocomponente, com uma concentração inicial de 10 mg/L e 0,1 g do adsorvente. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora e incubadora shaker Marconi modelo MA420. O contato fluido-sólido dos sistemas foi mantido pelo período de 260 minutos. Ao final das bateladas as amostras foram filtradas e analisadas para determinação das concentrações finais de cada analito. A determinação do benzeno e do tolueno foram realizadas em um cromatógrafo líquido e a determinação dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em um ICP-OES. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se a média das medidas. O sistema empregado neste processo está ilustrado na Figura 09.

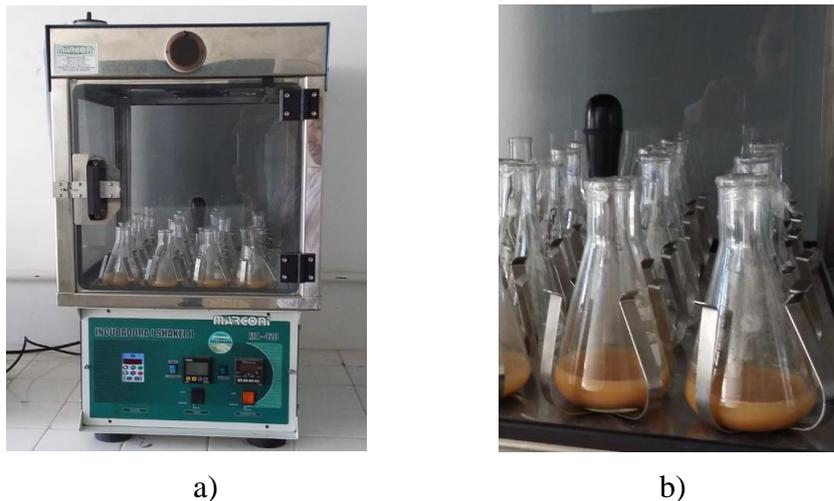


Figura 09 - Experimento adsortivo: a) mesa agitadora com controle de temperatura; b) Sistema adsortivo

A capacidade de adsorção ( $q_e$ ) do adsorvente no equilíbrio para cada poluente estudado, nas condições operacionais utilizadas, foi determinada através da Equação 30.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_s} \quad (30)$$

na qual  $C_o$  é a concentração inicial do composto orgânico (mg/L);  $C_e$  é a concentração do composto orgânico no equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>);  $V$  é o volume da solução utilizado (L) e  $m_s$  é a massa de adsorvente (g).

Na determinação das isotermas de equilíbrio foram realizados experimentos semelhantes aos executados no estudo cinético de remoção. Neste caso, foram utilizadas concentrações iniciais que variaram de 0,5 a 30,0 mg.L<sup>-1</sup> e o tempo de contato fluido-sólido foi de 60 minutos.

As isotermas de equilíbrio foram determinadas para os sistemas monocomponente e para os sistemas multicomponentes dos compostos orgânicos (benzeno + tolueno) e dos íons metálicos (Cu<sup>+2</sup> + Pb<sup>+2</sup>).

Os resultados experimentais dos compostos benzeno e tolueno foram ajustados pelo modelo da equação de Langmuir–Freundlich e os resultados experimentais das reações de substituição dos íons Cu<sup>+2</sup> e Pb<sup>+2</sup> foram ajustados pelo modelo de troca catiônica.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Caracterizações dos adsorventes

#### 4.1.1 - Capacidade de troca catiônica - CTC

A determinação da capacidade de troca catiônica foi realizada no Instituto de Pesquisas Agronômica (IPA) do Estado de Pernambuco e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 09.

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

Argila chocolate	CT (meq/100g)						CTC meq/100g	pH
	Ca	Mg	Na	K	Al	H		
<i>In natura</i>	18,51	37,24	15,20	0,48	1,11	3,78	81,34	5,90
Sódica	2,63	3,32	77,79	0,59	0,21	0,13	89,39	10,10

A análise dos resultados indica que a troca de cálcio e magnésio por sódio, na argila chocolate, demonstrou-se um procedimento adequado para a troca de íons. A partir do tratamento químico da argila chocolate *in natura* com carbonato de sódio foi alcançada uma boa troca de íons de cálcio e magnésio por íons de sódio.

Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com as faixas de troca catiônica para argilas esmectitas expressas na literatura. De acordo com os resultados publicados por Aguiar e Novais (2002), que realizaram estudos sobre caracterização dos argilominerais, a capacidade de troca catiônica das argilas esmectitas está na faixa de 80–150 meq/100g. Segundo o trabalho de Baraúna (2006), essa capacidade de troca catiônica encontra-se na faixa de 70–130 meq/100g.

Com o tratamento observa-se ainda um aumento do número de íons trocáveis de 81,34 meq/100g para 89,39 meq/100g. A substituição dos íons naturais por íons Na<sup>+</sup> na

superfície da argila promove um incremento na capacidade de hidratação em relação à argila *in natura*. Isto produz uma interação líquido-sólido mais eficiente, proporcionando uma capacidade de troca catiônica superior.

#### 4.1.2 - Difração de raios -X

Na difração de raios-X foram analisadas as distâncias interplanar da argila *in natura* seca a 300°C e hidratada e da argila sódica seca a 100°C e hidratada. Os resultados estão demonstrados na Figura 10.

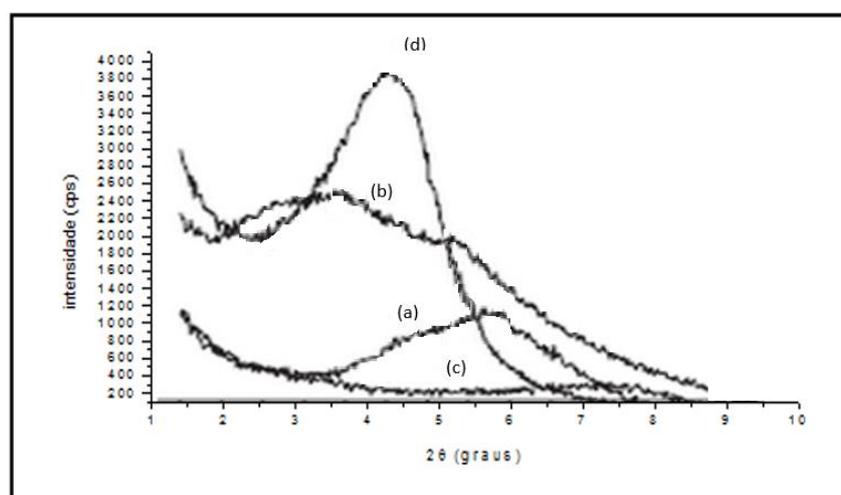


Figura 10 - Difração de raios-X das argilas *in natura* seca (a) e hidratada (b) e sódica seca (c) e hidratada (d).

A difração de raios-X (DRX) da argila Chocolate *in natura* e após tratamento com carbonato de sódio foram realizadas condições de hidratação iguais. Os difratogramas revelaram que para a argila *in natura* seca e hidratada foram observados picos de 1,547 nm e 1,964nm, respectivamente. Para a argila sódica seca e hidratada os picos foram de 1,263 nm e 2,451 nm, respectivamente. Como se verifica na Figura 10, a argila sódica seca apresentou espaçamento basal inferior ao da argila *in natura* seca, isto se deve ao longo período de exposição à temperatura elevada (300°C).

Para a argila organofílica foi realizado o estudo antes e após a adsorção do composto benzeno em sistema monocomponente com hidratação igual. Os resultados da difração de raios-X destas argilas estão apresentados na Figura 11.

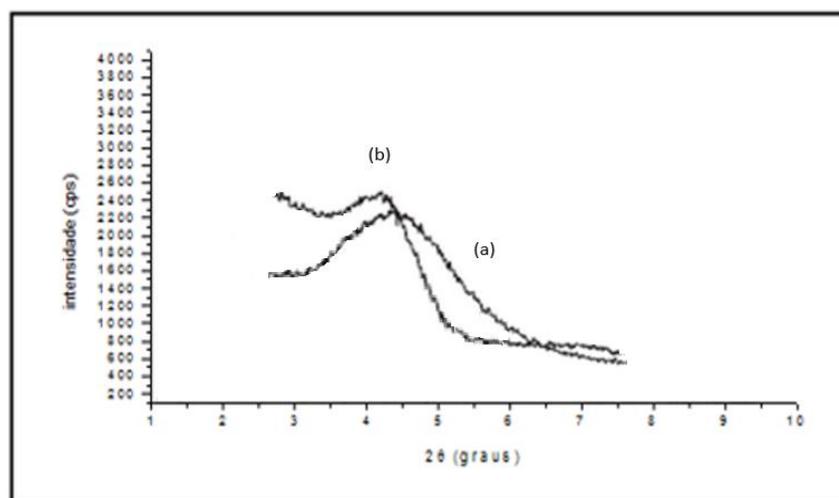


Figura 11 - Difração de raios-X das argilas organofílicas antes (a) e após adsorção (b) do composto benzeno.

As difrações de raios-X das argilas organofílicas antes e após a adsorção do benzeno mostram que após a adsorção deste composto a argila organofílica apresentou maior distância interplanar com valor de 2,10 nm, enquanto antes da adsorção este valor era de 2,08 nm. A expressão de Bragg diz que, quando  $\theta$  diminui o  $d$  aumenta. Os gráficos registram valores crescentes a partir da origem (zero), tanto para as abscissas quanto para as ordenadas por isso os difratogramas de raios-x registram valores decrescentes dos picos representativos de reflexões interplanares, referenciando ao zero, no sentido crescente dos valores do ângulo ( $2\theta$ ). Logo, nos difratogramas a posição correspondente ao menor ângulo está ocupada por pico representativo de distância interplanar maior.

A Tabela 10 reúne os resultados do espaçamento basal obtidos para as argilas esmectitas *in natura* e sódica, secas e hidratadas, e para a argila organofílica antes e depois da adsorção do benzeno.

Tabela 10 - Espaços basais das argilas *in natura* seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção.

<b>Tipo de Argila</b>	<b>Espaçamento Basal (nm)</b>
<i>in natura</i>	1,55
<i>in natura</i> hidratada	1,96
Sódica	1,26
Sódica hidratada	2,45
Organofílica	2,08
Organofílica após uso	2,10

#### 4.1.3 – Área Superficial

As áreas total, interna e externa das argilas foram determinadas pelo procedimento de análise de BET. A área superficial total é o resultado da soma da área da superfície externa e da área dos poros das argilas.

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K sobre as argilas são apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14. Observando o desenvolvimento das isotermas foi estudada a classificação da porosidade segundo o método de classificação do BET. Estas figuras apresentam a distribuição dos volumes adsorvidos do gás nitrogênio *versus* valores da pressão relativa, P/P<sub>0</sub>, que se caracteriza pelo preenchimento dos poros.

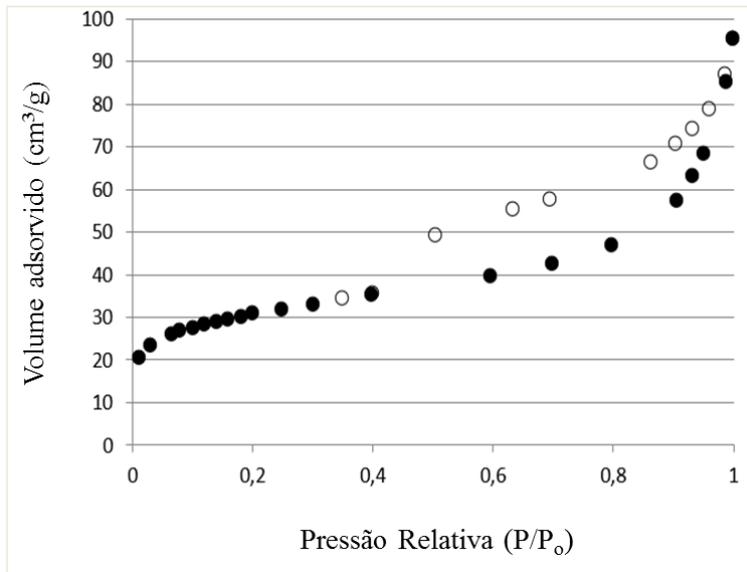


Figura 12 - Isotherma de adsorção e dessorção de BET para a argila *in natura*.

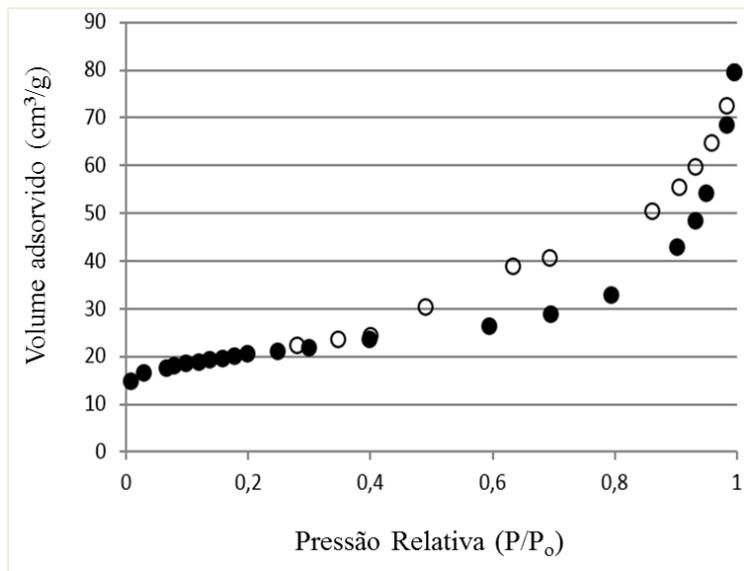


Figura 13 - Isotherma de adsorção e dessorção de BET para a argila sódica.

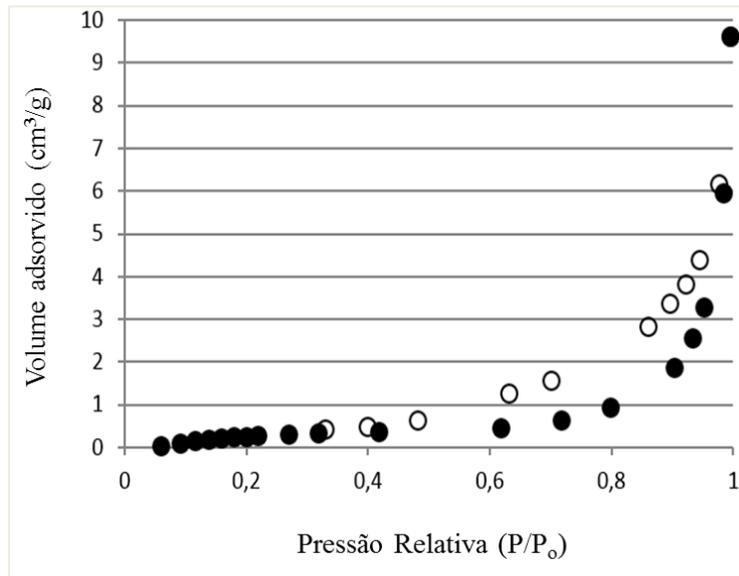


Figura 14 - Isoterma de adsorção e dessorção de BET para a argila organofílica.

A análise de BET mostrou que a argila *in natura* apresenta uma isoterma de adsorção com uma curva característica do Tipo IV e histerese do Tipo H3, segundo a classificação da IUPAC (CONDON, 2006). As isotermas do Tipo IV ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. Na análise de BET realizada na amostra de argila sódica também foi verificado que a isoterma de adsorção apresenta uma curva característica do Tipo IV e histerese do Tipo H3, indicando que neste caso também são observados poros na região de mesoporos ou macroporos. Na argila organofílica a isoterma de adsorção demonstrou uma curva característica do Tipo IV e histerese do Tipo H3.

As Figuras 15 a 17 apresentam a distribuição do volume de poros sobre a superfície das argilas *in natura*, sódica e organofílica, respectivamente. Foi observado que o volume de poros variou, após a realização dos tratamentos químicos com carbonato de sódio e com sal quaternário de amônia. As argilas sódicas e organofílica adquiriram número maior de poros localizados em uma região que apresenta diâmetros de poros maiores. Isso pode indicar um aumento da área superficial das argilas após o tratamento.

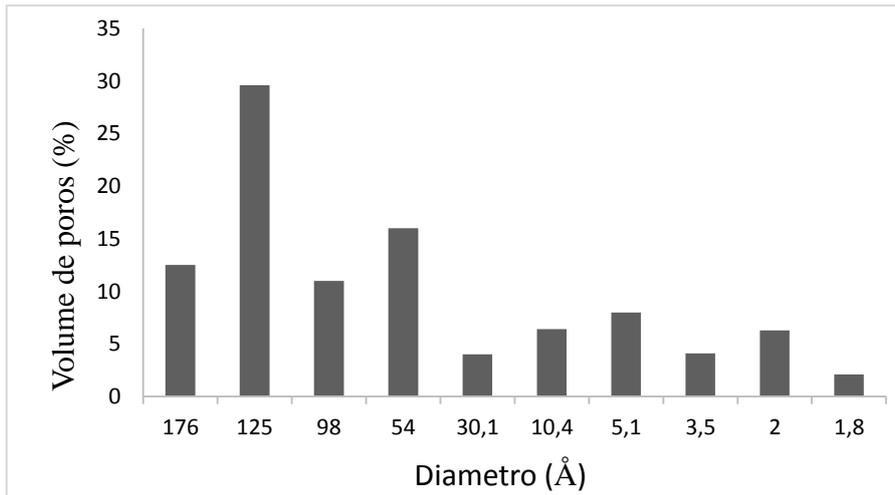


Figura 15 - Distribuição de poros para a argila *in natura*.

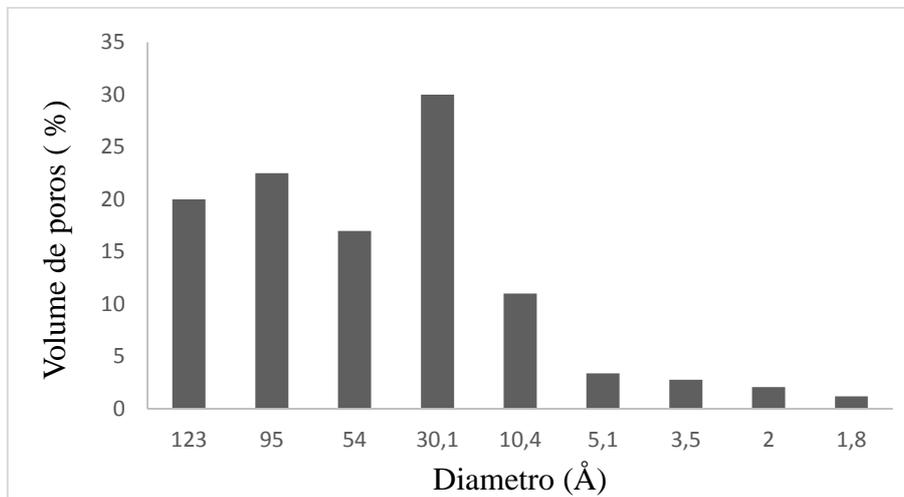


Figura 16 - Distribuição de poros para a argila sódica.

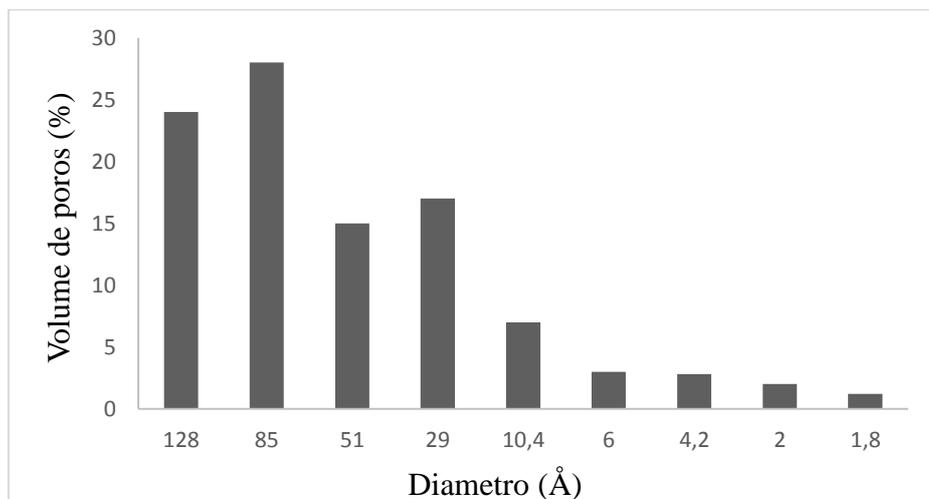


Figura 17 - Distribuição de poros para a argila organofílica.

Avaliando-se as Figuras 15, 16 e 17, observa-se que a distribuição do volume de poros para os três tipos de argila avaliados (*in natura*, sódica e organofílica) concentra-se na região de 30 a 180Å. De acordo com a classificação recomendada pela IUPAC para as faixas de tamanho dos poros, microporos são aqueles com diâmetro inferior a 20Å, mesoporos os que possuem diâmetro entre 20 e 500Å e macroporos os que apresentam diâmetro superior a 500 Å (GREGG e SING, 1982). De acordo com esta classificação pode-se verificar que as três argilas estudadas apresentam estrutura de características mesoporosas e que possuem baixa energia de adsorção, o que corrobora os resultados mostrados pelas isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, nas quais foram observadas isotermas do Tipo IV para as três argilas.

A Tabela 11 apresenta os resultados da avaliação textural obtidos por adsorção de nitrogênio das argilas esmectitas *in natura*, sódica e organofílica utilizadas neste trabalho.

Tabela 11 - Resultado da análise de Área Superficial das argilas *in natura*, sódica e organofílica.

<b>Tipo de Argila</b>	<b>Área poros (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área externa (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área total (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<i>In natura</i>	32	56	89
Sódica	29	41	70
Organofílica	40	67	107

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 11 pode-se observar que o tratamento químico para produção da argila sódica reduz a área superficial do material. O tratamento químico da argila sódica com o sal quaternário de amônio, no entanto, eleva a área superficial sendo a argila organofílica, entre as três argilas, a que apresentou maior área.

## 4.2 - Efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente

Ensaio preliminares foram realizados para avaliar a capacidade de remoção dos compostos benzeno e tolueno e dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  pelas argilas esmectitas nas formas *in natura*, sódica e organofílica. A partir dos resultados obtidos neste ensaio uma única argila foi escolhida para os estudos cinéticos e de equilíbrio. Além disso, foi avaliada a quantidade destes adsorventes que deveria ser empregada nestes mesmos testes. Foram avaliadas as massas de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 g de argila.

Os ensaios foram realizados em batelada com velocidade de agitação de 300 rpm e tempo de ensaio de 120 min. Foram utilizadas soluções individuais dos poluentes cuja concentração inicial foi de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 4.2.1 - Efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente na remoção dos íons metálicos

Os resultados da eficiência de remoção e da capacidade de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  estão expostos nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12 - Eficiências de remoção do íon  $\text{Cu}^{+2}$ . Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa (g)	Eficiência de remoção (%)		
	<i>In natura</i>	Sódica	Organofílica
0,1	82	98	35
0,2	88	97	51
0,5	98	97	98
1,0	98	97	98
2,0	98	97	98
3,0	98	97	98
4,0	98	96	98

Tabela 13 - Capacidades de troca catiônica do íon  $\text{Cu}^{+2}$ . Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa (g)	Capacidade de troca ( $\text{mg.g}^{-1}$ )		
	<i>In natural</i>	Sódica	Organofílica
0,1	2,01	2,42	0,86
0,2	1,07	1,19	0,62
0,5	0,48	0,47	0,47
1,0	0,24	0,23	0,23
2,0	0,12	0,11	0,12
3,0	0,08	0,07	0,08
4,0	0,06	0,05	0,06

Na Figura 18 é representado o comportamento da capacidade de troca catiônica das três argilas para a remoção do íon cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ).

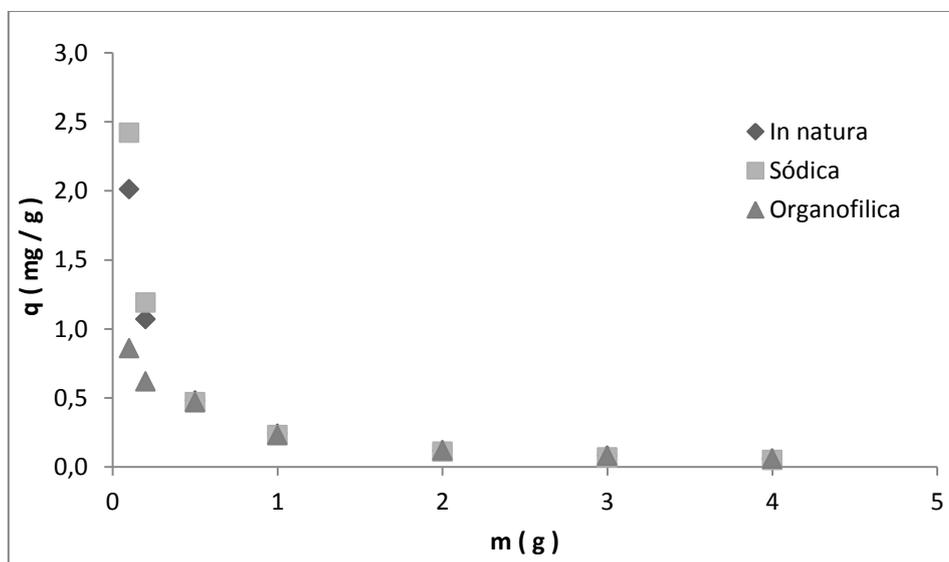


Figura 18 - Evolução da capacidade de troca catiônica com a massa do adsorvente para os íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 12 pode ser visto que as três argilas apresentaram eficiência de remoção acima de 90% para o íon cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ )

quando utilizada uma massa de adsorvente igual ou maior que 0,5 g. No entanto, os dados da Tabela 12 mostram que maiores capacidades de troca catiônica foram observadas quando utilizada uma massa de 0,1g das argilas. Esse comportamento pode ser visualizado através da Figura 18.

Para uma massa de 0,1g de argila, a argila sódica foi a que apresentou maior eficiência de remoção atingindo um valor igual a 98% e uma capacidade de troca catiônica de 2,42 mg.g<sup>-1</sup>. Dessa forma, para a remoção dos íons cobre (Cu<sup>+2</sup>) a argila sódica apresentou resultados mais satisfatórios do que os apresentados pelas argilas *in natura* e organofílica.

Nas Tabelas 14 e 15 estão apresentados os resultados da eficiência de remoção e da capacidade de troca catiônica do chumbo (Pb<sup>+2</sup>) para as três argilas esmectita estudadas.

Tabela 14 - Eficiências de remoção do íon chumbo (Pb<sup>+2</sup>). Condições: concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa (g)	Eficiência de remoção (%)			
	Tipo de argila	<i>In natural</i>	Sódica	Organofílica
0,1		69	99	60
0,2		82	99	78
0,5		99	99	99
1,0		99	98	99
2,0		99	98	99
3,0		99	98	99
4,0		99	99	99

Tabela 15 - Capacidades de troca catiônica do íon chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa(g)	Capacidade de troca ( $\text{mg.g}^{-1}$ )		
	<i>In natural</i>	Sódica	Organofílica
0,1	1,86	2,69	1,61
0,2	1,11	1,33	1,06
0,5	0,53	0,53	0,53
1,0	0,26	0,26	0,26
2,0	0,13	0,13	0,13
3,0	0,08	0,08	0,08
4,0	0,06	0,06	0,06

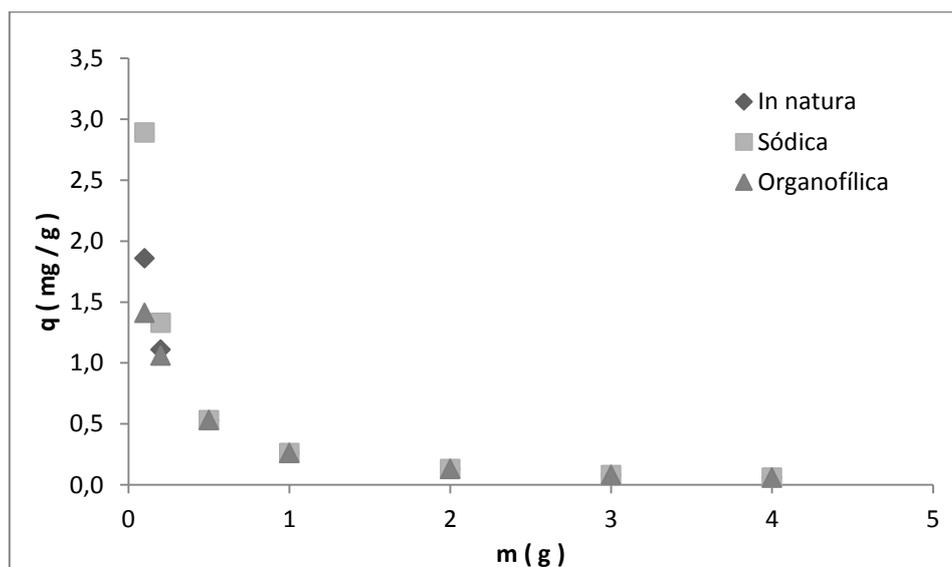


Figura 19 - Evolução da capacidade de adsorção com a massa do adsorvente para os íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Os resultados obtidos nos ensaios preliminares para remoção dos íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ) avaliando as três argilas esmectitas foram semelhantes aos observados para os íons cobre ( $Cu^{+2}$ ). Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que as três argilas apresentaram eficiência de remoção acima de 98% para o íon chumbo ( $Pb^{+2}$ ) quando utilizada uma massa de adsorvente igual ou maior que 0,5 g. Em relação à capacidade

de troca catiônica, os dados da Tabela 14 mostram que maiores capacidades de troca catiônica foram observadas quando utilizada uma massa de 0,1g das argilas. Esse comportamento pode ser visualizado através da Figura 19.

Para uma massa de 0,1g de argila, a argila sódica foi a que apresentou maior eficiência de remoção atingindo um valor igual a 99% com capacidade de troca catiônica igual a 2,69 mg.g<sup>-1</sup>. Assim como observado para os íons cobre (Cu<sup>+2</sup>), a argila sódica apresentou resultados mais satisfatórios do que os apresentados pelas argilas *in natura* e organofílica para a remoção dos íons chumbo (Pb<sup>+2</sup>).

#### 4.2.2 – Efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente na remoção dos compostos benzeno e tolueno

Os resultados da eficiência de remoção e da capacidade adsortiva do benzeno estão expostos nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Tabela 16 - Eficiências de remoção do benzeno. Condições: concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

<b>Massa (g)</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>		
<b>Tipo de argila</b>	<b><i>In natura</i></b>	<b>Sódica</b>	<b>Organofílica</b>
0,1	47	79	81
0,2	51	79	88
0,5	89	91	95
1,0	91	92	97
2,0	92	94	98
3,0	92	95	98
4,0	94	97	98

Tabela 17 - Capacidades de adsorção do benzeno. Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa (g)	Capacidade adsortiva ( $\text{mg.g}^{-1}$ )		
	<i>In natural</i>	Sódica	Organofílica
0,1	1,22	2,00	2,10
0,2	0,66	1,01	1,13
0,5	0,45	0,46	0,49
1,0	0,23	0,23	0,25
2,0	0,12	0,12	0,12
3,0	0,08	0,08	0,08
4,0	0,06	0,06	0,06

Na Figura 20 é representado o comportamento da capacidade de adsorção das três argilas para a remoção do benzeno.

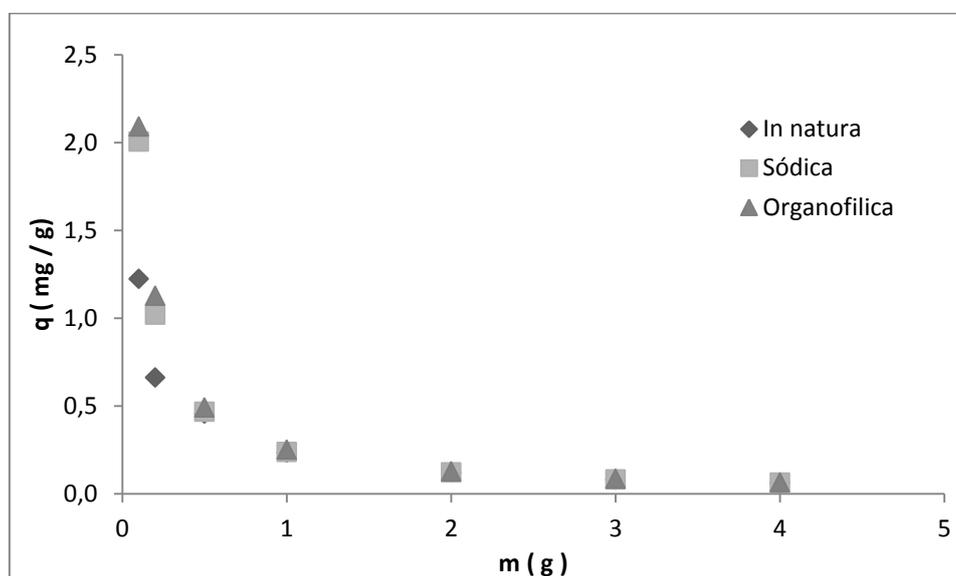


Figura 20 - Evolução da capacidade adsortiva do benzeno com a massa das argilas.

Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Os resultados apresentados na Tabela 16 mostram que a eficiência de remoção do benzeno pelas três argilas avaliadas apresentou valores acima de 89% quando utilizada uma massa de adsorvente igual ou maior que 0,5 g. A análise da Tabela 17 mostra que maiores capacidades de adsorção foram observadas quando utilizada uma massa de 0,1g das argilas, mesmo comportamento observado para a troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). Esse comportamento pode ser visualizado através da Figura 20.

Para uma massa de 0,1 g de argila, a argila organofílica foi a que apresentou maior eficiência de remoção para o benzeno atingindo um valor igual a 81% e capacidade adsortiva de  $2,10 \text{ mg.g}^{-1}$ . No entanto, quando se compara estes valores aos obtidos pelo uso da argila esmectita sódica para remoção desse mesmo composto, observa-se que esta última apresentou valores muito próximos aos apresentados pela argila organofílica, atingindo uma eficiência de remoção de 79% e capacidade adsortiva de  $2,00 \text{ mg.g}^{-1}$ . Diante destes resultados, pode-se constatar que tanto as argilas organofílicas quanto as argilas sódicas podem ser aplicadas ao processo de remoção do benzeno sem prejuízos ao processo.

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentadas as eficiências de remoção e a capacidade adsortiva do composto tolueno nas três argilas.

Tabela 18 - Eficiências de remoção do tolueno. Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa (g)	Eficiência de remoção (%)		
	<i>In natural</i>	Sódica	Organofílica
0,1	48	79	86
0,2	53	80	88
0,5	90	90	96
1,0	92	93	98
2,0	93	95	99
3,0	94	95	99
4,0	95	98	99

Tabela 19 - Capacidades adsorptiva do tolueno. Condições: concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup>, velocidade de agitação 300 rpm e tempo de 120 min.

Massa(g)	Capacidade adsorptiva (mg.g <sup>-1</sup> )		
Tipo de argila	<i>In natural</i>	Sódica	Organofílica
0,1	1,24	2,05	2,20
0,2	0,68	1,03	1,14
0,5	0,46	0,46	0,49
1,0	0,23	0,24	0,25
2,0	0,11	0,12	0,13
3,0	0,07	0,08	0,08
4,0	0,06	0,06	0,06

Na Figura 21 é representado o comportamento da capacidade de adsorção das três argilas para a remoção do tolueno.

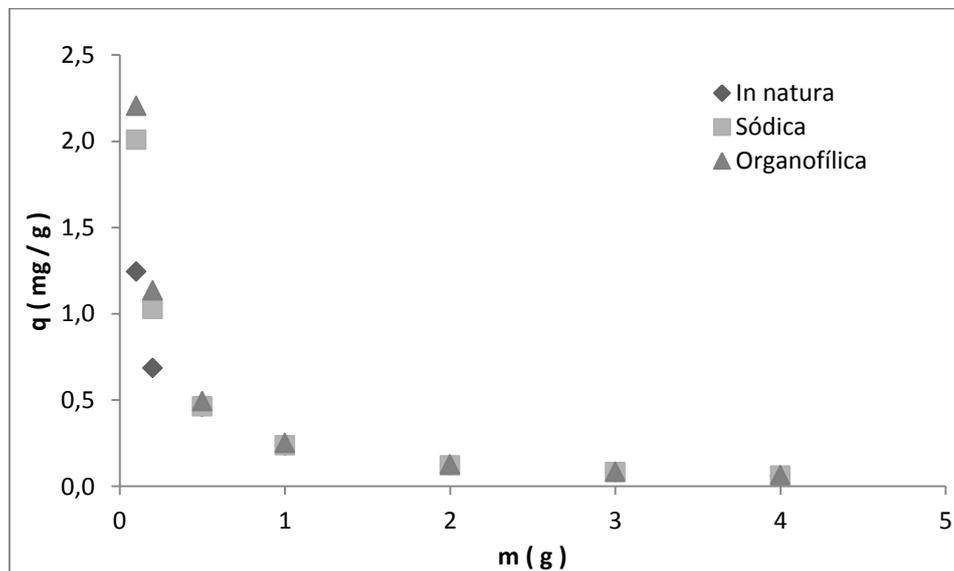


Figura 21 - Evolução da capacidade adsorptiva do tolueno com a massa de argila.

Condições: concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup>, 300 rpm e tempo de 120 min.

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que a eficiência de remoção do tolueno através do uso das três argilas estudadas neste trabalho apresentaram valores acima de 90% quando uma massa de adsorvente igual ou maior que 0,5 g foi utilizada.

Assim como observado nos ensaios para remoção do benzeno, maiores capacidades de adsorção foram observadas quando utilizada uma massa de 0,1g das argilas, o que pode ser observado através dos dados reunidos na Tabela 19. Este comportamento foi o mesmo observado nos processos de troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) e na adsorção do tolueno.

Como esperado, para uma massa de 0,1g de argila, a argila organofílica foi a que apresentou maior eficiência de remoção para o tolueno alcançando um valor igual a 86% e capacidade adsortiva de  $2,20 \text{ mg.g}^{-1}$ . Embora levemente inferiores, os resultados obtidos pela argila sódica para remoção do tolueno foram próximos aos obtidos pela argila organofílica. Com o uso da argila sódica foi observada uma eficiência de remoção de 79% e uma capacidade adsortiva de  $2,05 \text{ mg.g}^{-1}$ . Assim como observado para o composto benzeno, avalia-se que a argila sódica pode ser aplicada satisfatoriamente ao processo de remoção do tolueno.

Ao avaliarem o uso de argilas esmectitas sódica comercial e organofílica produzida com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) para remoção de tolueno, Bedin *et al.* (2013) também encontraram valores muito próximos de eficiência de remoção entre as duas argilas, com a argila sódica apresentando resultados levemente melhores para remoção do tolueno do que a argila organofílica.

Com base nos resultados obtidos para os quatro poluentes de interesse, e considerando uma massa de 0,1g de adsorvente, a argila sódica foi selecionada para a avaliação das cinéticas e do equilíbrio de adsorção do benzeno e tolueno e troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A argila sódica apresentou melhor capacidade de remoção dos íons metálicos quando comparada às argilas *in natura* e organofílica. Em relação aos poluentes orgânicos, apesar de apresentar valores abaixo dos obtidos pela argila organofílica, os resultados obtidos pela argila sódica foram próximos aos desta, o que permite o emprego da argila sódica para remoção dos orgânicos. Desta forma, quando comparado o ganho na eficiência de remoção dos íons metálicos com a perda pouco significativa na eficiência de remoção dos compostos orgânicos, justifica-se a aplicação da argila sódica para remoção dos quatro poluentes avaliados.

#### 4.3 - Planejamento fatorial experimental

Para avaliar o efeito dos parâmetros velocidade de agitação (V), temperatura (T) e pH sobre o processo de adsorção dos íons de cobre pela argila foi empregada a técnica de planejamento fatorial experimental composto com face centrada.

Tabela 20 - Matriz do planejamento fatorial composto com face centrada com os valores da resposta, capacidades de troca de íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) em argila sódica.

Amostra	T (°C)	V(rpm)	pH	Q $\text{Cu}^{+2}$ (mg/g)
01	-1	-1	-1	2,328
02	-1	-1	1	2,891
03	-1	1	-1	2,710
04	-1	1	1	2,605
05	1	-1	-1	1,125
06	1	-1	1	2,501
07	1	1	-1	0,901
08	1	1	1	1,550
09	-1	0	0	2,635
10	1	0	0	1,520
11	0	-1	0	2,235
12	0	1	0	2,030
13	0	0	-1	2,165
14	0	0	1	2,550
15	0	0	0	2,240
16	0	0	0	2,245

A Tabela 20 apresenta a média dos resultados obtidos a partir da construção da matriz de planejamento com a combinação dos níveis dos parâmetros estudados. Os experimentos foram realizados em duplicata para todos os níveis. Os resultados da variável resposta (quantidade trocada de  $\text{Cu}^{2+}$  pelo  $\text{Na}^+$  da argila sódica) de cada um das combinações dos fatores experimentais foram tratados por análise de regressão, para descrever os efeitos das variáveis independentes através de um modelo matemático.

Os resultados da capacidade de troca catiônica foram submetidos à análise da variância. A Tabela 21 apresenta a avaliação do modelo pela análise de variância (ANOVA) para os íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Observa-se que a regressão explica 99,32% da variância em torno da troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ .

Tabela 21 - Análise de variância para ajuste de um modelo quadrático para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  (ANOVA)

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Variação explicada ( $R^2$ )	Máximo de variação explicável						
Regressão	10,084413	9	1,12049	99,32%	99,61%						
Resíduo	0,088738	22	0,004034	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Teste F</th> </tr> <tr> <th>Reg.</th> <th>Res.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>129</td> <td>1,47</td> </tr> </tbody> </table>		Teste F		Reg.	Res.	129	1,47
Teste F											
Reg.	Res.										
129	1,47										
falta de ajuste	0,048661	5	0,009732								
Erro puro	0,040077	17	0,002357								
<b>Total</b>	10,15321	31									

Um critério de avaliação da existência, ou não, de falta de ajuste do modelo matemático aos dados experimentais, é a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e média quadrática devido ao erro puro. Esta razão assume o valor de 4,13 para os íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Um teste F aplicado aos valores calculados indica que não há evidências de falta de ajuste para o modelo.

A significância da regressão foi calculada a partir do valor da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo, assumindo um valor de 277 para o íon  $\text{Cu}^{+2}$ , qualificando a equação como significativa ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

Com a análise estatística observou-se que o coeficiente de regressão foi de  $R^2 = 0,99$ . Através da regressão dos dados experimentais, foi possível obter o modelo matemático codificado, Equação 31, para o sistema experimental, que apresenta apenas os parâmetros que se mostraram significativos ao serem submetidos à avaliação da regressão, ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

$$q_{Cu^{+2}} = 2,244393 - 0,557375 T - 0,167615 T^2 - 0,128415 V - 0,112715 V^2 + 0,286805 \text{ pH} + 0,112285 \text{ pH}^2 - 0,158881 (T * V) + 0,195894 (T * \text{pH}) - 0,174131 (V * \text{pH}). \quad (31)$$

onde  $q_{Cu^{+2}}$  é a capacidade de troca catiônica dos íons cobre ( $Cu^{+2}$ ) pela argila sódica.

A análise do diagrama de Pareto apresentado na Figura 22, evidenciou que o processo de troca catiônica dos íons cobre ( $Cu^{+2}$ ) na argila sódica foi influenciado de maneira significativa pela temperatura, pH e velocidade tanto na variação linear (L) quanto em ordem quadrática (Q). A temperatura se mostrou o fator mais significativo, influenciado negativamente o sistema, ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ ). Quanto aos efeitos de interação, todos apresentaram influência significativa.

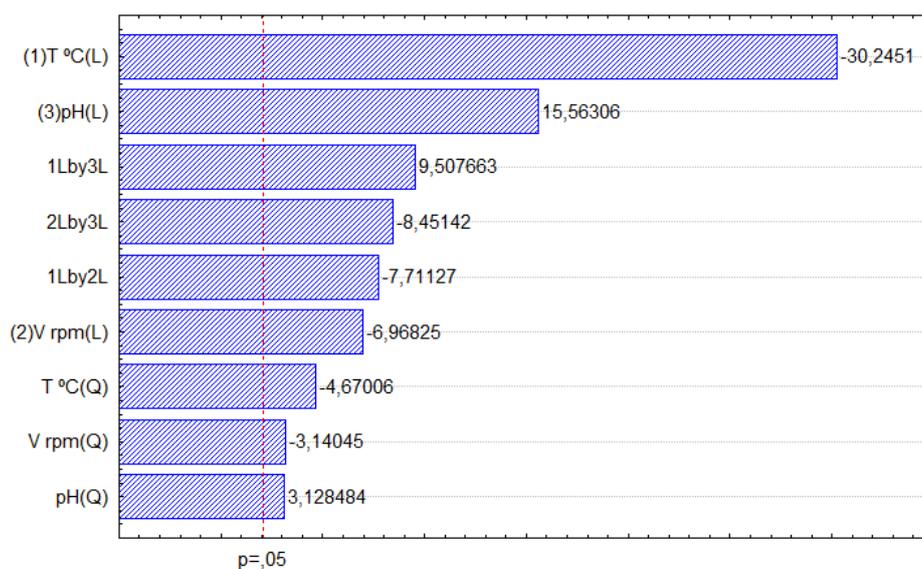


Figura 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de troca catiônica como resposta investigada para o íon  $Cu^{+2}$ .

As Figuras 23 e 24 apresentaram as superfícies de resposta que foram construídas para a troca catiônica dos íons  $Cu^{+2}$  pela argila sódica.

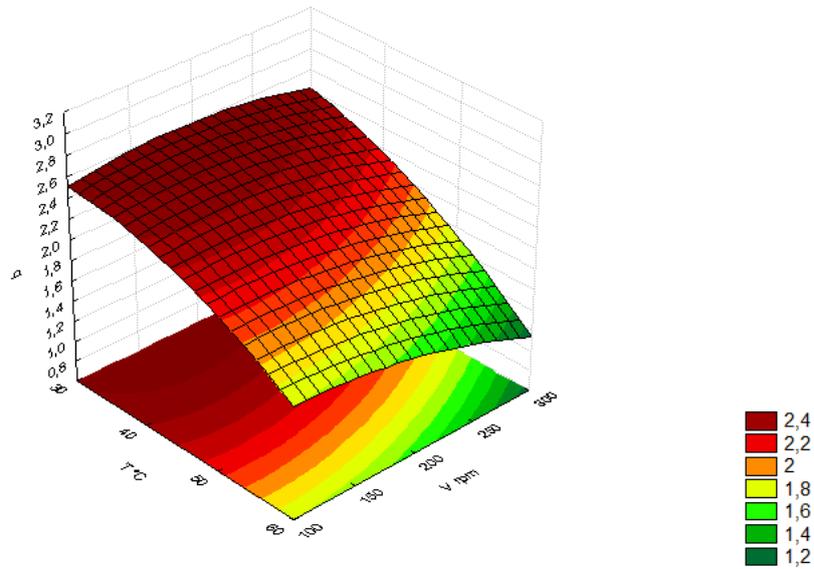


Figura 23 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação, mantendo o pH constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) pela argila sódica.

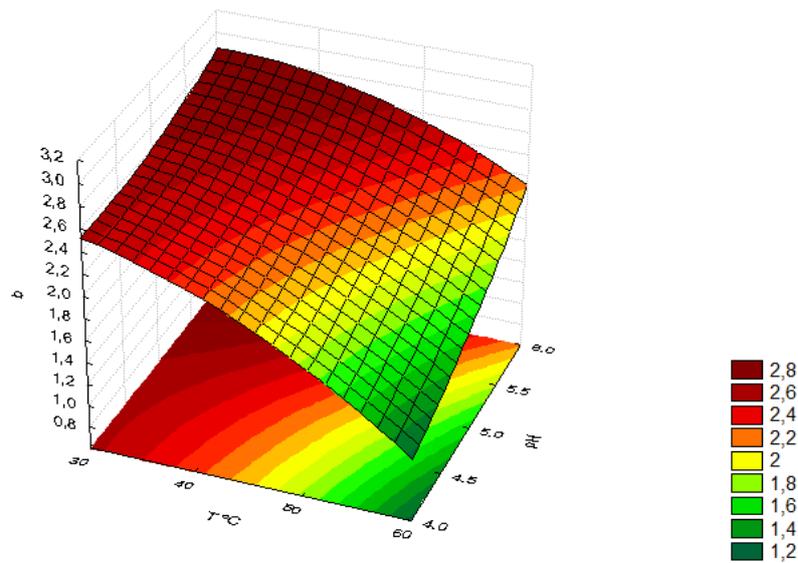


Figura 24 - Superfície de resposta: influência das variáveis pH e temperatura, mantendo a velocidade de agitação constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) pela argila sódica.

A Figura 23 apresenta o comportamento na quantidade de remoção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  pela argila sódica em função da velocidade de agitação e temperatura. Analisando a superfície de resposta verifica-se que os níveis de velocidade de agitação apresentaram uma variação pequena. Mas se mostrou mais favorável entorno do ponto central ( 200 rpm ). Nos níveis de temperatura, verificou-se uma variação bem acentuada, deslocando-se no sentido negativo da temperatura, indicando, que a temperatura de

30°C é a que apresenta melhores condições para realizar os experimentos. Na Figura 24 são avaliados os efeitos da temperatura e do pH. A observação da Figura 24 indica a existência de interação significativa positiva entre o pH e a temperatura, onde é possível encontrar valores mais elevados da capacidade de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  pela argila sódica observando-se um ponto onde a capacidade de troca catiônica é maximizada, com valor próximo a  $2,90 \text{ mg.g}^{-1}$ . Foi observado que a região otimizada se encontra em torno dos pontos: velocidade de agitação de 200 rpm, temperatura 30°C e pH de 6,0.

Do mesmo modo, realizou-se o planejamento fatorial composto com face centrada para os íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). Os resultados médios obtidos estão reunidos na matriz de planejamento mostrada na Tabela 22. Os experimentos foram realizados em duplicata para a comprovação dos resultados.

Tabela 22 – Matriz do planejamento fatorial composto com face centrada para a troca dos íons  $\text{Pb}^{+2}$  em argila sódica.

Amostra	T (°C)	V(rpm)	pH	Q $\text{Pb}^{+2}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
01	-1	-1	-1	2,561
02	-1	-1	1	3,180
03	-1	1	-1	2,981
04	-1	1	1	2,865
05	1	-1	-1	1,162
06	1	-1	1	2,450
07	1	1	-1	1,140
08	1	1	1	1,705
09	-1	0	0	2,798
10	1	0	0	1,572
11	0	-1	0	2,379
12	0	1	0	2,230
13	0	0	-1	2,381
14	0	0	1	2,895
15	0	0	0	2,465
16	0	0	0	2,465

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial para a remoção dos íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ) pela argila sódica, foi realizada uma regressão para se avaliar a significância dos dados experimentais.

A Tabela 23 apresenta a análise de variância (ANOVA) para remoção dos íons  $Pb^{+2}$  pela argila sódica. Pode-se observar que a regressão explica 99,07% da variância em torno da troca catiônica dos íons  $Pb^{+2}$ .

Tabela 23 - Análise de variância para ajuste de um modelo quadrático para os íons  $Pb^{+2}$  (ANOVA)

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada ( $R^2$ )	Máximo de variação explicável
Regressão	11,454231	9	1,272692	99,07%	99,28%
Resíduo	0,164803	22	0,007491	<b>Teste F</b>  <b>Reg. Res.</b>  73 1,2	
falta de ajuste	0,081844	5	0,016369		
Erro puro	0,082959	17	0,00488		
<b>Total</b>	<b>11,56383</b>	<b>31</b>			

A existência, ou não, de falta de ajuste do modelo matemático aos dados experimentais foi avaliada e a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e média quadrática devido ao erro puro apresentou o valor de 3,35 para os íons  $Pb^{+2}$ . Um teste F aplicado aos valores calculados indicou não haver evidências de falta de ajuste para o modelo obtido.

A significância da regressão foi calculada a partir do valor da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo, apresentando um valor de 170 para os íons  $Pb^{+2}$ , qualificando a equação como significativa ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ ).

Os resultados da variável resposta (quantidade trocada de  $Pb^{2+}$  pelo  $Na^+$  da argila sódica) de cada uma das combinações dos fatores experimentais foram tratados por análise de regressão, para verificar a possibilidade de descrever os efeitos das variáveis independentes através de um modelo. A Equação 32 apresenta o modelo obtido para os íons  $Pb^{+2}$  a partir da regressão.

$$q_{Pb^{+2}} = 2,450577 - 0,635612 T - 0,256993 T^2 - 0,080896 V - 0,135903 V^2 + 0,286986 pH - 0,195897 pH^2 - 0,109144 ( T * V ) + 0,168608 ( T * pH ) - 0,182169 ( V * pH ). \quad (32)$$

onde  $q_{Pb^{+2}}$  é a capacidade de troca catiônica dos íons cobre ( $Pb^{+2}$ ) pela argila sódica.

De acordo com o diagrama de Pareto, Figura 25, todas as variáveis de entrada possuem efeitos lineares e quadráticos significativos sobre a quantidade de íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ) trocados pela argila. A temperatura apresentou maior influência sobre o sistema de troca catiônica, dentre as demais variáveis estudadas e nas faixas de níveis investigados. As três interações apresentaram influências significativas.

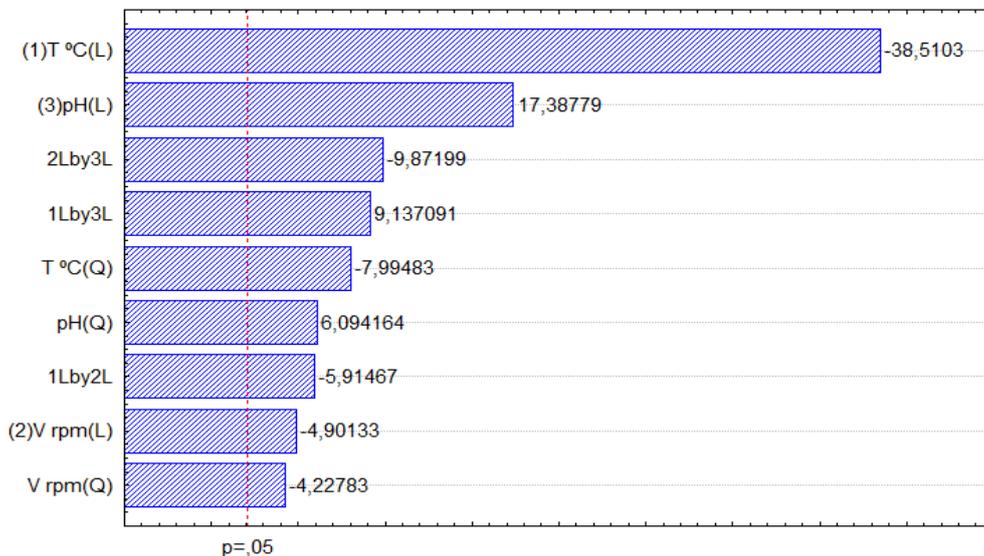


Figura 25 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de troca catiônica como resposta investigada para os íons  $Pb^{+2}$ .

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os gráficos referentes às superfícies de resposta do planejamento fatorial que foram realizadas para o experimento de troca catiônica dos íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ) em argila sódica. Analisando a superfície de resposta da influência da interação da temperatura pela velocidade de agitação, Figura 26, verifica-se que a variação da velocidade reuniu melhores condições em torno do ponto central (200 rpm) e no sentido negativo da temperatura, que indica melhores condições para realizar os experimentos em torno da temperatura de 30°C. Na Figura 27 observa-se a interação dos fatores temperatura e pH. Pode ser observado que o pH

influenciou de maneira mais significativa no sentido positivo da superfície e no sentido negativo da temperatura. Reunido melhor condição nas proximidades dos pontos de temperatura de 30°C e pH de 6,0 onde se verificou a região de máxima capacidade de troca catiônica com valor próximo a 3,20 mg.g<sup>-1</sup>.

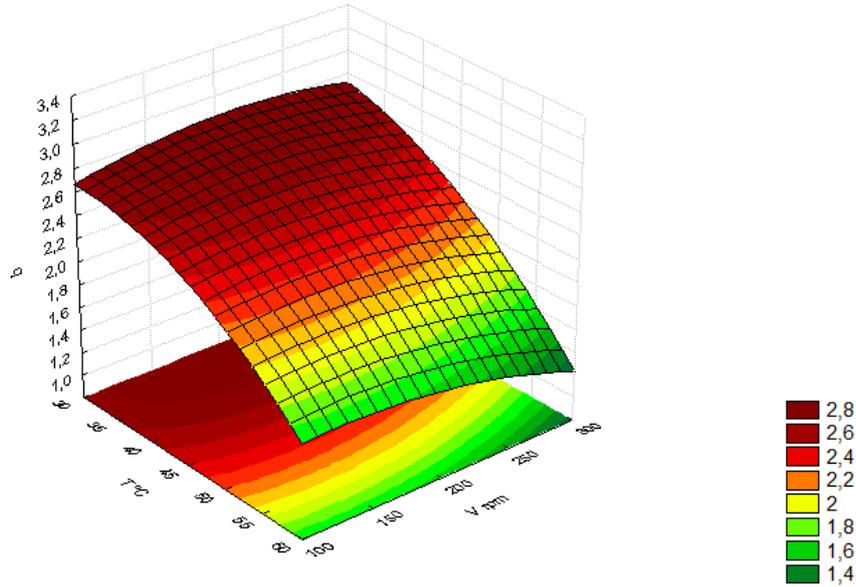


Figura 26 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação, mantendo o pH constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons Pb<sup>+2</sup> em argila sódica.

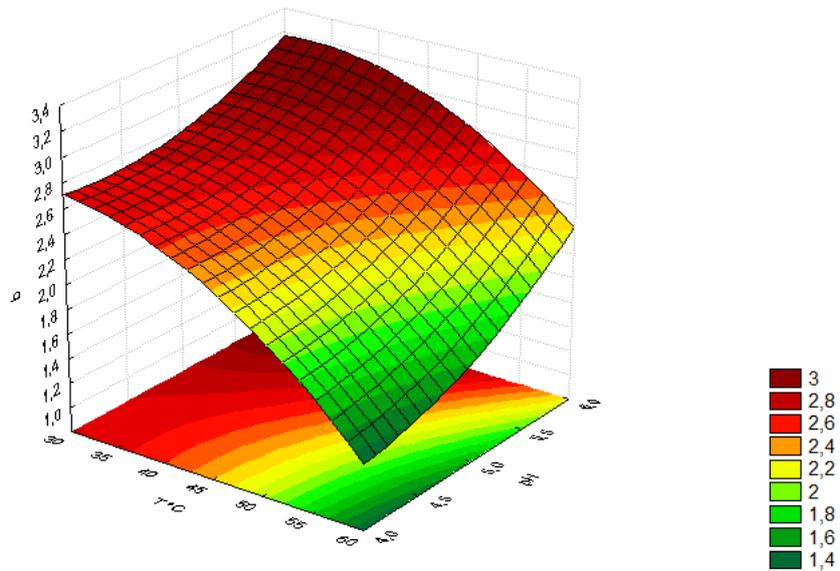


Figura 27 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e pH, mantendo a velocidade de agitação constante no ponto central, sobre a resposta troca catiônica dos íons Pb<sup>+2</sup> em argila sódica.

Em sistemas de troca catiônica, o pH do meio altera a natureza das cargas na superfície do adsorvente, e por consequência, o nível de atração entre as moléculas do sistema. No presente trabalho os modelos indicam que as regiões de máxima adsorção estão no pH igual a 6,0 para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ . A velocidade de agitação tem influência sobre a camada limite formada na interface fluido-sólido. Nesta pesquisa foi verificado que a melhor velocidade foi 200 rpm. Provavelmente, a velocidade superior dificulta a fixação dos íons nos sítios ativos da argila e a velocidade menor não é suficiente para romper a camada limite na superfície do adsorvente. A influência do sinal negativo da temperatura pode ser explicada por se tratar de compostos que ao aumentar as temperaturas sofrerá aumento de sua capacidade de solubilização.

Condições semelhantes foram utilizadas por Eloussaief e Benzina (2010) que realizaram a avaliação da troca catiônica de íons  $\text{Pb}^{+2}$  por argilas verde e vermelha do sudeste da Tunísia. Os autores realizaram os estudos cinéticos e de equilíbrio em um pH de 7,0 e velocidade de agitação de 200 rpm. Em relação ao pH, Eloussaief e Benzina (2010) avaliaram uma faixa de 4,0 a 7,5 para este parâmetro observando que valores próximos da neutralidade apresentaram melhores resultados. Ainda de acordo com estes autores, a capacidade de remoção do  $\text{Pb}^{+2}$  diminui quando o pH se torna mais básico e em valores de pH próximos de 8,0 a precipitação dos íons  $\text{Pb}^{+2}$  é observada.

Bhattacharyya e Gupta (2006) avaliaram a remoção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  pelo uso de argilas kaolinita e montmorilonita e suas modificações. Em seu estudo, os autores avaliaram a faixa de pH de 1,0 a 6,0 e observaram um aumento da capacidade adsorptiva do íon  $\text{Cu}^{+2}$  com o aumento do pH. No entanto, segundo Bhattacharyya e Gupta (2006), os experimentos para remoção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  não podem ser realizados com pH maiores que 6,0 devido a baixa solubilidade dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e a ocorrência da precipitação destes íons de forma que conclusões errôneas em relação à capacidade adsorptiva podem ser realizadas. Bhattacharyya e Gupta (2006) realizaram seus experimentos cinético e de equilíbrio com pH de 5,7.

O grau de uniformidade dos modelos pode ser avaliado através do gráfico dos valores observados experimentalmente *versus* os valores previstos para a variável de resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), conforme mostrado nas Figuras 28 e 29. Observa-se nestes gráficos que os pontos experimentais estão próximos da linha contínua, garantindo assim a normalidade dos resíduos.

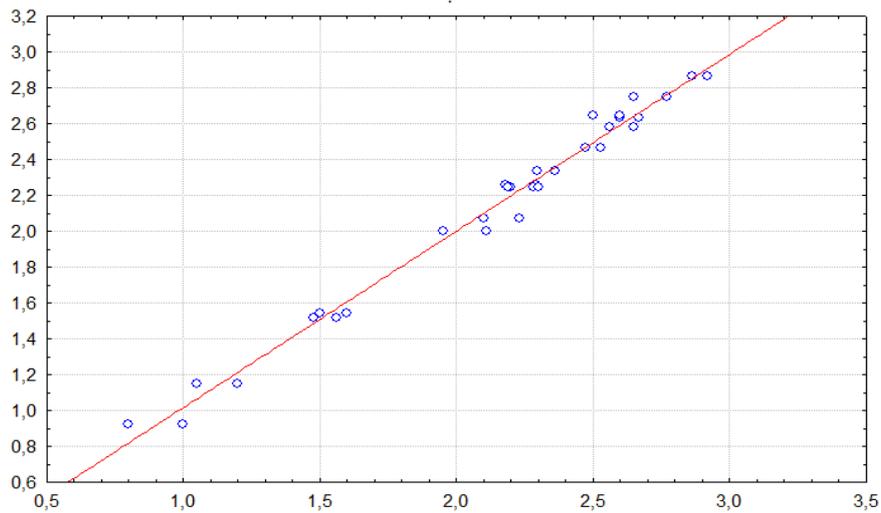


Figura 28 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ .

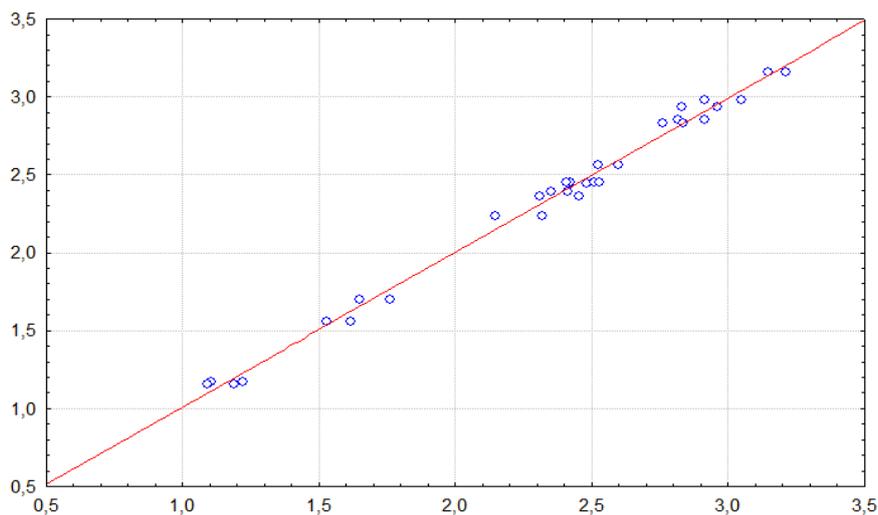


Figura 29 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dos íons  $\text{Pb}^{+2}$ .

Nas Figuras 30 e 31 estão representados os gráficos dos resíduos. Como pode ser observado, os resíduos se apresentam distribuídos de forma aleatória o que evidencia não seguir uma tendência geométrica e com média central, caracterizando uma variância constante dos erros. Isto demonstra a confiabilidade dos dados apresentados neste planejamento.

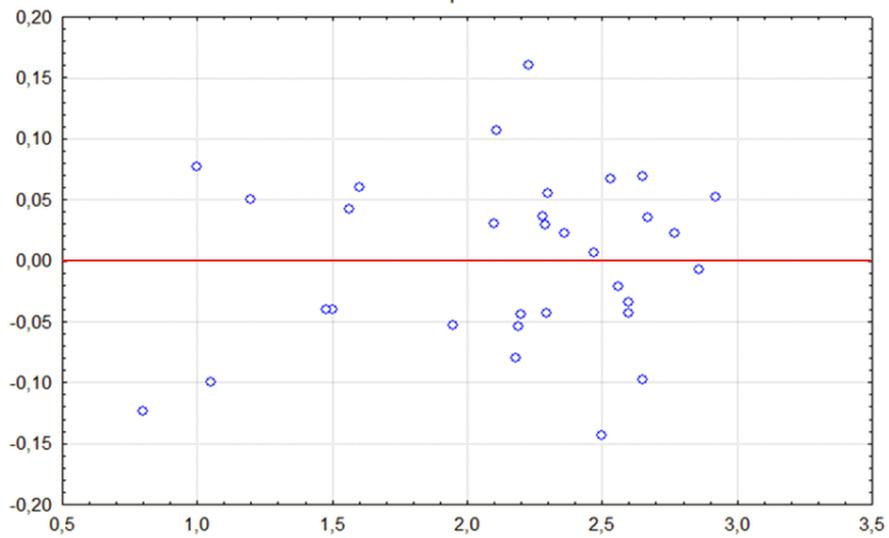


Figura 30 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para o íon  $\text{Cu}^{+2}$ .

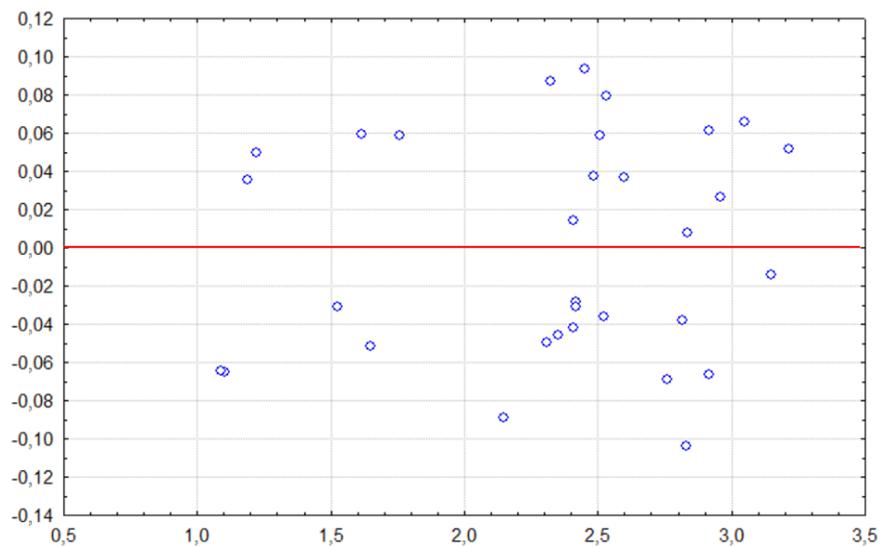


Figura 31 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para o íon  $\text{Pb}^{+2}$ .

Para avaliação do processo adsorptivo do composto aromático benzeno em argila sódica foram estudados os parâmetros temperatura, velocidade de agitação e pH. A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para o processo adsorptivo do composto benzeno em argila sódica.

Tabela 24 - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com os valores das capacidades de adsorção para o composto benzeno em argila sódica.

Amostra	T(°C)	V (rpm)	pH	QB (mg/g)
01	-1	-1	-1	0,374
02	-1	-1	1	1,010
03	-1	1	-1	3,239
04	-1	1	1	3,501
05	1	-1	-1	0,242
06	1	-1	1	0,816
07	1	1	-1	2,788
08	1	1	1	3,248
09	0	0	0	1,667

Na Tabela 25 é apresentada a análise da variância (ANOVA) para o composto benzeno. Observa-se que a regressão consegue explicar 99,58% da variância em torno da resposta de adsorção do composto orgânico benzeno. A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> foi realizada uma regressão linear, dos dados experimentais. Para se avaliar a significância da regressão calculou-se a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo, assumindo um valor de 2.382 para o composto benzeno, qualificando a equação como significativa com 95% de confiança.

Tabela 25 - Análise de variância para ajuste do composto benzeno (ANOVA)

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Variação explicada (R <sup>2</sup> )	Máximo de variação explicável
Regressão	28,001116	6	4,666853	99,58%	99,98%
Resíduo	0,021550	11	0,001959	<b>Teste F</b>  <b>Reg. Res.</b>  708 1,22	
Falta de ajuste	0,011550	2	0,005775		
Erro puro	0,010200	9	0,001111		
<b>Total</b>	28,11884	17			

A análise da regressão apresentou coeficiente de  $R^2 = 0,99$ , assim foi possível obter um modelo matemático codificado para a adsorção do composto benzeno em argila sódica com os coeficientes estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%. O modelo obtido está representado na Equação 33.

$$q_b = 1,876333 + 0,241500 \text{ pH} + 1,291875 \text{ V} - 0,128625 \text{ T} - 0,061125 (\text{pH} * \text{V}) + 0,017125 (\text{pH} * \text{T}) - 0,047250 (\text{V} * \text{T}) \quad (33)$$

onde  $q_b$  é a capacidade adsorptiva do composto benzeno pela argila sódica.

Pelo diagrama de Pareto, Figura 33, observou-se que todas as variáveis de entrada apresentaram efeito significativo no processo de adsorção do composto benzeno, sendo a velocidade de agitação o parâmetro de maior efeito sobre a adsorção do benzeno em argila sódica. Na análise das interações entre as variáveis de entrada, a interação entre a velocidade de agitação e o pH foi a única que apresentou efeito significativo.

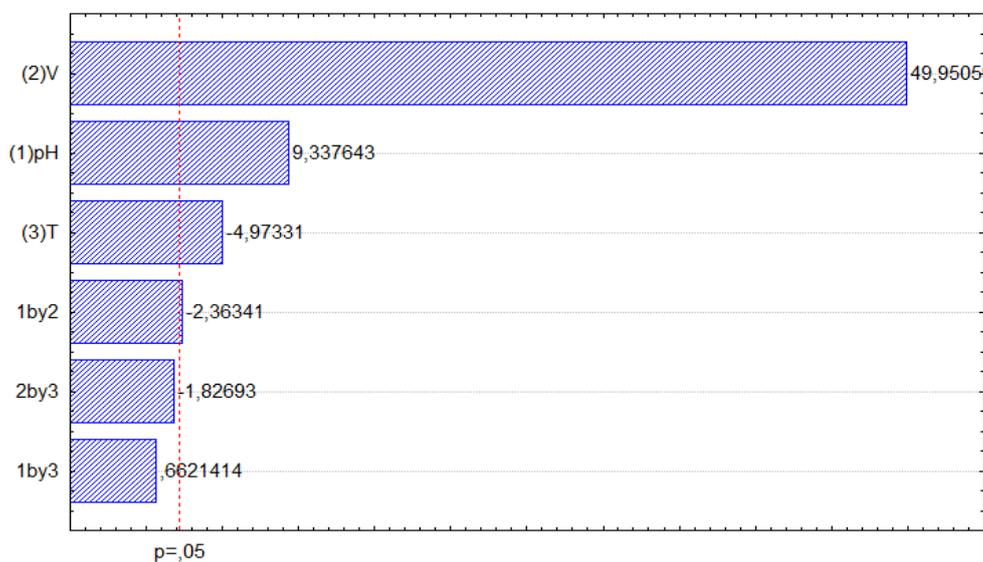


Figura 32 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de adsorção ( $q$ ) como resposta investigada para o benzeno em argila sódica

A superfície de resposta foi construída para os parâmetros significativos e está representada na Figura 33.

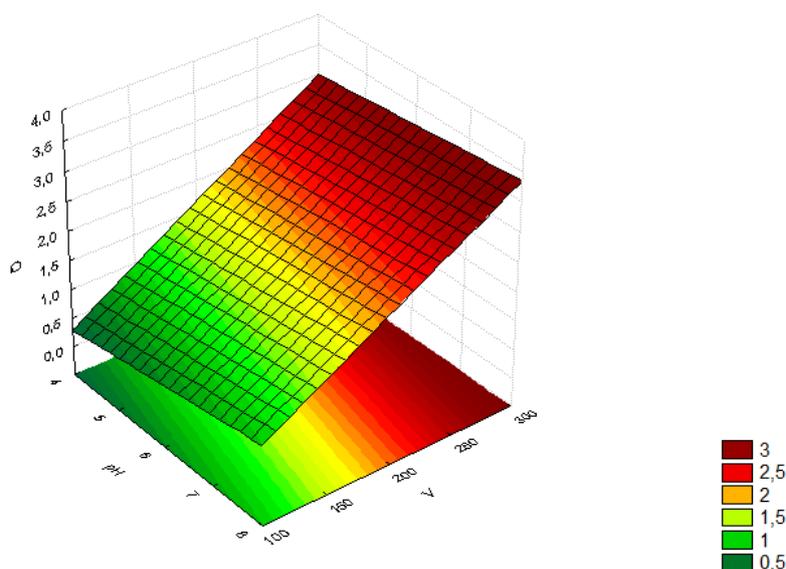


Figura 33 - Superfície de resposta: influência das variáveis pH e velocidade de agitação, mantendo a temperatura constante no ponto central, sobre a resposta capacidade adsortiva do composto benzeno em argila sódica.

Na figura 33 é apresentada a superfície de resposta da influência das variáveis pH e velocidade de agitação sobre a capacidade de adsorção de benzeno em argila sódica. Pode-se verificar que a velocidade de agitação apresentou uma influencia muito grande no sentido positivo da superfície e que o pH maior apresentou melhores resultados. Foi observado que a superfície de resposta apresentou uma capacidade máxima adsortiva de  $3,45 \text{ mg.g}^{-1}$ , de benzeno em argila sódica. A região otimizada encontra-se em torno dos pontos: velocidade de agitação de 300 rpm, temperatura  $30^{\circ}\text{C}$  e pH de 8,0. Neste experimento foi usada uma massa de 0,1g e uma concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O mesmo procedimento experimental foi aplicado para o composto tolueno. Realizou-se o planejamento fatorial  $2^3$  e a partir dos resultados obtidos, Tabela 26, foi realizada uma regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 26 - Planejamento fatorial experimental  $2^3$  para a adsorção do composto tolueno pela argila sódica.

Amostra	pH	V (rpm)	T(°C)	Q <sub>T</sub> (mg/g)
01	-1	-1	-1	0,593
02	-1	-1	1	1,272
03	-1	1	-1	3,322
04	-1	1	1	3,648
05	1	-1	-1	0,178
06	1	-1	1	0,977
07	1	1	-1	3,072
08	1	1	1	3,562
09	0	0	0	1,897

A Tabela 27 apresenta a análise de variância (ANOVA) realizada para avaliação do modelo para o composto tolueno. Observa-se que a regressão pode explicar 99,71% da variância da adsorção do composto orgânico tolueno. A significância da regressão foi avaliada a partir do valor da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo, assumindo um valor de 639 para o composto tolueno, classificando-a como significativa com 95% de confiança.

Tabela 27 - Análise de variância para ajuste do composto tolueno (ANOVA)

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R <sup>2</sup> )	Máximo de variação explicável
Regressão	29,745867	6	4,957645	99,71%	99,91%
Resíduo	0,085373	11	0,007761	<b>Teste F</b>  <b>Reg Res</b>  206 2,34	
Falta de ajuste	0,058771	2	0,029385		
Erro puro	0,026602	9	0,002956		
<b>Total</b>	29,83124	17			

A análise dos coeficientes de regressão obteve  $R^2 = 0,99$  e os coeficientes de regressão com significância ( $p < 0,05$ ) são apresentados na Equação 34.

$$q_T = 2,057889 + 1,322625 V + 0,287000 \text{ pH} - 0,131125 T - 0,082375 (\text{pH} * V) + 0,035625 (\text{pH} * T) + 0,046500 (V * T) \quad (34)$$

A partir do diagrama de Pareto, Figura 34, observa-se que todas as variáveis de entrada foram significativas para o processo de adsorção do tolueno pela argila sódica, sendo a velocidade de agitação a variável de maior significância. As interações entre as variáveis pH e velocidade de agitação e temperatura e velocidade de agitação apresentaram significância no processo adsorptivo, dentro dos níveis estudados.

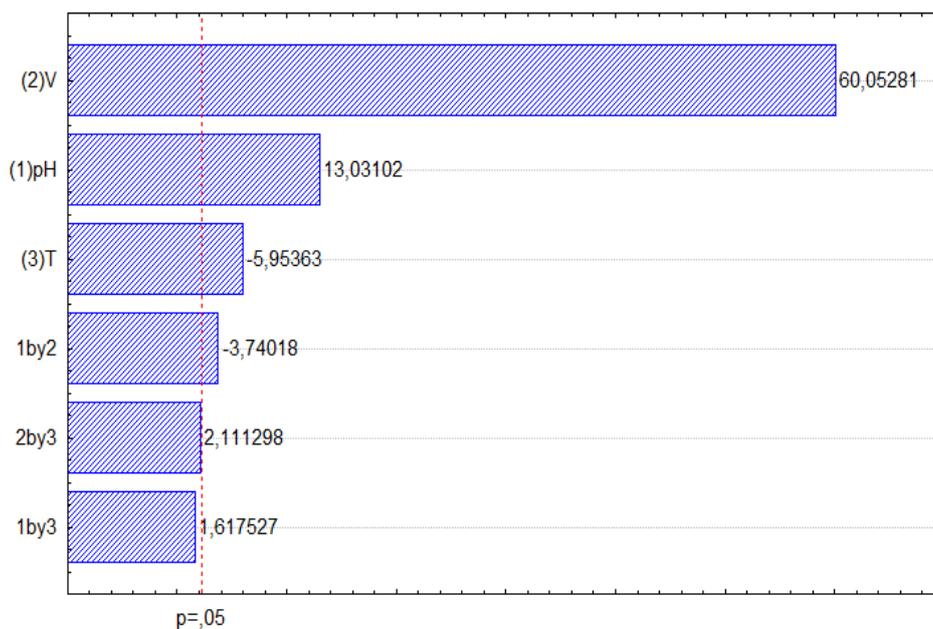


Figura 34 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a capacidade de adsorção  $q$  (mg / g ) como resposta investigada para o tolueno em argila sódica.

Foram construídas superfícies de respostas com as combinações das variáveis que apresentaram significância no processo, Figuras 35 e 36.

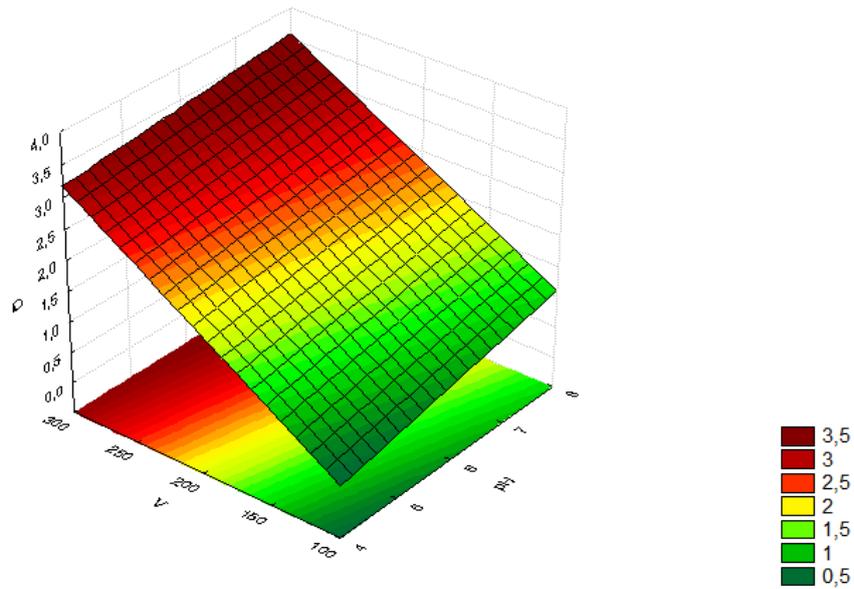


Figura 35 - Superfície de resposta: influência das variáveis pH e velocidade de agitação, mantendo a temperatura constante no ponto central, sobre a resposta capacidade adsorptiva do composto tolueno em argila sódica.

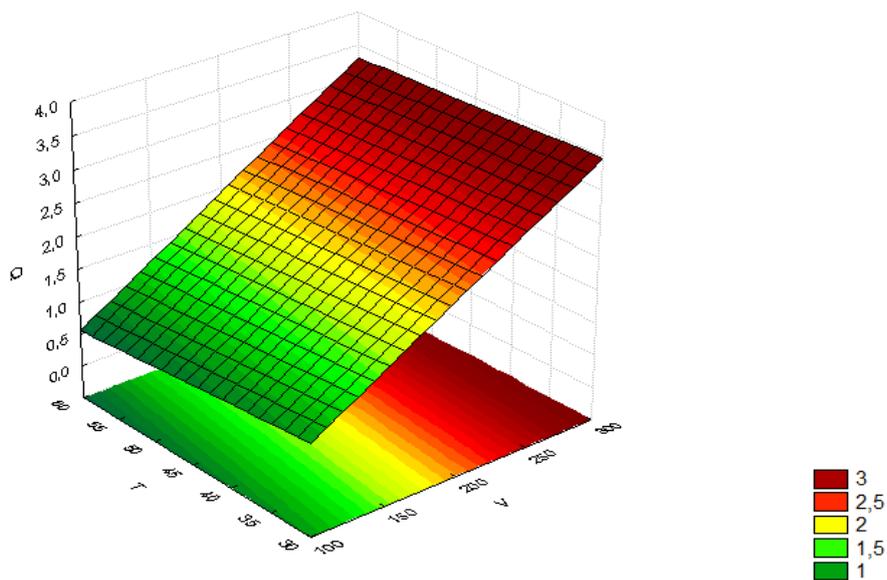


Figura 36 - Superfície de resposta: influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação, mantendo o pH constante no ponto central, sobre a resposta capacidade adsorptiva do composto tolueno em argila sódica.

Na Figura 35 foi construída a superfície de resposta da influência das variáveis pH e velocidade de agitação sobre a adsorção do tolueno em argila sódica. Analisando a superfície de respossto percebe-se que a velocidade de agitação e o pH apresentaram

influência positiva no sentido crescente das variáveis. A Figura 36 representa a superfície de resposta da influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação sobre a adsorção do tolueno em argila sódica. Observou-se que a variável velocidade de agitação influenciou positivamente no sentido crescente e que a variação da temperatura exerceu influência negativa sobre a adsorção.

Analisando ainda as Figuras 35 e 36, pode-se verificar que a capacidade máxima adsortiva de tolueno em argila sódica foi de  $3,65 \text{ mg.g}^{-1}$ . Esta capacidade foi verificada na superfície de resposta que apresentou a interação das variáveis velocidade de agitação e pH, confirmando a interação de maior efeito significativo observado através do diagrama de Pareto (Figura 34). A região otimizada encontra-se em torno dos pontos: velocidade de agitação de 300 rpm, temperatura  $30^\circ\text{C}$  e pH de 8,0.

Para avaliar o grau de uniformidade dos dados experimentais em relação ao modelo foram construídos os gráficos dos valores observados experimentalmente *versus* os valores previstos, para a variável de resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). As Figuras 37 e 38 mostram os gráficos obtidos para o benzeno e tolueno, respectivamente. A análise dessas figuras mostra que os pontos experimentais estão distribuídos próximos à reta, indicando dessa forma a normalidade dos dados.

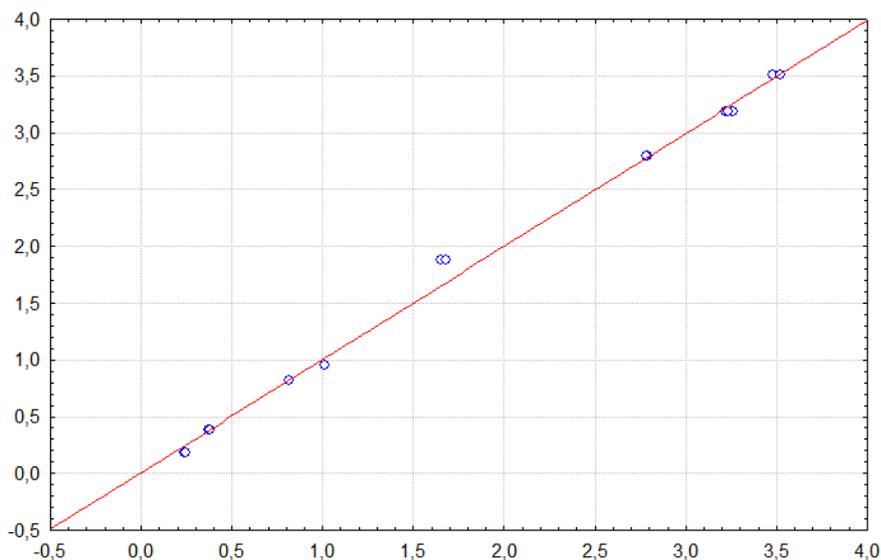


Figura 37 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) do composto benzeno.

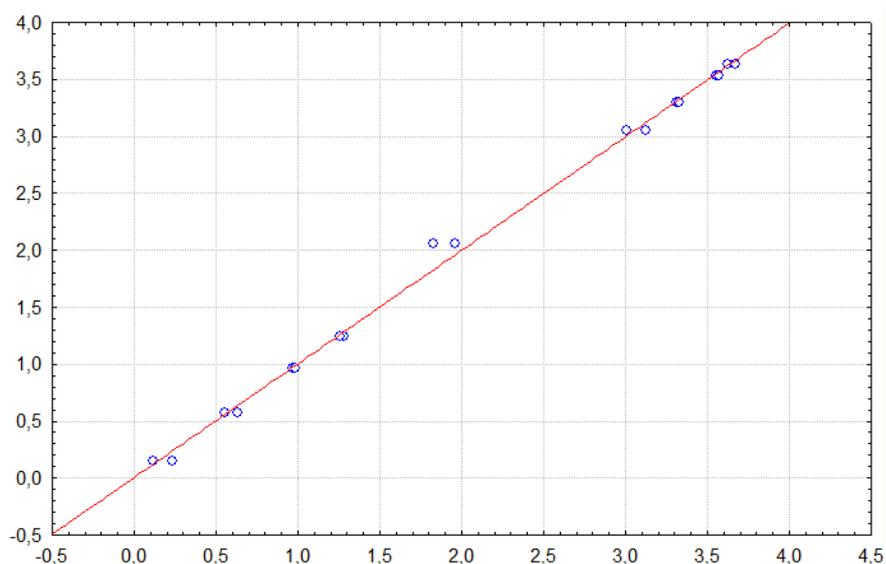


Figura 38 - Valores observados *versus* valores previstos da variável de resposta  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) do composto tolueno.

Nas Figuras 39 e 40 são apresentados os gráficos dos resíduos da adsorção dos compostos benzeno e tolueno em argila sódica, respectivamente. A partir da observação dos gráficos dos resíduos pode-se confirmar que estes se distribuem de forma aleatória, indicando não haver evidência de tendência geométrica. Para se verificar a existência, ou não, de falta de ajuste do modelo aos dados experimentais foi estudada a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro. Esta razão assume o valor de 5,20 e 9,94 para o composto benzeno e tolueno, respectivamente. Os valores calculados das respectivas razões indicam que não há evidências de falta de ajuste para ambos os modelos com 95% de confiança.

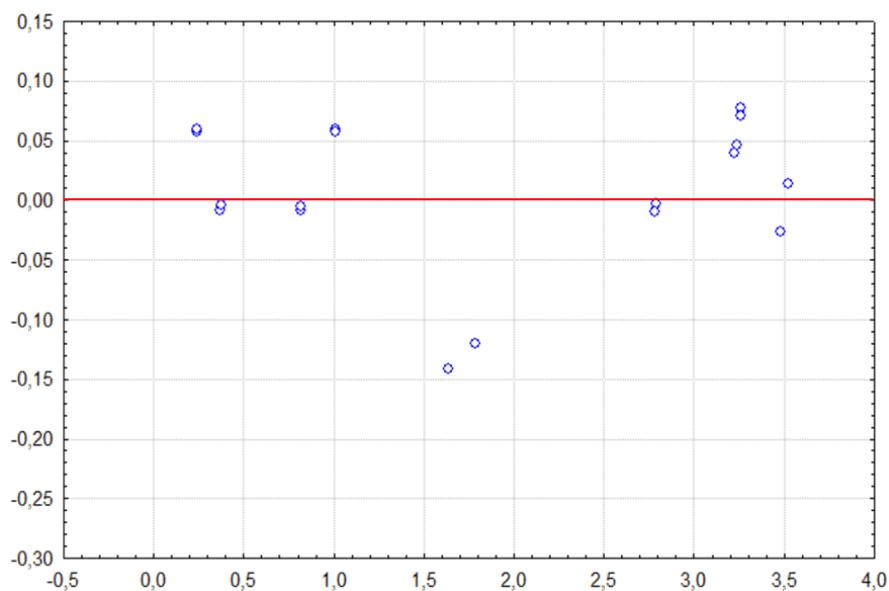


Figura 39 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) para o composto benzeno.

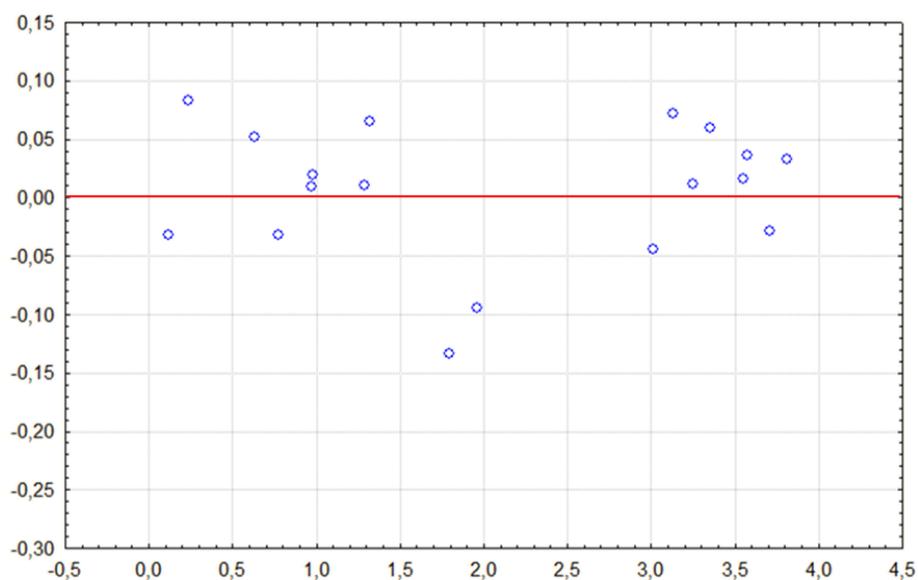


Figura 40 - Valores observados *versus* valor dos resíduos; variável de resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) para o composto tolueno.

Considerando os resultados apresentados no planejamento fatorial dos quatro compostos de interesse, foi observado que os melhores resultados para todos os compostos foram obtidos para temperaturas mais baixas, em torno de 30°C. Em relação à velocidade de agitação, o processo de troca iônica foi favorecido quando se trabalhou na faixa de velocidade de 100 a 200 rpm e para os orgânicos maiores velocidades, em

torno de 200 a 300 rpm, levaram a melhores resultados. Quanto ao efeito da variável pH, o processo de troca iônica apresentou melhores resultados para um pH em torno de 6,0, resultado semelhante ao observado por Bhattacharyya e Gupta (2006) ao avaliarem a remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Para os orgânicos benzeno e tolueno, melhores resultados foram encontrados para valores de pH levemente acima da neutralidade, em torno de 8,0, porém com pouca variação na faixa de 6,0 a 8,0.

Dessa forma, os estudos cinético e de equilíbrio realizados para remoção dos íons cobre e chumbo foram realizados sob as condições de 30°C para temperatura, pH de 6,0 e velocidade de agitação de 200 rpm. Para os orgânicos benzeno e tolueno, os processos adsorptivos foram realizados também a uma temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 300 rpm, porém com um pH de 8,0.

#### **4.4 - Cinéticas de troca catiônica e de adsorção**

##### **4.4.1 - Cinética de troca catiônica dos íons metálicos em sistemas monocomponente**

A realização da avaliação cinética do processo de troca catiônica em batelada teve como objetivo determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre os componentes da fase fluida (íons metálicos) e a argila.

Nas Figuras 41 e 42 estão apresentadas as evoluções experimentais das remoções dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ , respectivamente, de formas individuais (sistemas monocomponente).

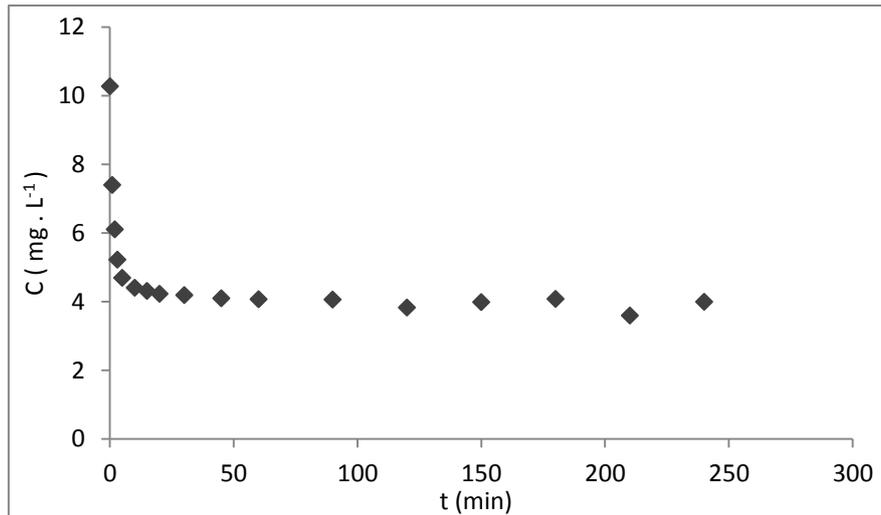


Figura 41 - Evolução experimental da remoção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Sistema monocomponente. Condições : concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $0,1\text{g}$  de argila sódica;  $30^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ rpm}$ .

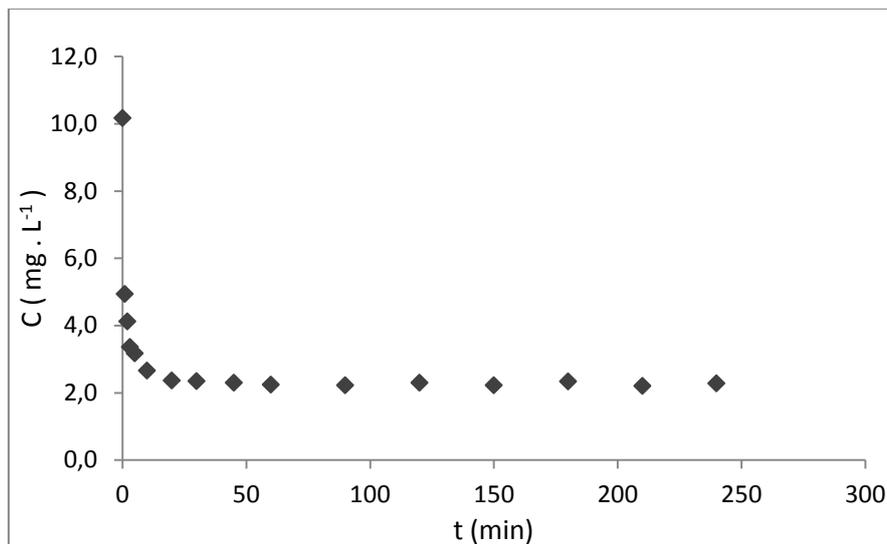


Figura 42 - Evolução experimental da remoção dos íons  $\text{Pb}^{+2}$ . Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $0,1\text{g}$  de argila sódica;  $30^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ rpm}$ .

As Figuras 41 e 42 indicam que o equilíbrio foi estabelecido com um período de aproximadamente 60 minutos de contato solido-fluido, para os dois íons. Evidências experimentais indicaram trocas do sódio da argila pelos íons de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ), caracterizando os processos de troca catiônica. Considerando contatos metal-argila monocomponente foi formulada a equação de balanço (Equação 26), que

descreve a evolução do processo desde o contato inicial até o nível de equilíbrio estabelecido.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} (k_1 C^n (q_{max} - q) - k_{-1} q [2(C_0 - C)]^m) \quad (26)$$

A equação aplicada à cinética dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$ , assim se escreve:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} k_1 \left\{ C (q_{max} - q) - \frac{4}{K_{eq}} q (C_0 - C)^2 \right\} \quad (35)$$

Na forma diferencial e sob forma linear (Apêndice A1) a presente equação torna-se,

$$-\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{M_A}{V_L} k_1 \left\{ C' (q_{max} - q') - \frac{4}{K_{eq}} q (C_0 - C')^2 \right\} \quad (36)$$

em que  $C'$  e  $q'$  são as concentrações médias entre cada duas concentrações ( $\Delta C$ ) que compõem  $\Delta C$  e  $\Delta t$ . Na forma linear a Equação 32 assim se expressa:

$$-\frac{\Delta C}{\Delta t} / [C' (q_{max} - q')] = k'_1 + \{(-K'_{eq}) \cdot [q(C_0 - C')^2 / C' (q_{max} - q')]\} \quad (37)$$

Com

$$Y = -\frac{\Delta C}{\Delta t} / [C' (q_{max} - q')] \quad (38)$$

$$X = \left[ \frac{q(C_0 - C')^2}{C' (q_{max} - q')} \right] \quad (39)$$

Formando a equação linear,

$$Y = k'_1 - K'_{eq} \cdot X \quad (40)$$

tendo-se:  $k'_1 = k_1 * M / V_L$  e  $K'_{eq} = 4 / K_{eq}$ .

Nas Figuras 43 e 44 são apresentados os ajustes lineares das equações do modelo de troca catiônica aplicadas às evoluções temporais obtidas para os íons metálicos cobre ( $Cu^{+2}$ ) e chumbo ( $Pb^{+2}$ ), respectivamente.

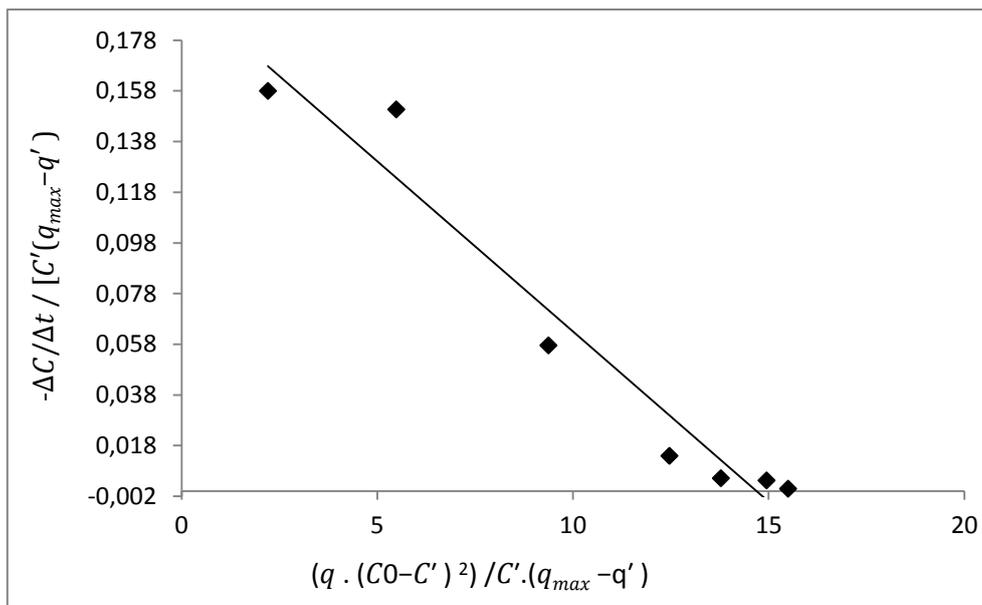


Figura 43 – Ajuste linear da remoção do íon cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Experimental *versus* modelo de troca catiônica. Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $0,1\text{g}$  de argila sódica;  $30^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ rpm}$ .

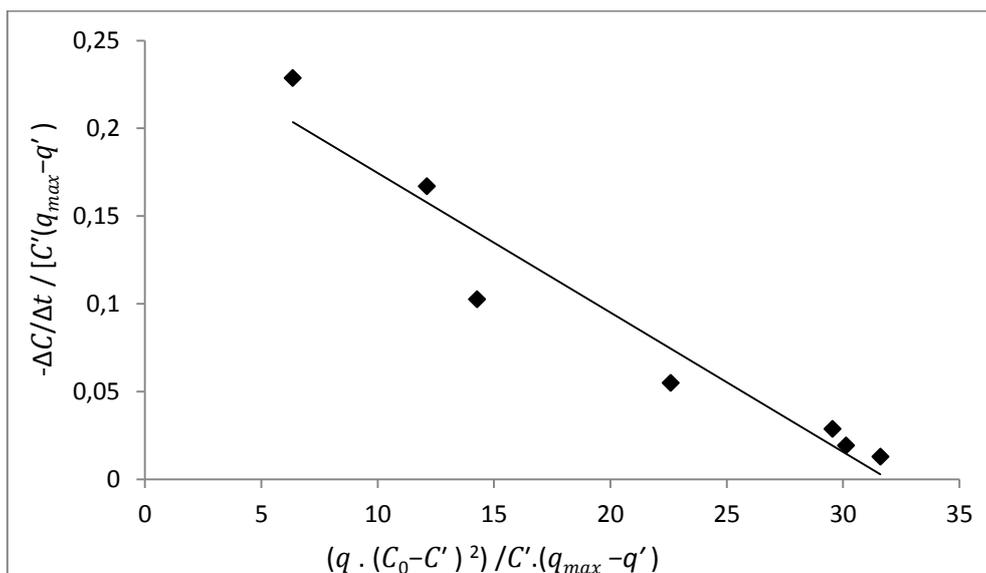


Figura 44 – Ajuste linear da remoção do íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ). Experimental *versus* modelo de troca catiônica. Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $0,1\text{g}$  de argila sódica;  $30^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ rpm}$ .

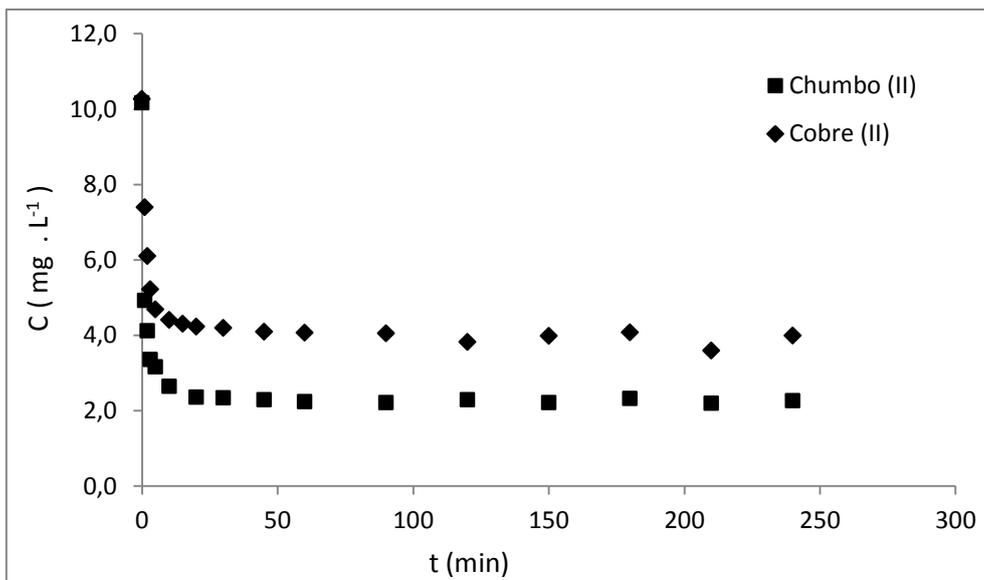
Os valores de ajuste linear do modelo (coeficiente linear, coeficiente angular e coeficiente de correlação) e os parâmetros cinéticos do modelo de troca catiônica estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Coeficientes de ajuste linear e parâmetros do modelo de troca catiônica. Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial de 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa de 0,1g de argila sódica, 30°C, 200 rpm, pH<sub>0</sub> 6,0.

Íons cobre (Cu <sup>+2</sup> )		Íons chumbo (Pb <sup>+2</sup> )	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Coeficiente Linear	0,1975	Coeficiente Linear	0,2539
Coeficiente Angular	0,0134	Coeficiente Angular	0,0079
$k_l$ (L.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,0490	$k_l$ (L.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,0630
$K_{eq}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	298,51	$K_{eq}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	505,33
R <sup>2</sup>	0,95	R <sup>2</sup>	0,93

As Figuras 43 e 44 mostram que os dados experimentais das cinéticas de troca catiônica dos íons cobre (Cu<sup>+2</sup>) e chumbo (Pb<sup>+2</sup>) se ajustaram bem ao modelo de troca catiônica, apresentando R<sup>2</sup> de 0,95 e 0,93, respectivamente. Na Tabela 28 pode ser verificado que as constantes de equilíbrio cinéticos apresentaram valores de 298,51 mg.L<sup>-1</sup> e 505,33 mg.L<sup>-1</sup> para os íons cobre (Cu<sup>+2</sup>) e chumbo (Pb<sup>+2</sup>), respectivamente, e as constantes cinéticas assumiram valores de 0,049 L.mg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> para o Cu<sup>+2</sup> e 0,063 L.mg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> para o Pb<sup>+2</sup>. Estes resultados evidenciam que a troca dos íons chumbo (Pb<sup>+2</sup>) pela argila ocorre de forma mais eficiente que a dos íons cobre (Cu<sup>+2</sup>). Em ambos os casos, o processo direto de troca catiônica dos íons metálicos pela argila é mais favorável que o processo inverso destes íons.

A Figura 45 mostra a comparação entre as evoluções experimentais da troca catiônica dos íons cobre (Cu<sup>+2</sup>) e chumbo (Pb<sup>+2</sup>) em argila sódica.



A Figura 45 - Evolução das cinéticas de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ .  
Condições: concentração inicial  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $0,1 \text{ g}$  de argila sódica;  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ rpm}$ .

A análise conjunta das evoluções cinéticas de troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) exibi de maneira mais clara que a argila sódica apresenta uma seletividade maior para os íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) do que para os íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) como observado através da análise dos dados cinéticos reunidos na Tabela 28. A seletividade a favor do chumbo pode ser estimada através da relação  $k_{\text{IPb}^{+2}}/k_{\text{ICu}^{+2}}$  que fornece um valor de aproximadamente 1,29.

Resultados semelhantes foram obtidos por Vieira *et al.* (2011) quando esses autores estudaram a remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  utilizando para esta finalidade cinza de casca de arroz. Gu *et al.* (2014) avaliaram a modelagem da remoção dos íons  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  utilizando argilas montmorilonitas. Estes autores também observaram maior capacidade de remoção para os íons  $\text{Pb}^{+2}$  em relação aos demais íons.

Segundo Lins (2003), neste tipo de sistema adsortivo, os íons  $\text{Cu}^{+2}$  que apresentam menor volume iônico sofrem maior efeitos difusivos o que aumenta a resistência de seu acesso aos sítios internos de troca da argila sódica.

#### 4.4.2 - Cinética de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistemas monocomponente

A avaliação da cinética adsorptiva do benzeno e tolueno em argila sódica teve como objetivo determinar o tempo para se alcançar o equilíbrio entre os componentes orgânicos da fase fluida e a argila.

Nas Figuras 46 e 47 estão apresentadas as evoluções experimentais da adsorção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno, em sistema monocomponente, respectivamente.

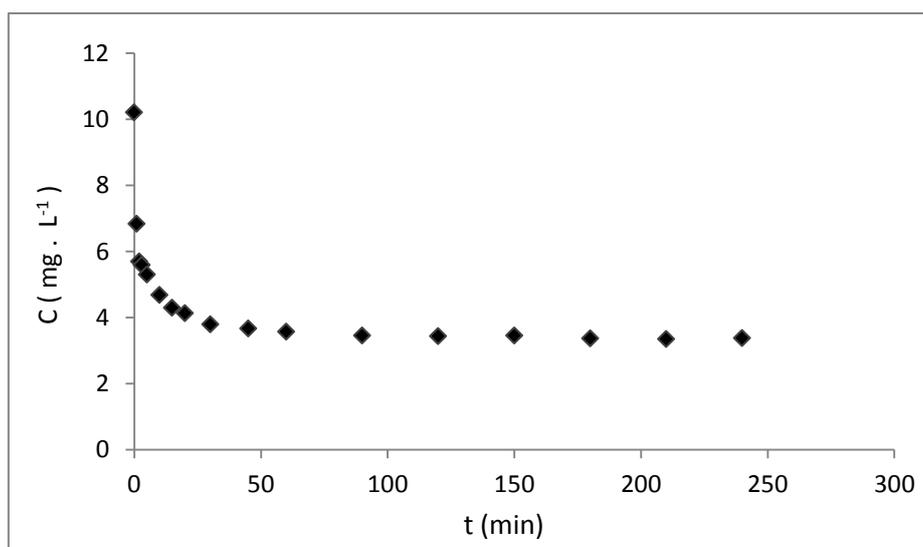


Figura 46 - Evolução experimental da adsorção benzeno. Sistema monocomponente.  
Condições: concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup>; 0,1 g de argila sódica;  
30°C, 300 rpm, pH<sub>0</sub> 8,0.

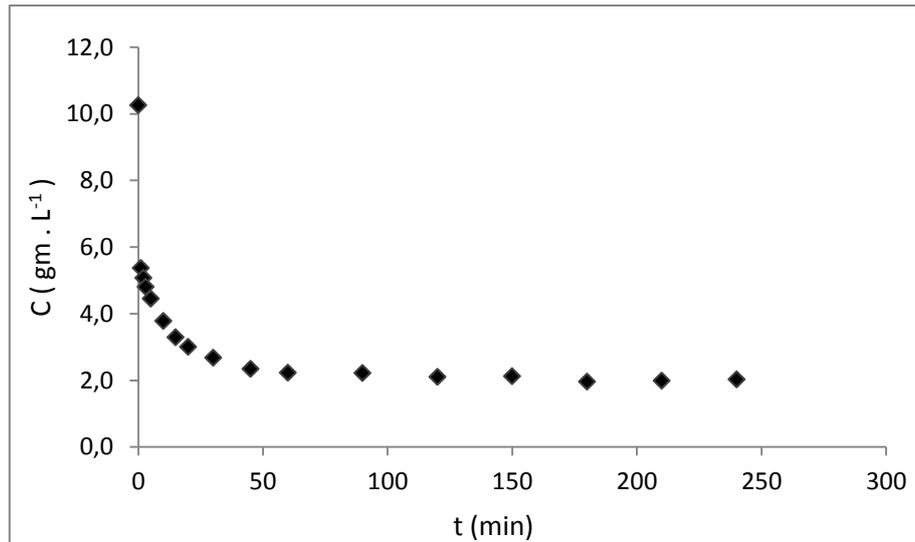


Figura 47 - Evolução experimental da adsorção de tolueno. Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial 10 mg.L<sup>-1</sup>; 0,1 g de argila sódica; 30°C; 300 rpm; pH<sub>0</sub> 8,0.

Modelos compatíveis devem considerar o comportamento cinético em direção ao equilíbrio, que convergem no final da sequência temporal. Assim, o modelo de Langmuir foi aplicado em sua forma cinética expressa pela Equação 41.

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{ad_A} C_A (1 - \theta_A) - k_{d_A} \theta_A \quad (41)$$

Tendo-se

$$(C_{A0} - C_A) = \left( \frac{m_s}{V_F} \right) q_A \quad (42)$$

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{max}} \quad (43)$$

Transformando-se na forma diferencial a expressão do balanço de massa em batelada:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (m_s / V_L) k_{ad_A} \left\{ C_A (q_{Amax} - q_A) - (1 / K_A) q_A \right\} \quad (44)$$

A expressão posta na forma linear torna-se:

$$-\frac{1}{C'_A(q_{A\max} - q'_A)} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k'_{Aad} - (K'_A) \frac{q'_A}{C'_A(q_{A\max} - q'_A)} \quad (45)$$

Com

$$Y = -\frac{1}{C'_A(q_{A\max} - q'_A)} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \quad (46)$$

$$X = \frac{q'_A}{C'_A(q_{A\max} - q'_A)} \quad (47)$$

Formando a equação linear:

$$Y = k'_{Aad} - (K'_A)X \quad (48)$$

na qual  $k'_{Aads} = (m_s / V_L)k_{ad_A}$  e  $(K'_A = 1/K_A)$  e as concentrações  $C'_A$  e  $q'_A$  são as concentrações médias na faixa de cada  $\Delta C_A$ .

Nas Figuras 48 e 49 estão apresentados os ajustes modelo na forma linear versus experimental das cinéticas de adsorção para os sistemas monocomponente dos compostos benzeno e tolueno, respectivamente.

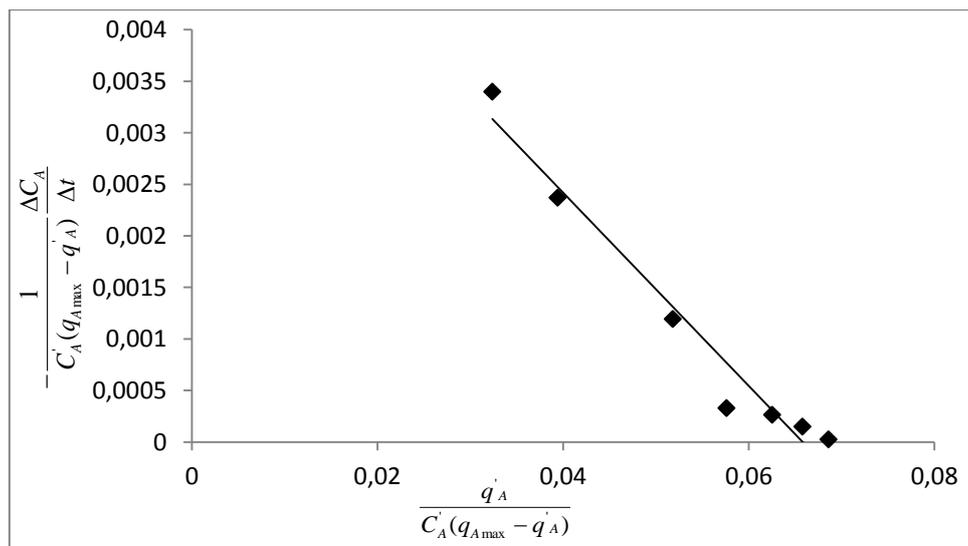


Figura 48 - Ajuste linear da cinética de adsorção do benzeno monocomponente. Condições: concentração inicial de 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa de 0,1g de argila sódica, 30°C, 300 rpm e pH<sub>0</sub> 8,0.

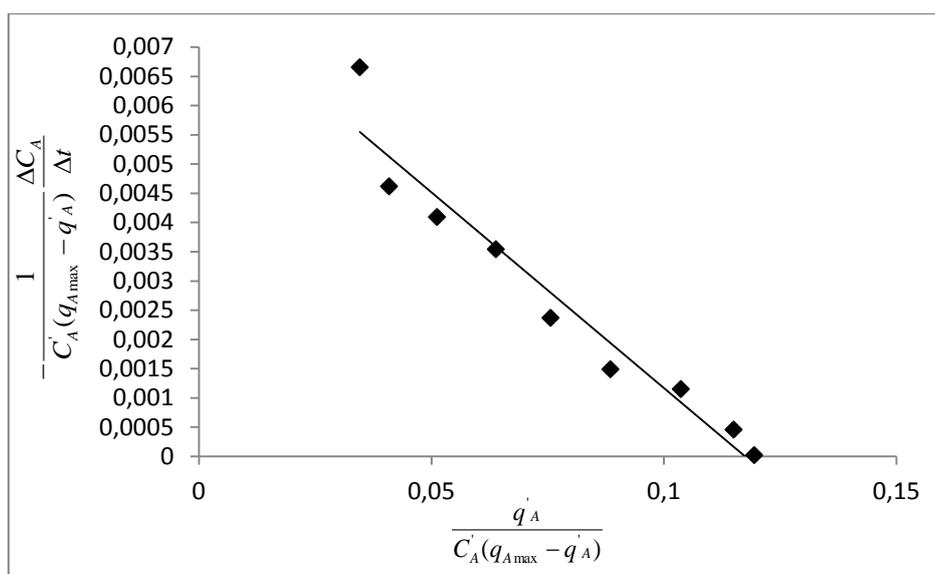


Figura 49 - Ajuste linear da cinética de adsorção do tolueno monocomponente. Condições: Condições: concentração inicial de 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa de 0,1g de argila sódica, 30°C, 200 rpm e pH<sub>0</sub> 8,0.

Os valores de ajuste linear (coeficiente linear, coeficiente angular e coeficiente de correlação) e os parâmetros cinéticos do modelo de adsorção para o benzeno e o tolueno estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Coeficientes de ajuste linear e parâmetros do modelo de Langmuir. Sistema monocomponente. Condições: concentração inicial de 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa de 0,1g de argila sódica, 30°C, 300 rpm, pH<sub>0</sub> 8,0.

Benzeno		Tolueno	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Coeficiente Linear	0,0062	Coeficiente Linear	0,0079
Coeficiente Angular	0,0937	Coeficiente Angular	0,0671
$k_{Aad}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,0016	$k_{Aad}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,0197
$K_A$ (L.mg <sup>-1</sup> )	10,67	$K_A$ (L.mg <sup>-1</sup> )	14,93
$R^2$	0,96	$R^2$	0,94

As Figuras 48 e 49 mostram que os dados experimentais das cinéticas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, apresentando  $R^2$  de 0,96 e 0,94, respectivamente. Na Tabela 29 pode ser verificado que as constantes cinéticas e capacidade máximas de adsorção apresentaram valores de  $0,0016 \text{ L.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $10,67 \text{ L.mg}^{-1}$  para o benzeno e  $0,0197 \text{ L.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  e  $14,93 \text{ L.mg}^{-1}$  para o tolueno. Como pode ser visto, a capacidade de adsorção do tolueno é superior à do benzeno.

A Figura 50 mostra a comparação entre as evoluções experimentais da remoção do benzeno e do tolueno pela argila sódica.

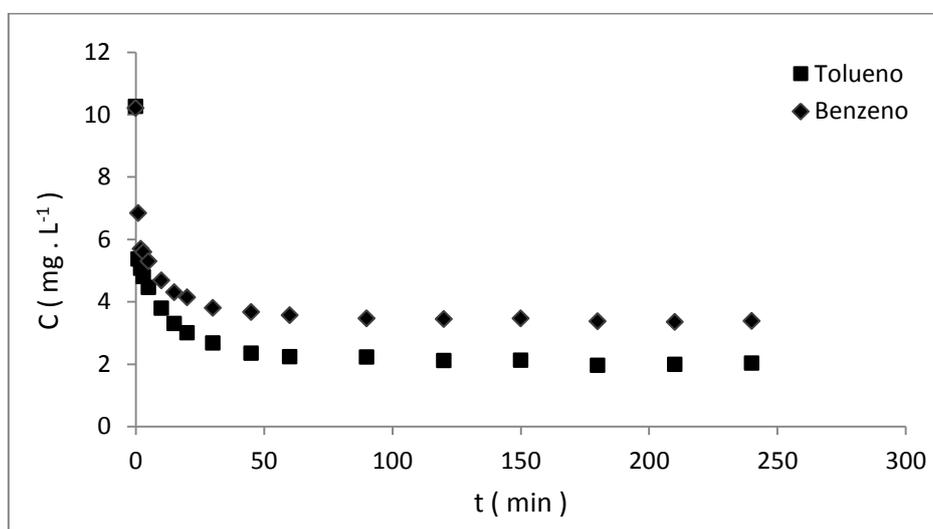


Figura 50 - Evoluções cinéticas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno.

Na Figura 50 pode ser melhor observado que, em relação aos aromáticos estudados, a argila sódica apresenta uma seletividade maior para adsorção do tolueno do que para o benzeno. A seletividade a favor do tolueno pode ser estimada através da relação  $k_{AadsTolueno}/k_{AadsBenzeno}$  que fornece um valor de aproximadamente 12,3.

Carvalho *et al.* (2012) ao estudarem a adsorção de compostos BTEX e fenol utilizando uma argila esmectita organofílica também observaram maior capacidade de remoção para o tolueno em relação ao benzeno.

De acordo com Daifullah & Girgis (2003), a ordem de adsorção dos compostos BTEX é xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno. Essa ordem de adsorção se deve à

solubilidade e ao peso molecular dos compostos, pois quanto menor a solubilidade em água e quanto maior o peso molecular, maior a capacidade de adsorção. De forma semelhante, Yu *et al.* (2011) verificaram que a adsorção dos compostos benzeno e tolueno é favorecida com o aumento da massa molar e com a redução da solubilidade.

#### 4.5 - Equilíbrio de troca catiônica dos íons metálicos em sistemas monocomponente

##### 4.5.1 - Isotermas de equilíbrio de troca dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$ em sistema monocomponente

As isotermas experimentais de equilíbrio dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  foram construídas em três temperaturas diferentes: 30, 50 e 70°C. As isotermas obtidas estão apresentadas nas Figuras 51 e 52, respectivamente.

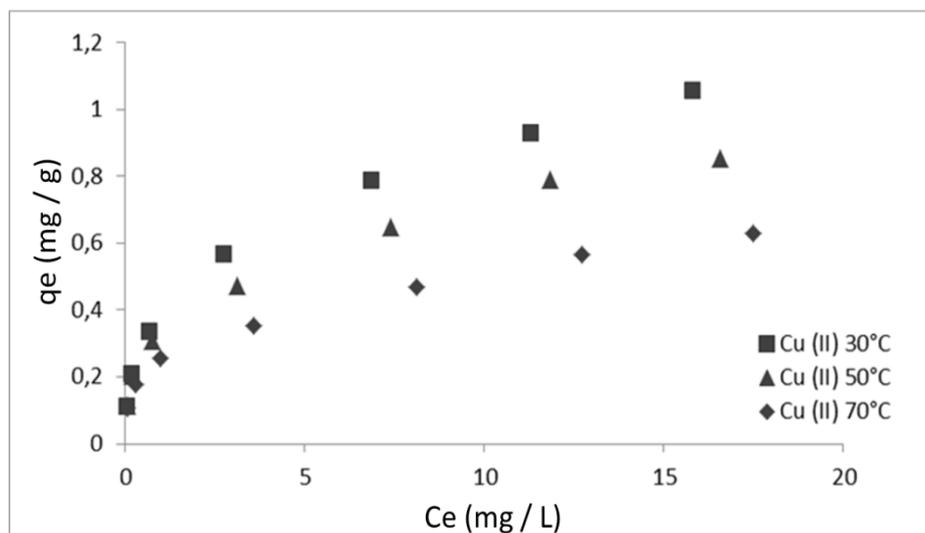


Figura 51 - Isotermas de equilíbrio de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (◆). Condições: massa de 0,10 g de argila ;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 6,0 e tempo de contato de 60 min.

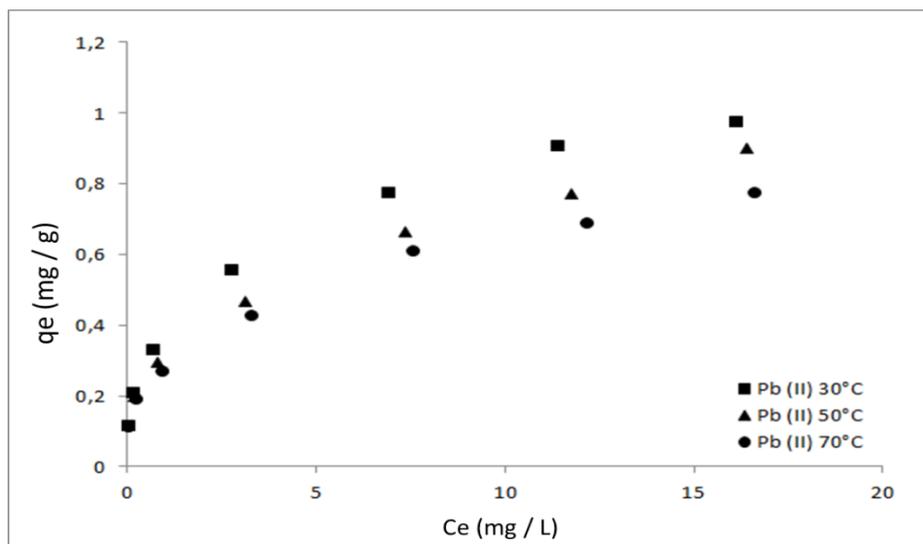


Figura 52 - Isotermas de equilíbrio de troca dos íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●). Condições: massa de 0,10 g de argila ;  $V_L = 0,025$  L;  $pH_o$  de 6,0 e tempo de contato de 60 min.

As isotermas de equilíbrio apresentadas nas Figuras 51 e 52 mostram que a troca catiônica dos íons cobre ( $Cu^{+2}$ ) e chumbo ( $Pb^{+2}$ ) são desfavorecidas com o aumento da temperatura do sistema. Eloussaief e Benzina (2010) ao estudarem a remoção dos íons  $Pb^{+2}$  de soluções aquosas pelo uso de argilas verde e vermelha do sudeste da Tunísia, nas formas *in natura* e ativadas com ácido sulfúrico, também observaram que a capacidade de remoção deste íon diminuiu com a aumento da temperatura do sistema.

Nas Figuras 53 e 54 estão apresentadas as isotermas de ajuste ao modelo de troca catiônica, na forma linearizada, para os íons  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$  com a argila sódica, formulado segundo a expressão da Equação 22:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}q_{max}} \times \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{q_{max}} \quad (22)$$

Com

$$Y = \frac{1}{q_e} \quad (49)$$

$$X = \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] \quad (50)$$

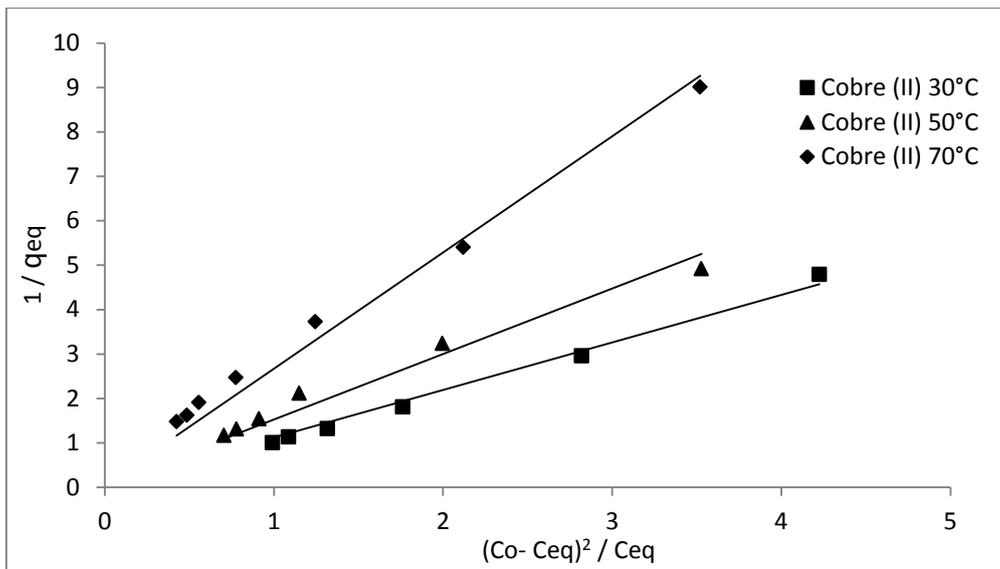


Figura 53 - Isotermas de ajuste do modelo de troca catiônica para os íons Cu<sup>+2</sup> com a argila sódica nas temperaturas 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●); Condições: massa de 0,10 g de argila; V<sub>L</sub> = 0,025 L; pH<sub>0</sub> 6,0 e tempo de contato de 60 min.

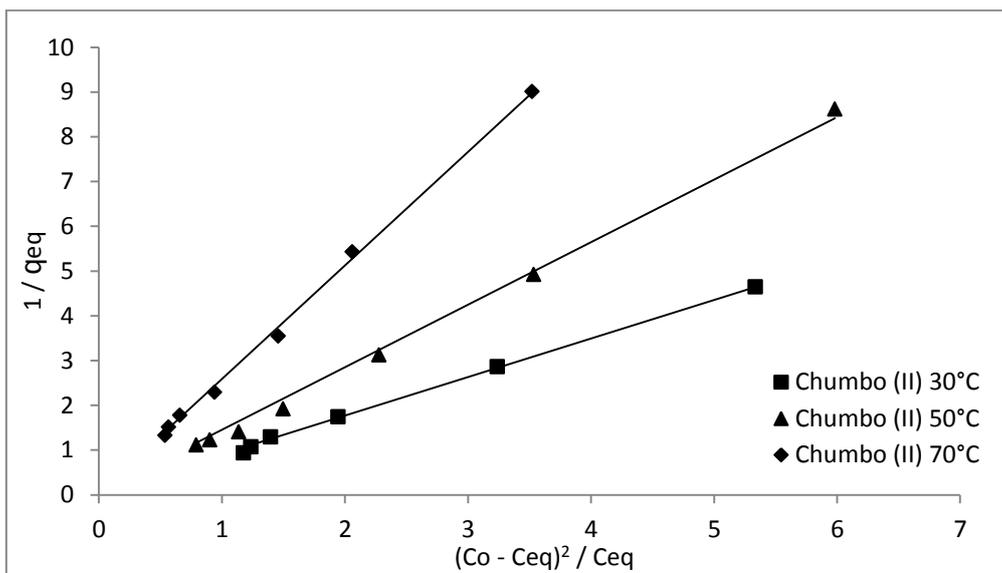


Figura 54 - Isotermas de ajuste do modelo de troca catiônica para os íons Pb<sup>+2</sup> com a argila sódica a 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●); Condições: massa de 0,10 g de argila ; V<sub>L</sub> = 0,025 L; pH<sub>0</sub> 6,0 e tempo de contato de 60 min.

As isotermas apresentadas nas Figuras 53 e 54 mostram que o modelo de equilíbrio de troca catiônica se ajustou satisfatoriamente aos valores experimentais apresentando  $R^2$  superior a 0,9 para os dois íons avaliados.

Na Tabela 30 estão relacionados os valores das capacidades de troca catiônica para os íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ), avaliadas nas três temperaturas. Na Tabela 31 estão colocados os valores estimados das constantes de equilíbrio de troca catiônica.

Tabela 30 - Capacidade de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em sistema monocomponente. Condições: massa de 0,10 g de argila;  $V_L = 0,025$  L;  $\text{pH}_0$  de 6,0 e tempo de contato de 60 min.

<b>Capacidade de troca catiônica (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>		
<b>Temperatura</b>	<b>Íons cobre (<math>\text{Cu}^{+2}</math>)</b>	<b>Íons chumbo (<math>\text{Pb}^{+2}</math>)</b>
30 °C	0,99	1,10
50 °C	0,86	0,91
70 °C	0,67	0,76

Tabela 31 - Constante de equilíbrio de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em sistema monocomponente. Condições: massa de 0,10 g de argila;  $V_L = 0,025$  L;  $\text{pH}_0$  de 6,0 e tempo de contato de 60 min..

<b>Constante de equilíbrio de troca catiônica</b>		
<b>Temperatura</b>	<b>Íons cobre (<math>\text{Cu}^{+2}</math>)</b>	<b>Íons chumbo (<math>\text{Pb}^{+2}</math>)</b>
30 °C	0,205	0,255
50 °C	0,149	0,157
70 °C	0,074	0,088

Os dados da Tabela 30 mostram que com o aumento da temperatura houve a diminuição da capacidade de troca catiônica dos íons metálicos cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) conforme observado na análise das isotermas mostradas nas Figuras 52 e 53. De acordo com a Tabela 31, os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  apresentaram constante de equilíbrio de  $0,205 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $0,255 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , a uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente. A análise dos dados mostrou que a argila sódica apresentou constantes de equilíbrio maiores para a troca catiônica com os íons  $\text{Pb}^{+2}$  que a apresentada para os íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Também se percebe que a constante de equilíbrio dos íons diminuiu com o aumento da temperatura. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Barros (2001).

As Figuras 55 a 56 mostram a comparação entre as isotermas de troca catiônicas dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) nas temperaturas avaliadas.

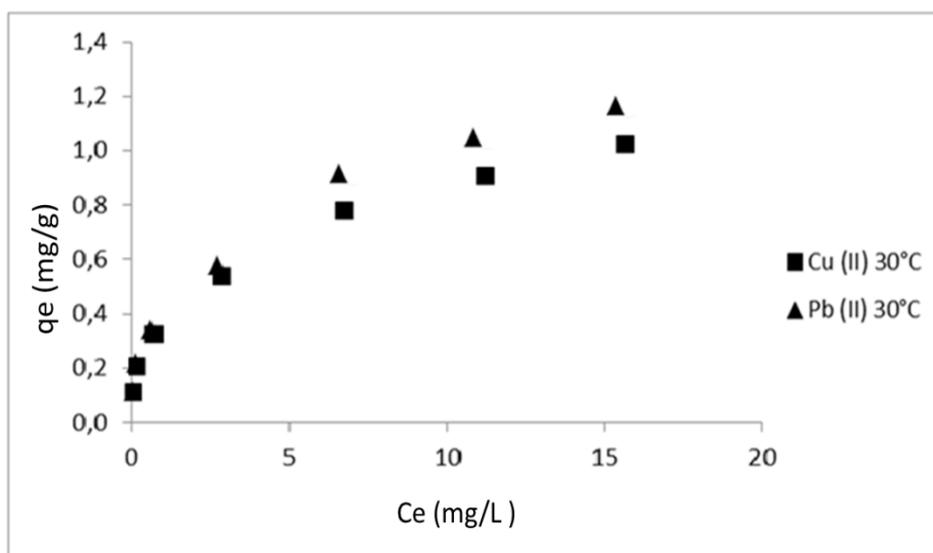


Figura 55 - Isotermas de equilíbrio de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) a  $30^\circ\text{C}$ .

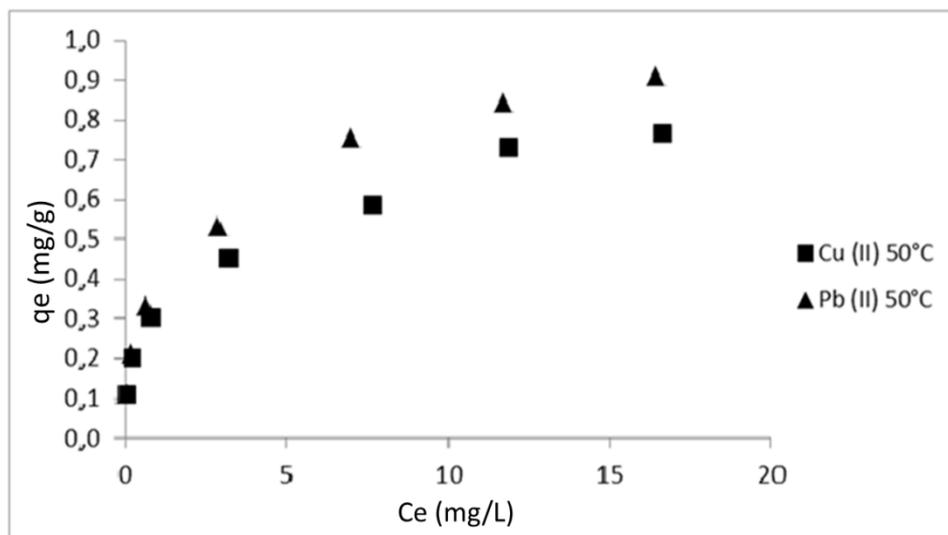


Figura 56 - Isotermas de equilíbrio de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) a 50°C.

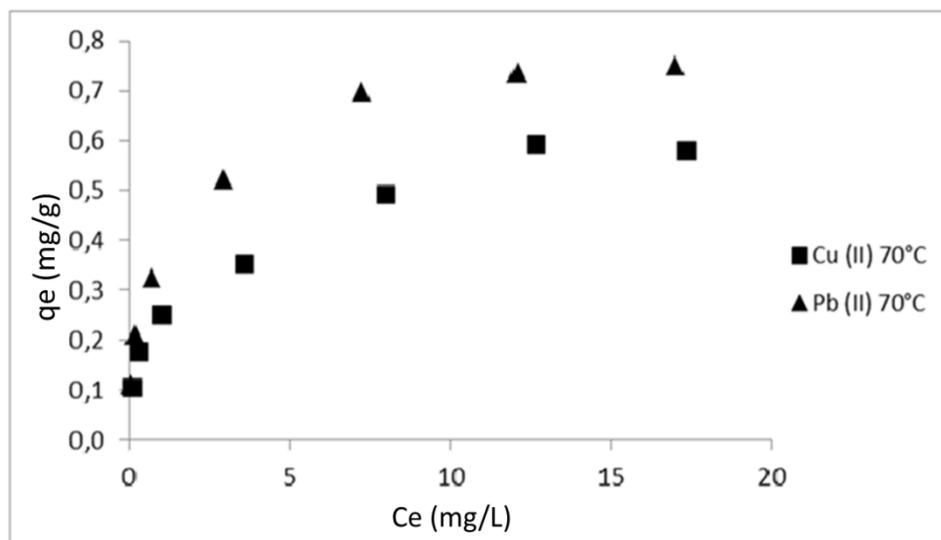


Figura 57 - Isotermas de equilíbrio de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  (■) e  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) a 70°C.

Conforme mencionado, nota-se que a argila sódica apresentou uma seletividade maior para os íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em relação aos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ), identificando-se maior favorecimento à troca do íon  $\text{Pb}^{+2}$ . Isto ocorre, possivelmente devido ao tamanho do raio iônico dos íons metálicos. De acordo com Rocha *et al.* (2009), entre cátions de mesma valência a seletividade aumenta com o raio iônico, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco é o seu campo elétrico na solução. Assim como Rocha *et al.* (2009), Aguiar *et al.* (2002) afirmam que entre cátions de mesma valência, a

seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação.

#### 4.5.2 - Isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistema monocomponente

A avaliação do comportamento das isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno na superfície das argilas sódicas foi realizada nas temperaturas de 30, 50 e 70°C. Para se analisar as características da isoterma de adsorção dos compostos benzeno e tolueno, foram analisados os valores dos parâmetros  $n$  e  $R^2$  para a equação de Langmuir-Freundlich (Equação 8). No equilíbrio, o valor de  $n$  que melhor se ajustou ao modelo, tomando como parâmetro o coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ), foi igual à 1. Dessa forma, foi selecionado o modelo de Langmuir monocomponente para avaliação das isotermas de equilíbrio. Os valores de  $n$  e seus coeficientes de regressão linear são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Valores de  $n$  e do coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir-Freundlich.

<b>N</b>	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>
	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
0,5	0,93	0,94
1,0	0,99	0,99
2,0	0,90	0,92
3,0	0,85	0,87

As Figuras 58 e 59 mostram as isotermas de equilíbrio a 30, 50 e 70°C dos compostos benzeno e tolueno, respectivamente.

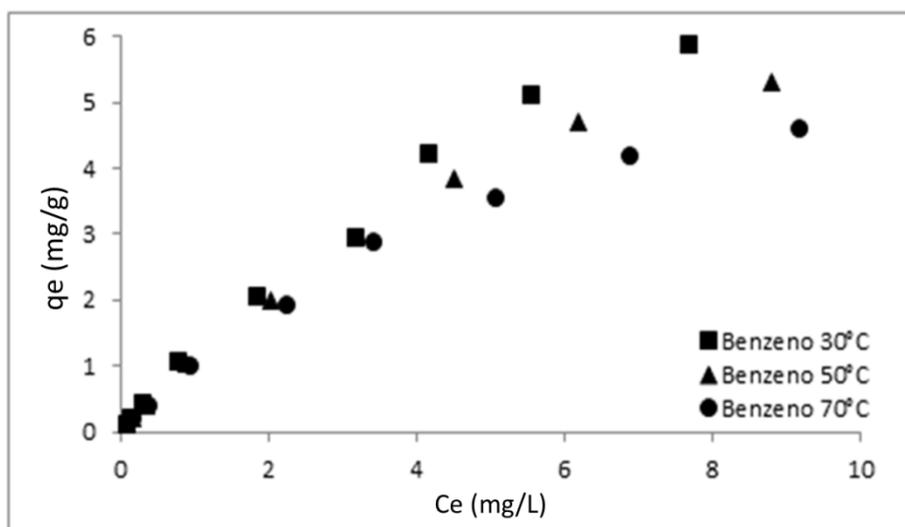


Figura 58 - Isotermas de adsorção do composto benzeno; Efeito da temperatura: Condições: adsorvente argila sódica, massa de 0,10 g; volume de 25 mL e temperaturas 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

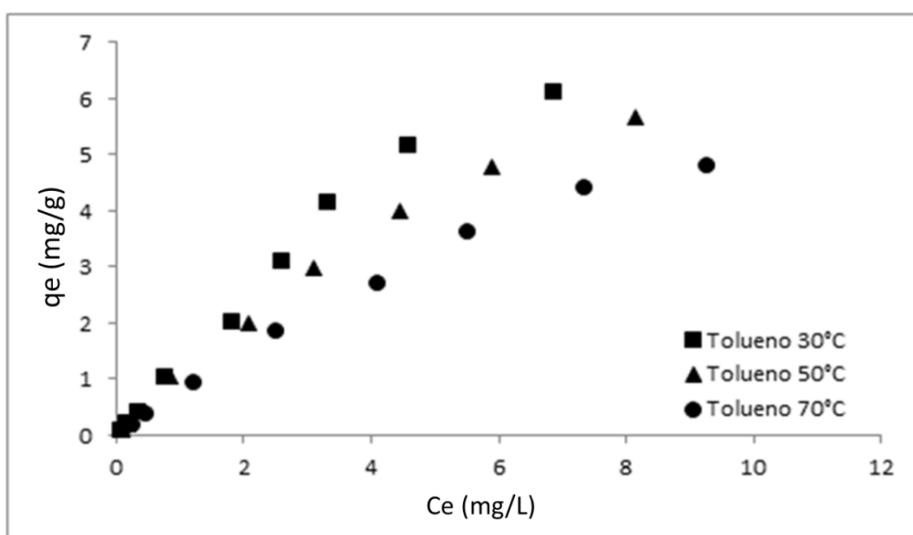


Figura 59 - Isotermas de adsorção do composto tolueno; Efeito da temperatura: Condições: massa de 0,10g de argila;  $V_L = 0,025$  L; pHo de 8,0 e tempo de contato de 60 min nas temperaturas 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

Pode-se observar através das Figuras 58 e 59 que adsorção dos compostos aromáticos diminuiu com o aumento da temperatura, comportamento semelhante ao observado na adsorção dos íons metálicos. Este comportamento indica que os processos de remoção dos compostos orgânicos e dos íons metálicos pelo emprego da argila esmectita sódica são exotérmicos.

Cavalcanti *et al.* (2014) ao avaliarem a adsorção de fenol pela argila esmectita organofílica também observaram o decréscimo da capacidade adsortiva com a elevação da temperatura. Qu *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura na adsorção de p-xileno por argila organofílica. Esses autores concluíram que a capacidade de adsorção do p-xileno diminui com o aumento da temperatura, indicando a natureza exotérmica do processo de adsorção do composto orgânico em argilas organofílicas. Ao utilizarem argila esmectita sódica e organofílica para remoção de tolueno, Bedin *et al.*(2013) observaram comportamento contrário, com o aumento da temperatura do sistema eles obtiveram aumento da capacidade de remoção.

As Figuras 60 e 61 mostram os comportamentos das isotermas ajustadas ao modelo de equilíbrio de Langmuir na forma linear dos compostos benzeno e tolueno em um sistema monocomponente da adsorção em argila sódica.

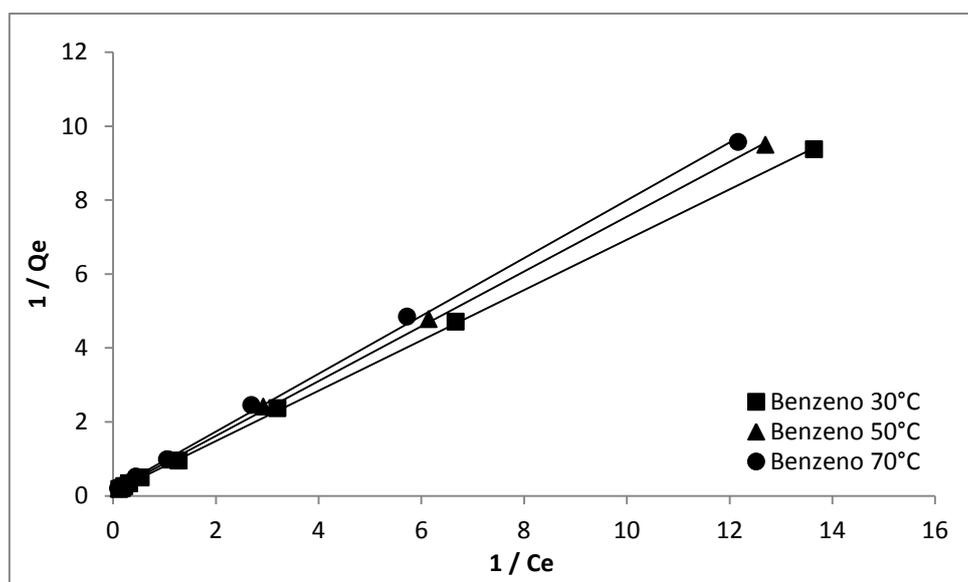


Figura 60 - Isotermas de ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir aos dados experimentais do benzeno em argila sódica. Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

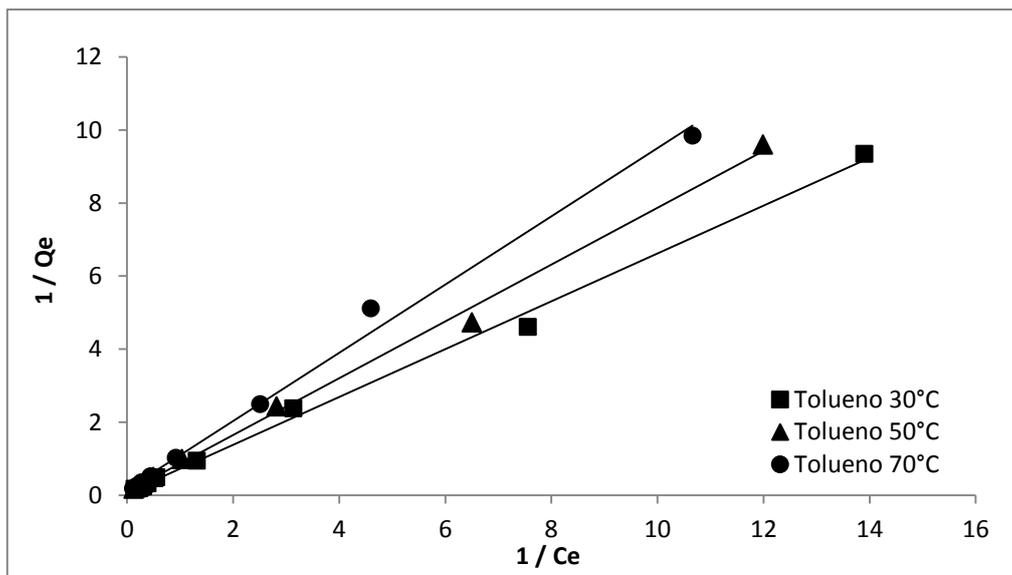


Figura 61 - Isotermas de ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir aos dados experimentais do tolueno em argila sódica. Efeito da temperatura: 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●).

Os parâmetros de capacidade máxima adsorptiva e as constantes de equilíbrio de adsorção obtidos a partir dos modelos de Langmuir estão apresentados nas Tabelas 33 e 34.

Tabela 33 - Capacidade de adsorção máxima ( $q_m$ ) de benzeno e tolueno em sistema monocomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,10 g de argila; volume de 25 mL e temperaturas e 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●)

Capacidades de adsorção máxima ( $q_m$ ) (mg/g)		
Temperatura	Benzeno	Tolueno
30 °C	7,28	7,39
50 °C	6,65	6,96
70 °C	6,01	6,21

Tabela 34 – Constante de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno em sistema monocomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,10 g de argila; 0,025 L; pH 8,0; e tempo de 60 min e temperaturas de 30°C (■); 50°C (▲) e 70°C (●)

Constante de equilíbrio de adsorção		
Temperatura	Benzeno	Tolueno
30 °C	0,195	0,225
50 °C	0,181	0,208
70 °C	0,170	0,193

Os valores observados nas Tabelas 33 e 34 mostram que os compostos benzeno e tolueno apresentaram capacidades de adsorção máxima ( $q_m$ ) em argila sódica iguais a 7, 28mg.g<sup>-1</sup> e 7, 39mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente, a temperatura de 30°C.

#### 4.5.3 - Equilíbrio de troca catiônica bicomponente

##### 4.5.3.1 - Isotermas de equilíbrio de troca dos íons $Cu^{+2}$ e $Pb^{+2}$ em sistema bicomponente

Foram realizados experimentos de troca catiônica utilizando uma mistura bicomponente dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$ . Para determinar os parâmetros de equilíbrio foi aplicado o modelo de troca catiônica. As isotermas de equilíbrio dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$  em mistura bicomponente foram construídas em três temperaturas: 30, 50, 70°C e estão apresentadas nas Figuras 62 e 63.

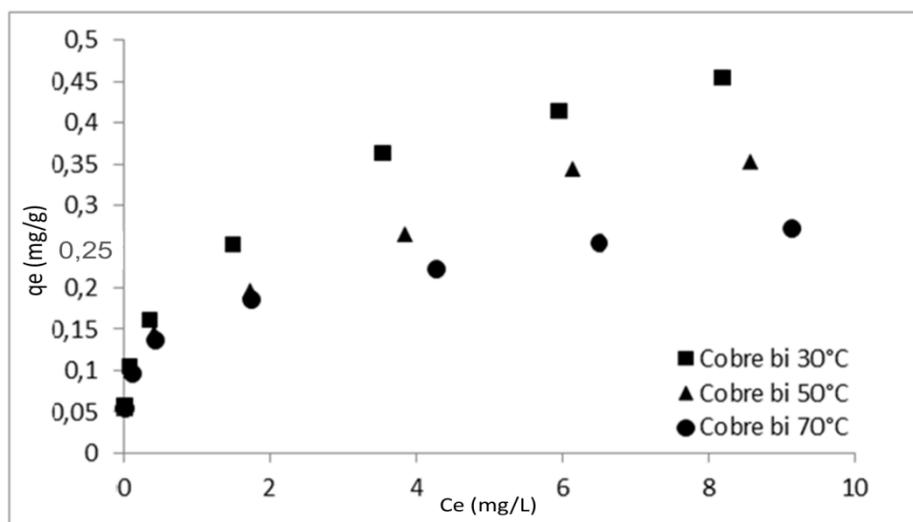


Figura 62 - Isotermas de troca catiônica do cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas ■ (30°C); ● (50°C); ▲ (70°C).

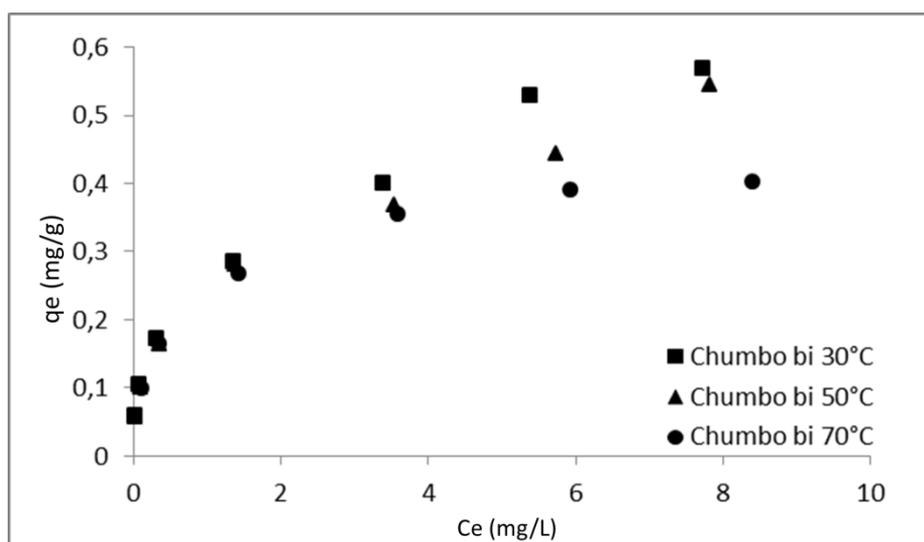


Figura 63 - Isotermas de troca catiônica do chumbo ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas ■ (30°C); ● (50°C); ▲ (70°C).

As isotermas de troca catiônica para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em sistema bicomponente foram ajustados ao modelo de equilíbrio na forma linear. Nas Figuras 64 e 65 estão apresentadas as isotermas de ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  com a argila sódica, formulado segundo a expressão da Equação 22.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}q_{max}} \times \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{q_{max}} \quad (22)$$

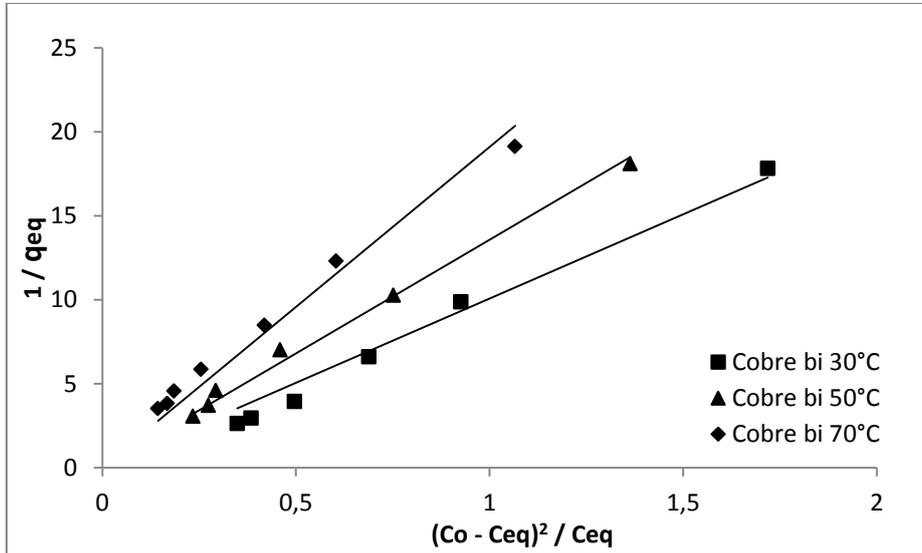


Figura 64 - Ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  em argila sódica no sistema bicomponente.

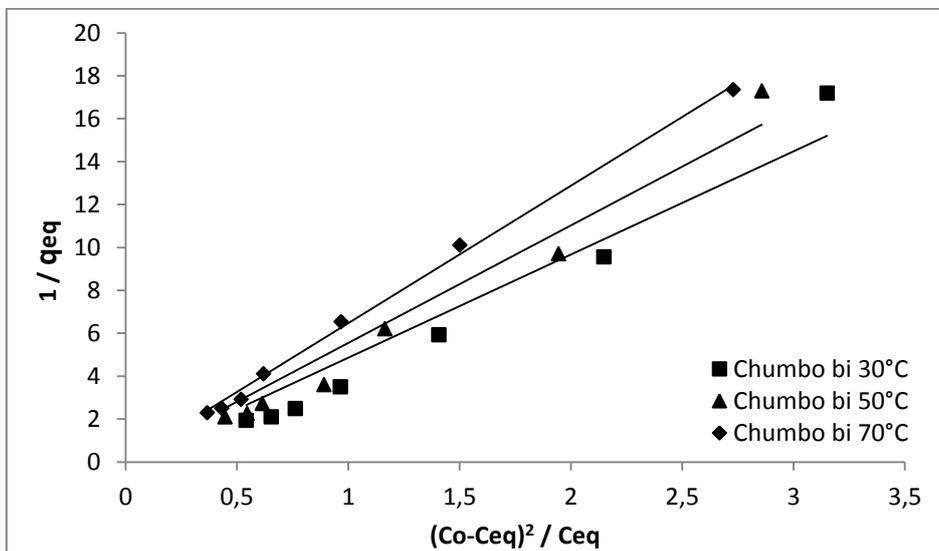


Figura 65 - Ajuste do modelo de troca catiônica para os íons  $\text{Pb}^{+2}$  em argila sódica no sistema bicomponente.

A Tabela 35 reúne os resultados obtidos para as constantes de equilíbrio nos sistemas bicomponente dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ .

Tabela 35 - Constante de equilíbrio de troca dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: adsorvente argila sódica, massa de 0,1g; volume de 25mL; temperaturas de 30, 50 e 70°C.

Temperatura	Íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ )		Íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ )	
	$K_{\text{eq}}$	$R^2$	$K_{\text{eq}}$	$R^2$
30 °C	0,021	0,98	0,047	0,95
50 °C	0,016	0,99	0,040	0,97
70 °C	0,011	0,97	0,034	0,99

Na Tabela 35 pode-se observar que os íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) apresentaram constante de equilíbrio superior a dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ), como observado nos sistemas monocomponente. Percebe-se ainda que a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de troca catiônica tem comportamento exotérmico.

Para ilustrar esse comportamento, a Figura 66 apresenta a comparação entre as isotermas de equilíbrio bicomponente do cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) a 30°C, temperatura que apresentou melhor capacidade de troca catiônica para estes íons. Mais uma vez pode-se constatar que o íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) apresentou afinidade mais elevada pela superfície da argila sódica em comparação aos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). De acordo com Rocha *et al.* (2009), em geral, a troca catiônica com o sódio da argila aumenta com a diminuição dos valores de pKa. No entanto, para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ , que apresentam valores de pKa iguais, para o íon  $\text{Pb}^{+2}$ , cujo o tamanho iônico é maior, a troca pode ser mais efetiva.

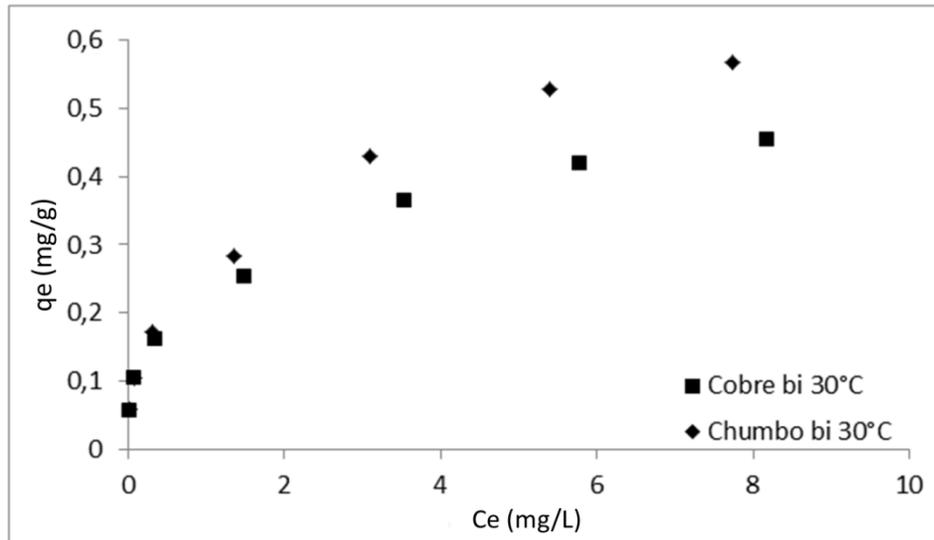
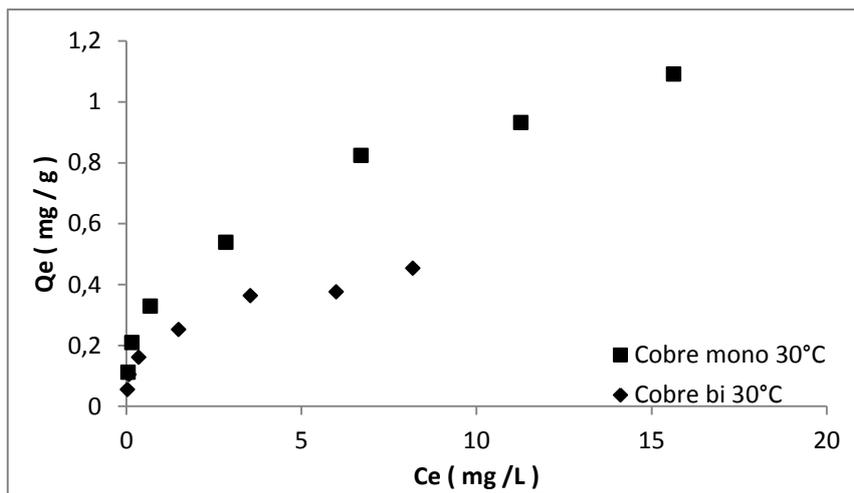


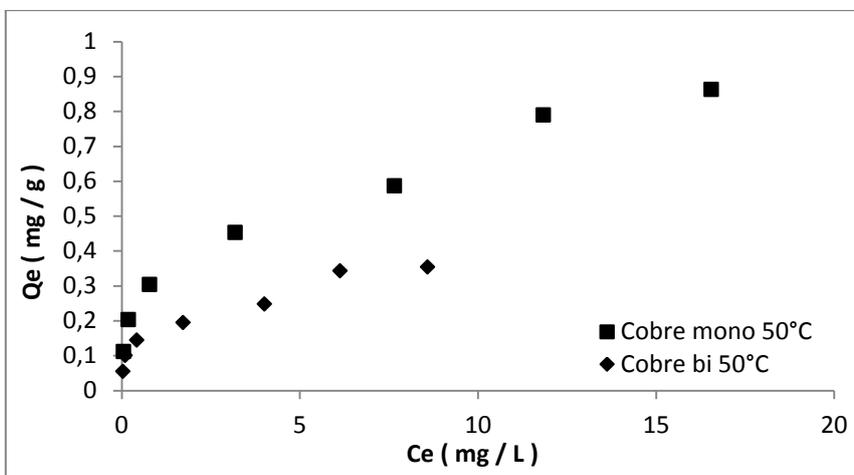
Figura 66 - Isotermas de troca catiônica dos íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ) e cobre ( $Cu^{+2}$ ). Sistema bicomponente. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperatura de 30°C.

#### 4.5.3.2 - Comparação das trocas catiônicas monocomponente e das misturas bicomponente

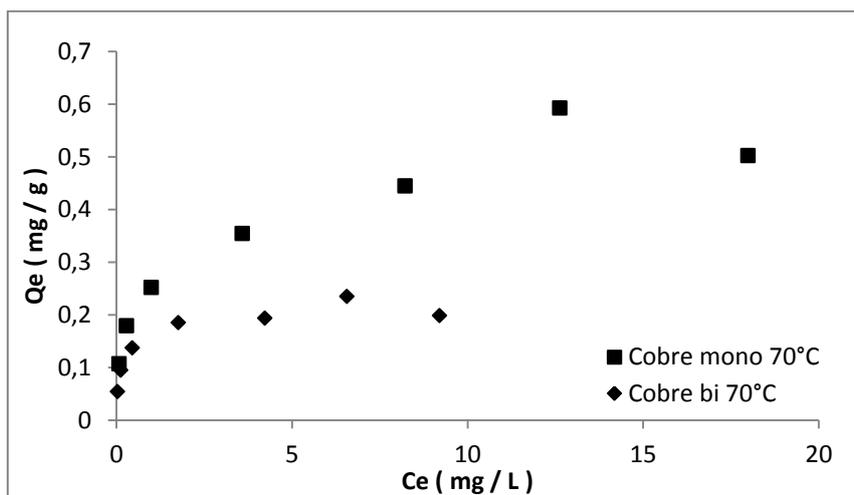
Para avaliar o comportamento das isotermas de troca catiônicas dos sistemas monocomponente e bicomponente foram construídos os gráficos mostrados nas Figuras 69 e 70. Neles são apresentadas as isotermas de troca catiônica dos compostos iônicos cobre (Figura 67) e chumbo (Figura 68) em solução monocomponente em comparação com as isotermas das misturas bicomponente destes dois íons.



( a )

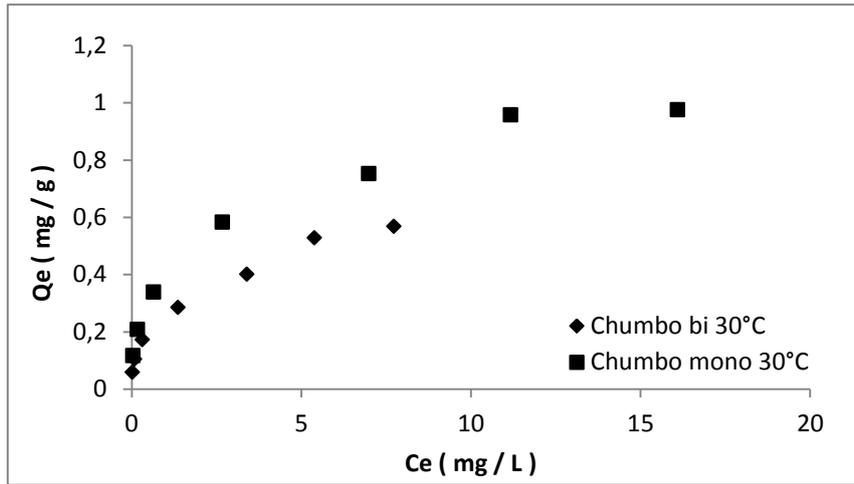


( b )

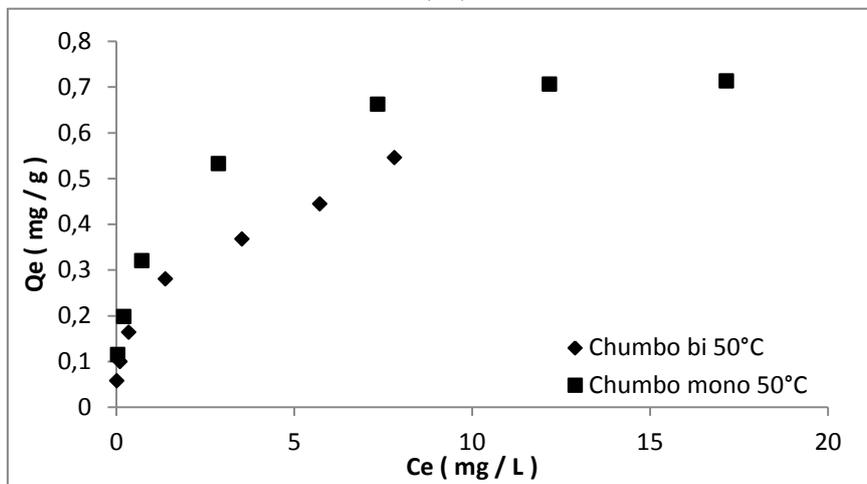


( c )

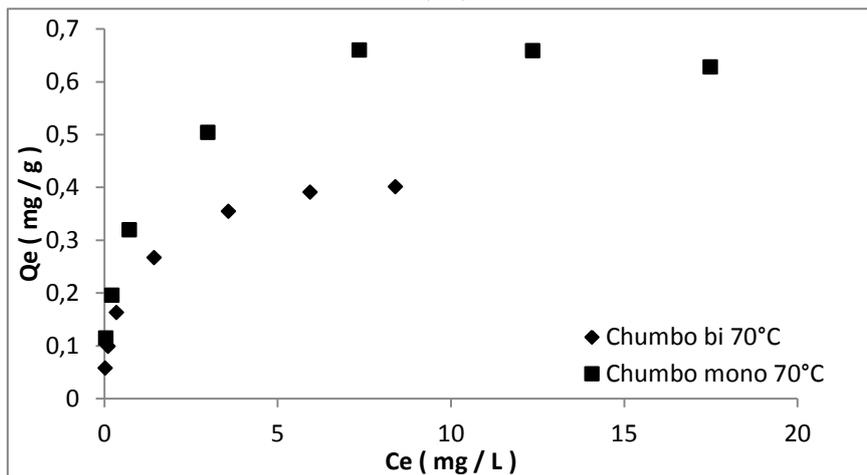
Figura 67 - Isothermas de troca catiônica do cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Comparação dos sistemas monocomponente e bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.



( a )



( b )



( c )

Figura 68 - Isothermas de troca catiônica do chumbo ( $Pb^{+2}$ ). Comparação dos sistemas monocomponente e bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.

Nas Figuras 67 e 68 constata-se que os íons em sistema monocomponente apresentam uma capacidade de troca catiônica mais elevada em relação ao mesmo íon em sistema bicomponente, como se é esperado. De acordo com Cardoso e Lemos (2014), no processo bicomponente há presença dos dois compostos de características semelhantes, por isso, se desenvolve uma competitividade sobre os sítios ativos da argila sódica da qual são substituídos os íons  $\text{Na}^+$ .

#### 4.5.3.3 - Isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistema bicomponente

A avaliação do comportamento do processo de adsorção dos compostos benzeno e tolueno sobre a superfície das argilas sódicas foi realizada segundo as evidências experimentais. Para efeito de estudo quantitativo foram aplicados os modelos matemáticos das isotermas monocomponente com modificação para se aplicar ao sistema bicomponente.

As isotermas de equilíbrio dos compostos benzeno e tolueno no sistema bicomponente, construídas nas temperaturas de 30, 50 e 70°C, estão apresentadas nas Figuras 68 e 69.

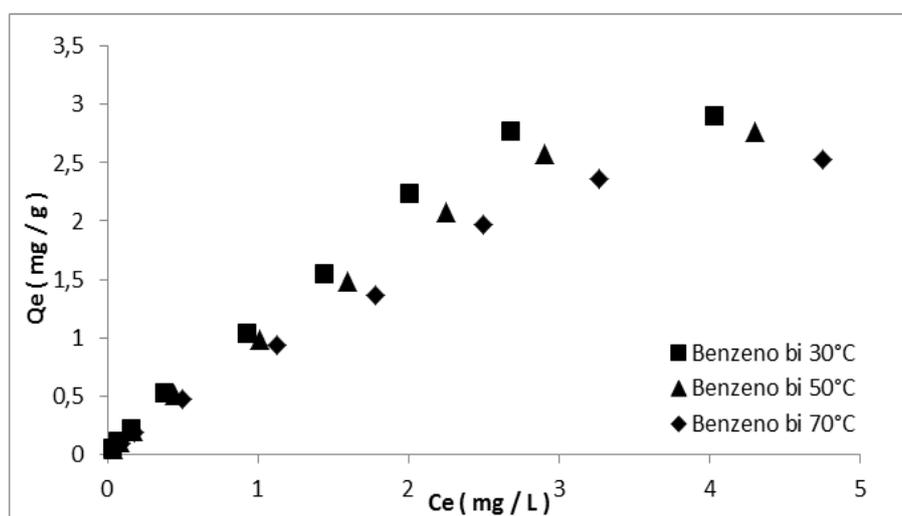


Figura 69 - Isotermas de adsorção do composto benzeno. Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. a) modelo de Langmuir. Condições: massa de 0,1g, volume de 25mL e temperaturas ■ (30°C); ● (50°C); ▲ (70°C).

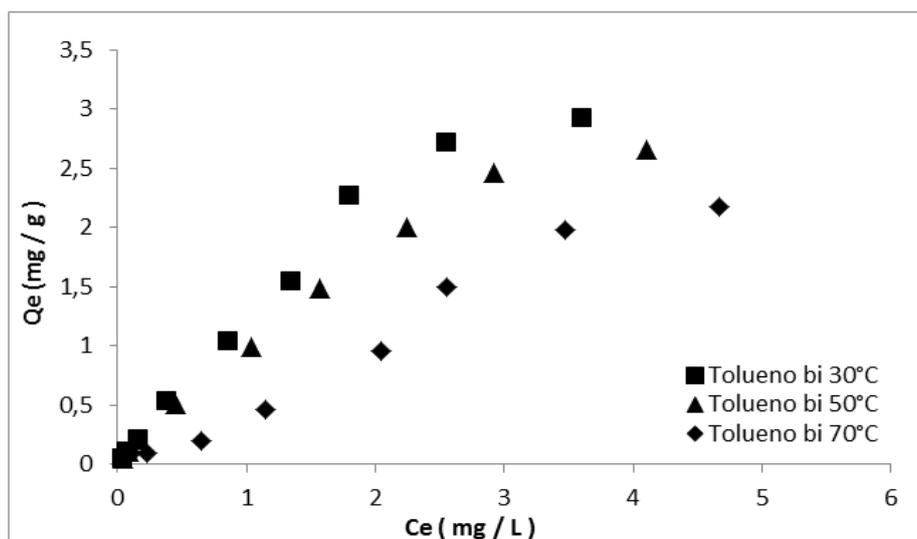


Figura 70 - Isotermas de adsorção do composto tolueno. Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa de 0,1g, volume de 25mL e temperaturas ■ (30°C); ● (50°C); ▲ (70°C).

Nas Figuras 69 e 70 observou-se que o aumento da temperatura apresentou influência negativa sobre o processo de adsorção dos compostos orgânicos. Isto pode ser constatado através da diminuindo a capacidade adsorptiva para os dois elementos.

A representação do equilíbrio bicomponente foi elaborada pela aplicação da equação isoterma bicomponente de Langmuir linearizada, na linha de abordagem realizada por Carvalho *et al.* (2012) que desenvolvem a equação nos termos de percentual de sítios ativos, Equação 51:

$$\theta_j|_{eq} = \frac{K_j C_j}{1 + \sum K_i C_i} |_{eq} \quad (51)$$

Aplicada aos aromáticos compostos benzeno e tolueno, tem-se,

$$\theta_B = \frac{K_B C_B}{1 + K_B C_B + K_T C_T} \quad (52)$$

$$\theta_T = \frac{K_T C_T}{1 + K_B C_B + K_T C_T} \quad (53)$$

$$\theta_i = q / q_{\max} \quad (54)$$

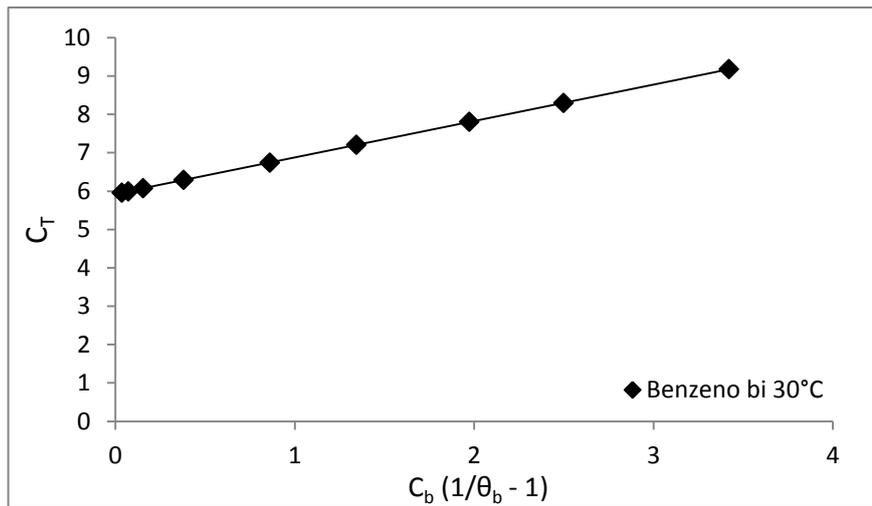
As Equações 52 e 53 podem ser escritas na forma linearizada:

$$C_B \left( \frac{1}{\theta_B} - 1 \right) = \left( \frac{1}{K_B} \right) + \left( \frac{K_T}{K_B} \right) \times C_T \quad (55)$$

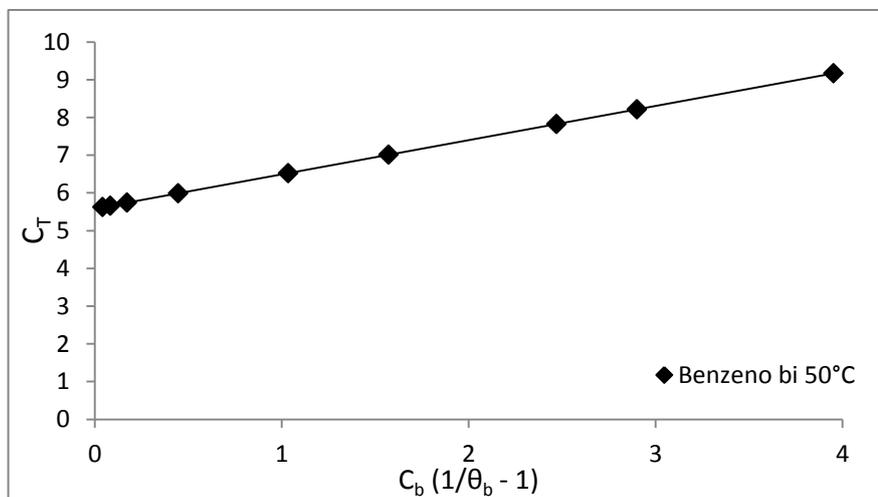
$$C_T \left( \frac{1}{\theta_T} - 1 \right) = \left( \frac{1}{K_T} \right) + \left( \frac{K_B}{K_T} \right) \times C_B \quad (56)$$

As Figuras 71 e 72 apresentam os dados de equilíbrios dos sistemas bicomponente benzeno e tolueno ajustados linearmente segundo o modelo de Langmuir. Os modelos foram relacionados aos parâmetros do sistema monocomponente dos compostos orgânicos.

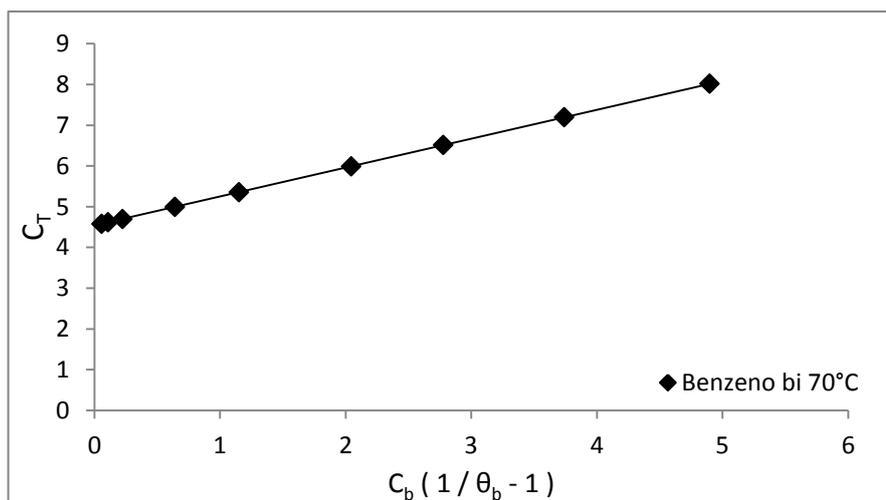
As isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistema bicomponente obtidas a partir do modelo de Langmuir monocomponente apresentaram ajuste linear satisfatório com  $R^2 > 0,9$ . Assim, este modelo pode ser usado de maneira satisfatória para representar a adsorção de sistemas bicomponente.



(a)



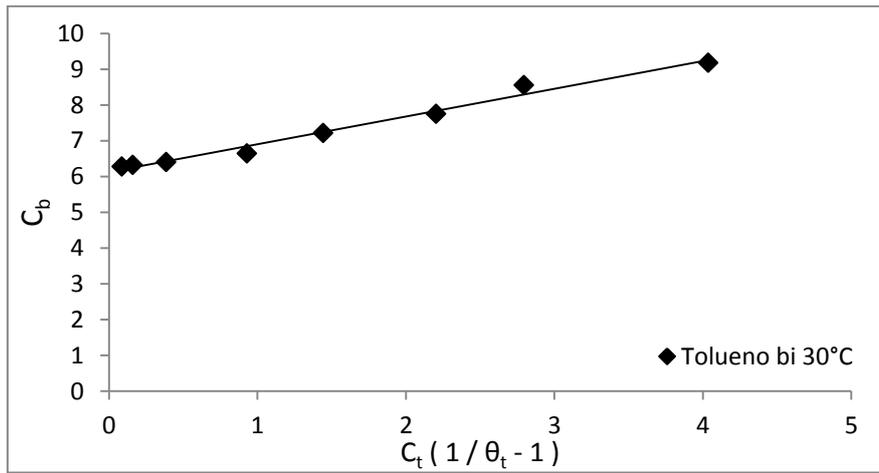
(b)



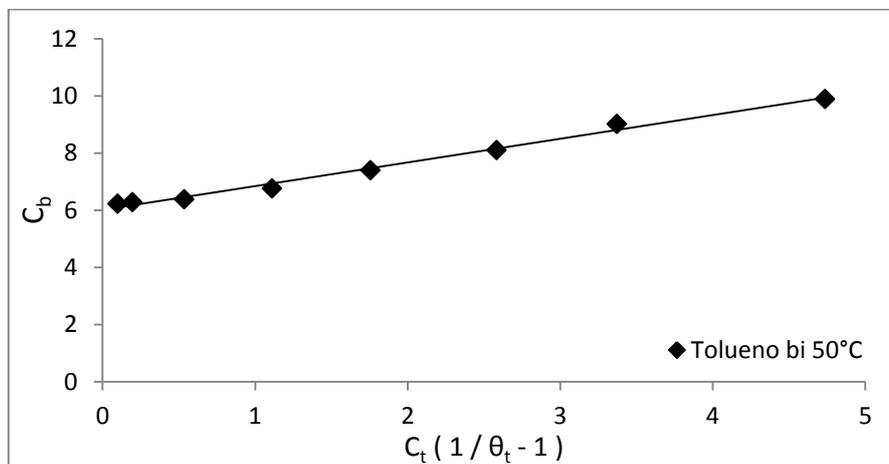
(c)

Figura 71 - Ajuste do modelo linear de adsorção bicomponente do composto benzeno.

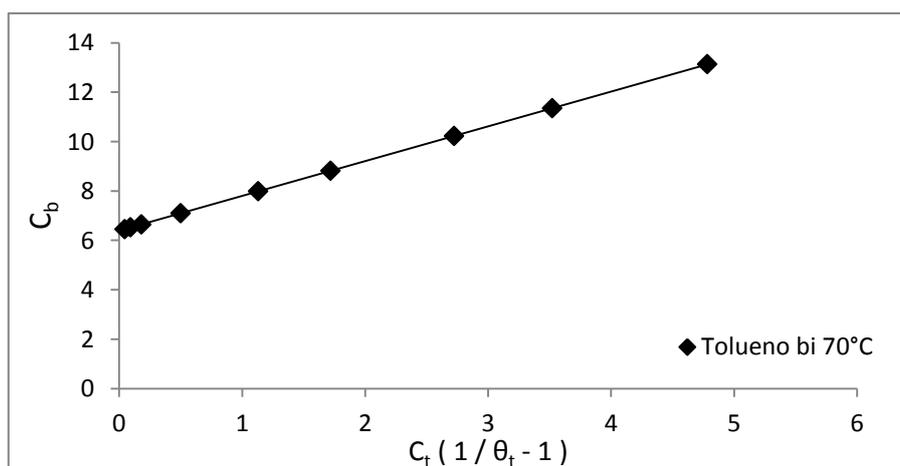
(a) Benzeno bi 30°C, (b) Benzeno bi 50 °C e (c) Benzeno bi 70°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 72 - Ajuste do modelo linear de adsorção bicomponente do composto tolueno.

(a) Tolueno bi 30°C, (b) Tolueno bi 50 °C e (c) Tolueno bi 70°C.

Foi observado que, assim como no sistema monocomponente, o estudo da adsorção do benzeno e do tolueno em sistemas bicomponente apresentou melhor capacidade adsortiva para o composto tolueno. Para ilustrar esse comportamento, a Figura 73 mostra a comparação entre as isotermas de equilíbrio bicomponente do benzeno e do tolueno a 30°C, temperatura que apresentou melhor capacidade de troca para os dois compostos. Como mencionado, a maior afinidade pelo tolueno está relacionada à solubilidade e a massa molar deste composto. Além disso, esse fato também pode ser atribuído à diferença de polaridade dos compostos que torna o composto tolueno mais atraído pelos sítios ativos das argilas.

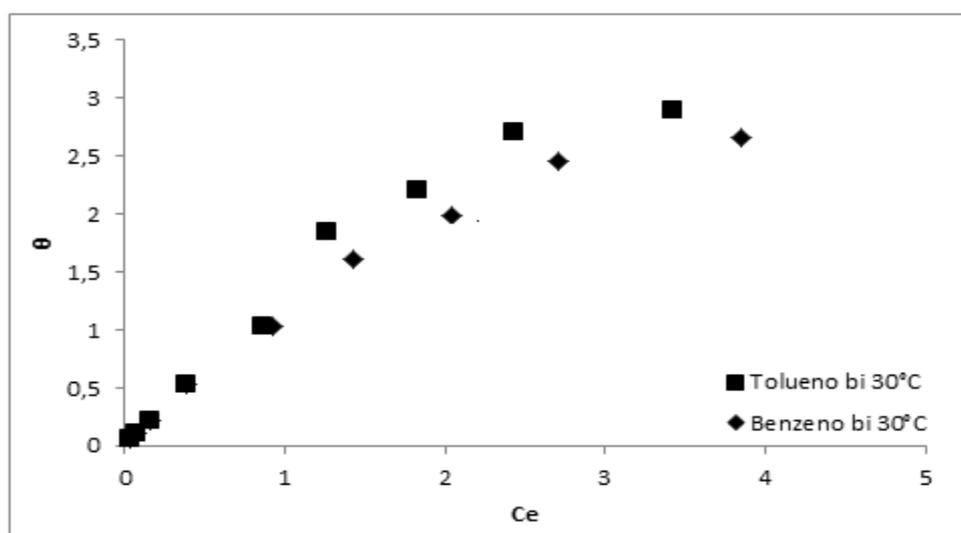
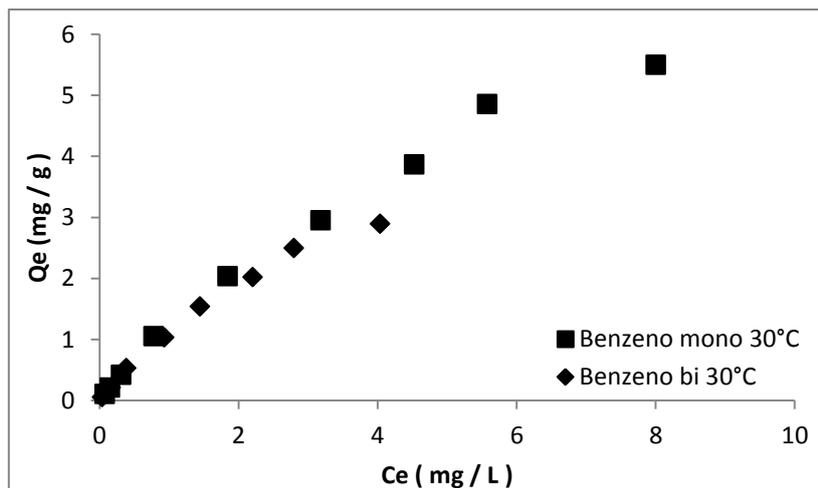


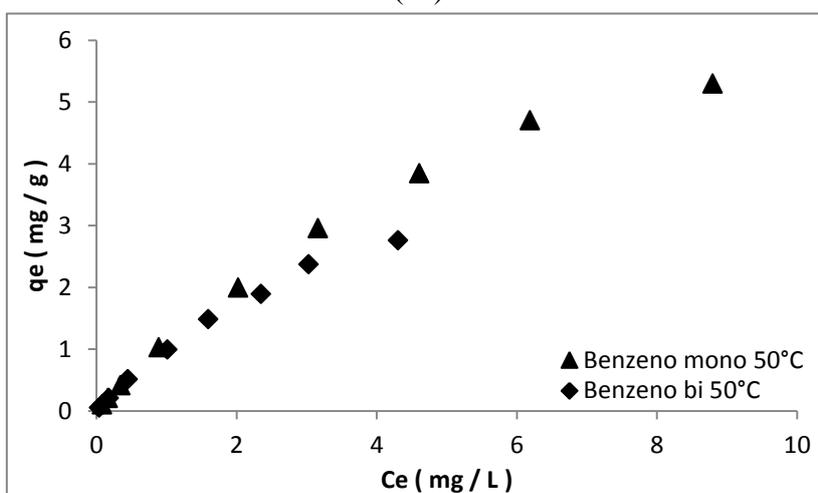
Figura 73 – Isotermas de adsorção dos compostos benzeno e tolueno. Sistema bicomponente. Condições: massa de 0,1g, volume de 25mL e temperatura de 30°C.

#### 4.5.3.4 - Comparação do equilíbrio de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistemas mono e bicomponente

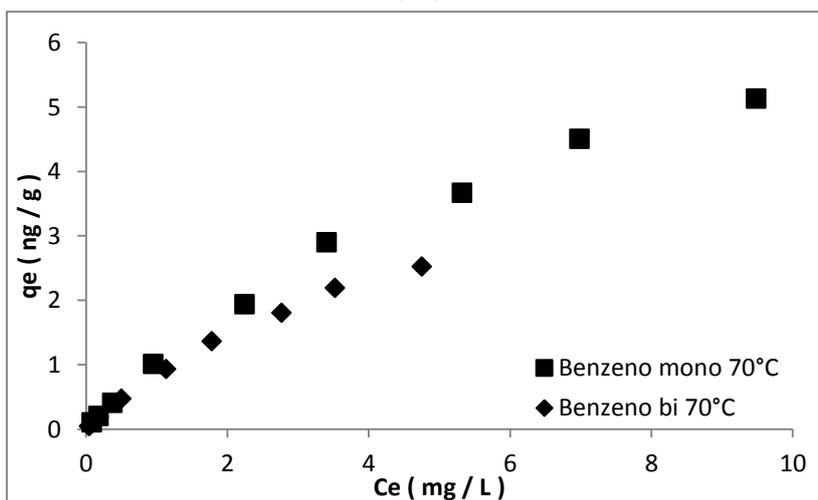
Nas Figuras 74 e 75 são apresentadas as isotermas de adsorção dos compostos orgânicos benzeno e tolueno monocomponente em comparação com as isotermas dos compostos em sistema bicomponente.



( a )

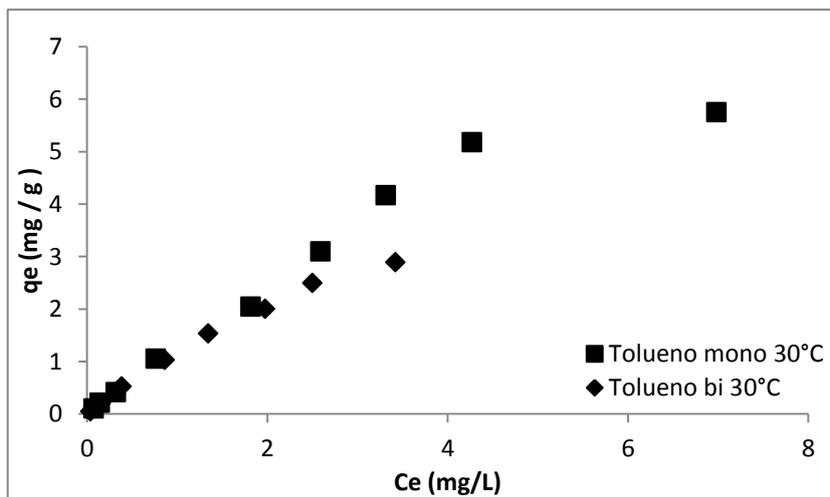


( b )

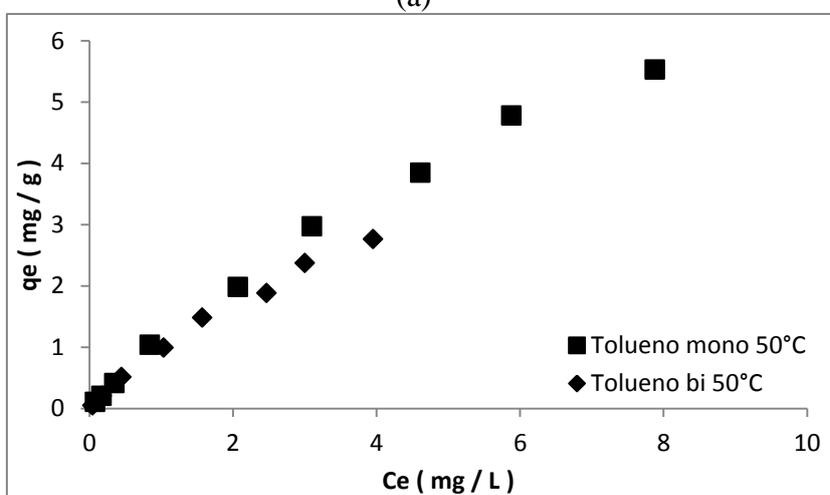


( c )

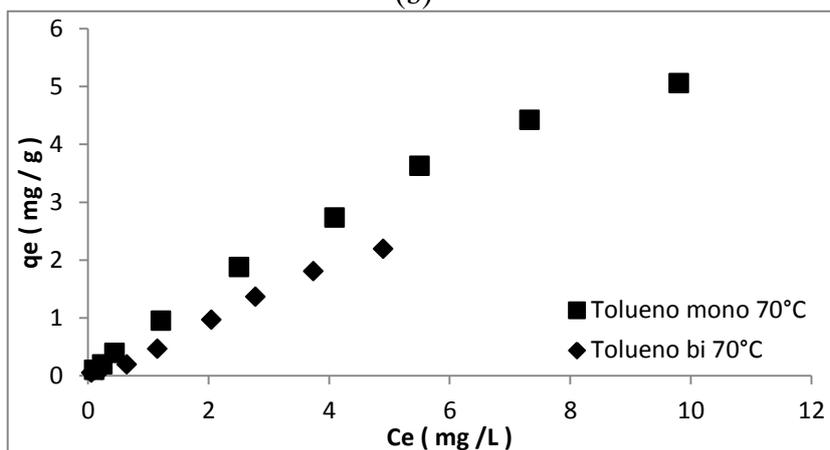
Figuras 74 - Comparação das isotermas de adsorção do benzeno. Sistemas mono e bicomponente. Condições: massa de 0,1 g, volume de 25mL e temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.



(a)



(b)



(c)

Figuras 75 - Comparação das isotermas de adsorção do tolueno. Sistemas mono e bicomponente. Condições: massa de 0,1 g, volume de 25mL e temperaturas (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.

A análise das Figuras 74 e 75 indica uma redução na adsorção individual de cada composto no sistema de mistura, quando comparada às soluções puras (SMITH, 1990; FRITZ *et al.*, 1981). Estes resultados mostram que é possível que esteja ocorrendo competição dos compostos pelos mesmos sítios ativos da superfície da argila sódica.

Resultados semelhantes foram encontrados por Carvalho *et al.* (2011) ao estudarem a remoção de compostos BTEX e fenol em sistemas multicomponentes. Os autores verificaram que nos sistemas multicomponentes as capacidades de adsorção de todos os compostos foram reduzidas em relação às capacidades dos respectivos componentes em cada sistema monocomponente.

#### 4.6 - Análise Termodinâmica

Através de uma análise termodinâmica foi possível avaliar a energia envolvida no processo adsorptivo, sob a forma de calor. Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), o calor de adsorção é uma boa indicação da intensidade com que se ligam as moléculas do adsorvato à superfície do adsorvente, dessa forma, frequentemente se usa essa propriedade termodinâmica para qualificar o tipo da adsorção: se fisiossorção ou quimiossorção. A magnitude da variação da entropia de adsorção indica o nível de desordenação sofrida na interface sólido-líquido ocorrido durante o processo (DOTTO, *et al.*, 2011).

##### 4.6.1 - Avaliação termodinâmica da remoção dos íons $\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Pb}^{+2}$

Foi realizado um estudo termodinâmico para a determinação dos parâmetros  $\Delta H_{ads}$  e  $\Delta S_{ads}$  da equação de Van't Hoff (Equação 29). Para isso foram usadas a inclinação e interceptação do gráfico do  $\text{Log}K_e$  versus  $1/T$ . A Figura 76 apresenta o gráfico de Van't Hoff obtidos para o sistema de troca catiônica dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ .

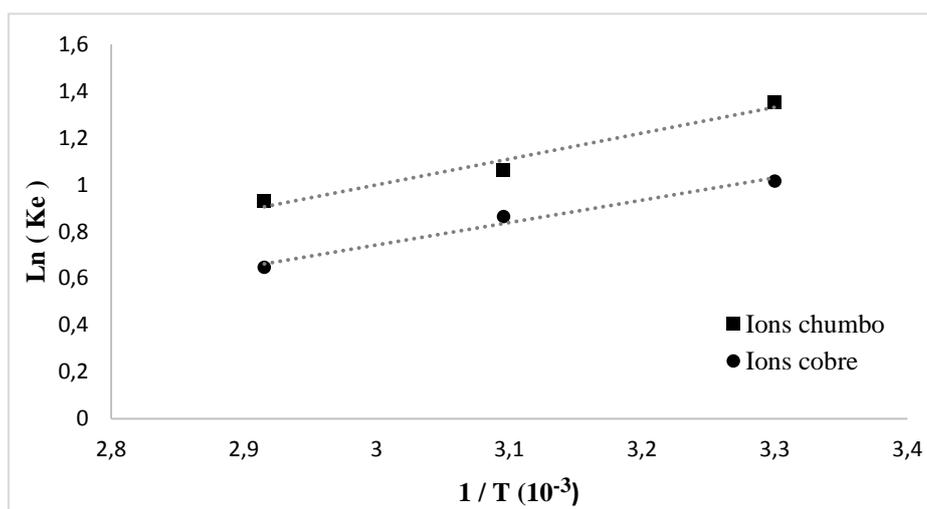


Figura 76 - Estudo termodinâmico com  $\ln (K_e)$  versus  $(1/T)$  para os íons cobre (■) e íons chumbo (●).

A partir do gráfico de Van't Hoff (Figura 76) foram calculados os parâmetros termodinâmicos para o processo de troca catiônica dos íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) em argila sódica em sistema monocomponente a diferentes temperaturas. Os parâmetros termodinâmicos variação da energia livre de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 - Parâmetros termodinâmicos para a troca catiônica dos compostos iônicos cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ).

Composto	$\Delta H_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			303K	323K	343K
Íons cobre	- 9,19	- 19,27	303K	323K	343K
			- 2,56	- 2,31	- 1,84
Íons chumbo	- 7,93	- 17,63	303K	323K	343K
			- 3,41	- 2,85	- 2,63

A análise dos parâmetros calculados indicam que o processo de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em argila sódica tem comportamento espontâneo, o que pode ser confirmado a partir das variações negativas da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ). Ao mesmo tempo, foi observado que houve uma variação positiva da energia livre de Gibbs, indicando que com o acréscimo da temperatura há uma diminuição da

capacidade da troca catiônica de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  em argila sódica. Na variação de entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) foi verificado valores negativos que definem a natureza exotérmica do fenômeno investigado para ambos compostos. Ainda pode ser verificado que os valores energéticos apresentados estão na faixa do processo de adsorção física. A faixa da energia de Gibbs correspondente à fisissorção é de  $-20$  a  $0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e a faixa correspondente à quimissorção é de  $-400$  a  $-80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (JAYCOCK E PARIFTT, 1981). Os valores negativos de  $\Delta S_{ads}$  indicam que houve um decréscimo no grau de desordem, o que era esperado, pois os íons que se apresentavam livres no líquido se ligam à superfície do sólido.

Resultados semelhantes foram encontrados por Eloussaief e Benzina (2010) para a remoção dos íons  $\text{Pb}^{+2}$  por argilas verde e vermelha tratadas com ácido sulfúrico e na sua forma *in natura* nas temperaturas de  $20$ ,  $30$  e  $40^\circ\text{C}$ . Os autores observaram que o processo de troca iônica destes íons pelas argilas utilizadas foi espontâneo e exotérmico.

#### 4.6.2 - Avaliação termodinâmica para a adsorção do benzeno e tolueno

De forma semelhante ao realizado para os íons metálicos, o estudo termodinâmico para a determinação dos parâmetros  $\Delta H_{ads}$  e  $\Delta S_{ads}$  da equação de Van't Hoff (Equação 29) para os compostos orgânicos também foi realizado. A Figura 77 apresenta o gráfico de Van't Hoff obtido para do sistema de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em argila sódica.

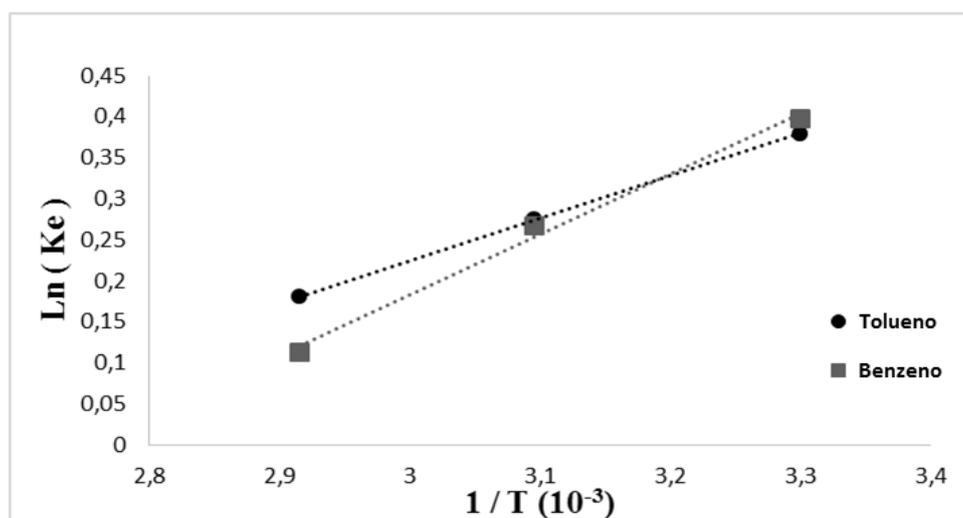


Figura 77 - Estudo termodinâmico com  $\ln(K_e)$  versus  $(1/T)$  para os compostos benzeno (■) e tolueno (●).

Tabela 37 - Parâmetros termodinâmicos obtidos pela adsorção dos compostos benzeno e tolueno.

Composto	$\Delta H_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			303K	323K	343K
Composto benzeno	- 4,292	- 11,013	303K	323K	343K
			- 0,934	- 0,739	- 0,513
Composto tolueno	- 6,12	- 16,86	303K	323K	343K
			- 0,999	- 0,714	- 0,321

A análise dos resultados indica que, assim como para os íons metálicos, o processo de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em argila sódica tem comportamento espontâneo, que é determinado a partir das variações negativas da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ). Ao mesmo tempo, foi observado que houve uma variação positiva da energia livre de Gibbs, indicando que com o acréscimo da temperatura há uma diminuição da capacidade adsortiva dos compostos benzeno e tolueno estudados em argila. Na variação de entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) foi verificado valores negativos que definem a natureza exotérmica do fenômeno investigado para ambos compostos. Os valores energéticos apresentados também estão na faixa do processo de adsorção física, como indica o estudo de Araujo *et al* (2009). Os valores negativos de  $\Delta S_{ads}$  indicam que houve um decréscimo no grau de desordem.

## 5 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

### 5.1 - Conclusões

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção dos compostos benzeno e tolueno e dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando argila chocolate. A argila foi utilizada na forma *In natura* e tratada quimicamente com carbonato de sódio e sal quaternário de amônio.

O tratamento químico da argila chocolate *In natura* com carbonato de sódio proporcionou o aumento do número de íons trocáveis, que foi observado através da determinação da Capacidade de Troca Catiônica das argilas *In natura* e sódica.

Através da análise de difração de raios-X das argilas foi verificado que o tratamento de pilarização proporcionou aumento do espaçamento basal. E através da análise de BET, foi observado que as três argilas apresentaram uma estrutura constituída por mesoporos.

A avaliação do efeito da quantidade de massa e tipo de adsorvente sobre a remoção dos íons metálicos e dos compostos orgânicos mostrou que as três argilas apresentaram eficiência na remoção dos íons metálicos e dos compostos orgânicos. A avaliação conjunta da eficiência de remoção dos compostos orgânicos e dos íons metálicos demonstrou que a argila sódica reuniu melhores condições de remoção dos adsorvatos estudados.

De acordo com os resultados obtidos através dos planejamentos experimentais, as melhores condições para realização dos experimentos para a remoção dos íons foi a temperatura de 30°C, velocidade de agitação de 200 rpm e pH 6,0. Para os compostos benzeno e tolueno foram estabelecidos os parâmetros 30°C para a temperatura, velocidade de agitação de 300 rpm e pH 8,0.

Os dados da cinética de remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram ajustados ao modelo cinético de troca catiônica e apresentaram coeficientes de ajuste linear ( $R^2$ ) de 0,96 e 0,95, respectivamente. E as cinéticas de adsorção dos compostos benzeno e

tolueno foram ajustadas ao modelo cinético de Langmuir com ajuste linear de 0,96 e 0,94, respectivamente.

O estudo do equilíbrio de adsorção e de troca iônica foi realizado nas temperaturas de 30, 50 e 70°C. O equilíbrio de troca iônica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  mostrou que com o aumento da temperatura houve a diminuição da capacidade de troca catiônica destes íons. A argila sódica apresentou capacidade de troca máxima de 0,99  $\text{mg.g}^{-1}$  e 1,10  $\text{mg.g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente, a 30°C. Os dados de equilíbrio de troca iônica confirmaram que a argila sódica apresenta maior seletividade por íons  $\text{Pb}^{2+}$  em relação aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . No equilíbrio de adsorção dos compostos benzeno e tolueno, a argila sódica apresentou capacidades de adsorção máxima de 7,28  $\text{mg.g}^{-1}$  e 7,39  $\text{mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

No equilíbrio bicomponente dos íons metálicos, a argila sódica apresentou maior seletividade para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  como observado no sistema monocomponente. No equilíbrio bicomponente dos compostos orgânicos, a argila sódica foi mais seletiva para o tolueno, igualmente ao observado na análise do equilíbrio monocomponente.

A análise termodinâmica permitiu verificar através dos valores dos parâmetros  $\Delta H_{ads}$  e  $\Delta S_{ads}$  que o processo de remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em argila sódica apresentou comportamento espontâneo e exotérmico. De forma semelhante, a análise termodinâmica do processo de adsorção do benzeno e tolueno também indicou um comportamento espontâneo e exotérmico e o aumento do grau de ordenamento.

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que as argilas esmectita chocolate na forma sódica são bons adsorventes para remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e dos compostos orgânicos benzeno e tolueno. Os dados sugerem que o emprego deste material é uma alternativa potencial para processos de pós-tratamento de efluentes industriais contaminados por estes compostos em baixas concentrações.

## 5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Como possíveis perspectivas para continuação desta pesquisa, destacam-se:

- A avaliação da remoção dos compostos iônicos e orgânicos em sistema de banho finito em uma única etapa de tratamento;
- Aplicação dos resultados para planejar o uso de um sistema contínuo de remoção para cada elemento e das misturas;
- A avaliação de remoção por troca iônica de outros íons de metais pesados e compostos aromáticos presentes no efluente real;
- Realizar o tratamento de um fluido real em coluna de fluxo contínuo.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.; **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1.145-1.154, 2002.

ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS M. A. S. D.; **Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcificada**. Scientia Plena, v. 5, Nº. 12, 124201, 2009.

ARAUJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D.; **Adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em argila calcificada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo**. Cerâmica, v. 59, p. 382-388, 2013.

AUGUSTO, A. S.; BERTOLI, A. C.; CANNATA, M. G.; CARVALHO, R.; BASTOS, A. R. R.; **Bioacumulação de Metais Pesados em Brassica juncea: Relação de Toxicidade com Elementos Essenciais**. Rev. Virtual Quim, 2014, v. 6 (5), p. 1221-1236, 2014.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; **Físico-Química**. LTC. Rio de Janeiro, Vol.3, p.176-182. 2004.

BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental**. 4ª edição. Editora Bookman, 2011.

BARAÚNA, O. S.; **Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências e Tecnologia, Recife, 1991.

BARAÚNA, O.S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas acido-ativadas**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2006.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; **Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado**

**preparado a partir do aguapé (*eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** Quim. Nova, v. 37, No. 3, p. 447-453, 2014.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A.; **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional.** Cerâmica, v. 52, p. 264-268, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**, 2ª ed., Editora Unicamp: Campinas, 2001.

BEDIN, S.; OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, M. G. A.; SANTOS, O. A. A.; SILVA, M. C. G.; **Adsorption of Toluene in Batch System in Natural Clay and Organoclay.** Chemical. Engineering Transactions. v. 32, p. 313 – 318, 2013.

BHATTACARYYA, K. G.; GUPTA, S. S.; **Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution.** Separation and Purification Technology, v. 50, p. 388 – 397, 2006.

BODOCSI, A.; HUFF, W.; BOWERS, M. T.; GITTIPOUR, S. **The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wasters.** Spill Science & Technology Bulletin. v. 4, p. 155 – 164, 1997.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; LOTUFO, J. G. **Introdução à Engenharia Ambiental – O Desafio do Desenvolvimento Sustentável.** Editora Prentice Hall. 2ª Ed.; p. 336, 2005.

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

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H., TELLER, E.; **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** v. 60, p. 309 – 319, 1938.

CAPUDI, M.; **Produção de adsorventes microporosos empregando-se zeólita exaurida e amido**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

CARASTAN, D. J.; **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese de Doutorado. USP, Escola Politécnica, 2007.

CARDOSO, V. M. M.; LEMOS, V. P.; **Adsorção Simultânea do Cu (II), Zn (II) e Ni (II) em Argilas da Formação Solimões**. Rev. Virtual Quim., 6 (2), p. 169-189, 2014

CARVALHO, M. S.; CLARISSE, M. M. D.; CARDOSO, A. M.; BARBOSA, C. C. R.; BARBOSA, L. C. F. e LUCAS, E. F. – **Aplicação de copolímeros esféricos e porosos no tratamento de água produzida**. Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás. Ano 1. n°1 Abr/Mai/Jun, 2002.

CARVALHO, M. N.; **Processo de remoção de compostos BTEX e fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

CARVALHO, M. N.; MOTTA, M.; BENACHOUR, M., SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. M.; **Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay**. Journal of Hazardous Material, v. 239-240, p. 95 – 101, 2012.

CAVALCANTI, J. V.; **Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de fenol**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, 2008.

CAVALCANTI, J. V.; Motta M.; Abreu C. A. M.; Baraúna O. S.; L. A. P. Portela. **Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílica**. Cerâmica, v. 56, p. 168 – 178, 2010.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; MOTTA, M.; **Phenol Adsorption by Modified Clay From Northeastern Brazil**. The Canadian Journal Of Chemical Engineering. v. 92, p. 355 – 361, 2014.

CETESB – **Ficha de Informação Tóxicológica Benzeno**, 2012. Disponível em <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/benzeno.pdf>. Acessado em 20 de Maio de 2015.

CONAMA. **Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005**. Publicada no DOU n° 053, de 18/03/2005, págs. 58-63; 2005.

CONAMA. **Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011**. Publicada no DOU n° 92, de 16/05/2011, pág. 89; 2011.

CONDON, J. B.; **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory**. Editora Elsevier. 1ª Edição, 2006.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; **Obtenção e aplicação de argilas modificadas na capacidade de adsorção de efluente petrolífero**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. **Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect. v. 214, p. 181-193, 2003.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Química Nova. v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

ELOUSSAIEF, M.; BENZINA, M.; **Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions**. Journal of Hazardous Materials, v. 178, p. 753–757, 2010.

FERRAZ, D. L. L.; **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; FILHO, A. G. S.; DE PAIVA, J.A.C.; FILHO, J.M.; **Thermal decomposition and structural reconstruction effect**

**on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds.** Journal of Solids State Chemistry, v 177, p. 3058-3069, 2004.

FERREIRA, D.C.; SILVA, N. A.; LIMA, A. F.; BEGNINI, M.L.; **Biosorção de Chumbo e Níquel pelas Fibras do *Cocos Nucifera L.*** Engenharia/Engineering. FAZU em Revista, Uberaba, n.9, p. 64-68, 2012.

FOGLER, H. S.; **Elementos de Engenharia das Reações Químicas - 4ª Edição.** Editora LTC, 2012.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.; **Princípios das Operações Unitárias.** 2ª Edição. Editora LTC, 2012.

FRITZ, W., MERK, W., SCHLÜNDER, E. U. **Competitive Adsorption of two Dissolved Organics onto Activated Carbon – II. Adsorption Kinetics in Batch Reactors.** Chemical. Engineering. Science, v. 36, p. 721-730, 1981.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity,** Academic Press, London, UK, 1982.

GU, X.; EVANS, L. J.; BARABASH, S. J.; **Modeling the adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) onto montmorillonite.** Geochimica et Cosmochimica Acta. v. 74, p. 5718 – 5728, 2010.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. **Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters.** Journal of Hazardous Materials. v. 147, issue 1-2, p. 381-394, 2007.

ISLAM, M.; PATEL, R. **Syntesis and phisicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency.** Desalination. v. 256, p. 120-128, 2010.

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

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. **Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite.** Desalination, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.

LENGA, R. E.; **The Sigma Library of Chemical Safety Data.** 2ª edição, v. 1, 1988.

LI, Q.; YUE, Q.; SUN, H.; SU, Y.; GAO, B. **A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite.** Journal of Environmental Management. v. 91, Issue 7, p.1601-1611, 2010.

LINS, F. A.; **Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural estibita através do processo de troca iônica.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Recife, 2003.

LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** Tese de Doutorado. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

MAGDALENA, C. P.; CUNICO, P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; **Remoção de Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão.** 7º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Campina Grande, 2008.

MATOS, M. G. N.; DINIZ, V. G.; ABREU, C. A. M.; · KNOECHELMANN, A.; SILVA, V. L.; **Bioadsorption and ion exchange of Cr<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup> solutions with algae.** Adsorption. v. 15, p. 75–80, 2009.

MELLO, J. M. M., BRANDÃO, H. L., SOUZA, A. A. U., SILVA, A., SOUZA, S. M. A. G. U. **Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor - modeling and simulation.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 70 p. 131–139, 2010.

MELLO, A.B.; V. F. B.; GAMA, J.; FERREIRA, J. M.; BARAUNA, O. S.; JUCÁ, J. F. T., MOTTA SOBRINHO, M. A. **Estudo e caracterização de propriedades da argila**

**esmectita na remoção de corantes têxteis.** *Matéria*, v. 18, n. 04, pp. 1467 – 1482, 2013.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS Nº 2914 DE 12 de Dezembro de 2011.** Publicada no DOU de 14/12/2011; 2011.

MOUZDAHIR, Y. E. ; MAHBOUB, B. GIL, A. **Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals.** *Desalination* , v. 250, p. 335-338, 2010.

NAVES, F. L.; PINTO, M. B.; FARIA, L. M.; AQUINO, S. F.; LIMA, D. R. S.; **Utilização de processo Foto-Fenton no tratamento de águas contendo Benzeno-Tolueno-Xileno (BTX's).** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; **Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 31, Nº. 04, p. 1047 – 1056, 2014.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa.** *Química Nova*, v. 23(6), p. 818 – 824, 2000.

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

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

RIBEIRO, R.; **Recuperação da qualidade de água contaminada por gasolina usando reatores anaeróbios de leito fixo.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A.; **Introdução à Química Ambiental**, 2ª Edição. Editora Bookman, 2009.

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.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W.; **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.** 1ª Edição. Academic Press, 1998.

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

SANTANA, D. C.; **Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando óleos vegetais como extratantes.** Tese de Doutorado. Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SANTOS, S. S.; **Síntese e caracterização de materiais híbridos (PCH's e Organoargilas) com aplicabilidade na adsorção de fenol, benzeno e tolueno.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará, 2013.

SANTOS, S. S.; LEMOS, V. P.; VILAÇA, A. L. C.; TAVARES L.; QUEIRÓZ, L. S. **Adsorção de fenol e benzeno em montmorilonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio.** *Cerâmica*, v. 60, p. 575-579, 2014.

SCHMITT, M.; **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SILVA, G. S.; CORRÊA, L. B.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; SOUSA, E. R.; SILVA, G. S. **The Role of Metals and its Fractions in the Bacanga River Estuary: an Example of the Anthropogenic Interference in a Tropical Ecosystem.** *Rev. Virtual Quim.*, 2015.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; **Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** *Pure & App. Chem.*, Vol. 57, No. 4, pp. 603—619, 1985.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; **Introdução à Termodinâmica na Engenharia Química**. 7ª Edição., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.

SMITH, E.H. **Evaluation of Multicomponent Equilibria for Organic Mixtures onto Activated Carbon**. Water Research, vol. 25,p.125-134,1990.

SOUZA SANTOS, H. ; WAGNER CAMPOS, T. ; BARAÚNA, O. S. ; ARAÚJO, A. P. R. ; SOUZA SANTOS, P. . **Estudos de propriedades de argilas esmectíticas de Campina Grande, Paraíba. II - Morfologia de esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lages e Juá**. Cerâmica, São Paulo, v. 27, n. 134, p. 81-88, 1981.

SOUZA SANTOS, P.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol. 1, 2ª Edição, Editora Edgar Blücher, São Paulo, 1992.

SOUZA, F. B.; **Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados**. Tese de Doutorado. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012

TEXEIRA-NETO, E.; TEXEIRA-NETO, A.A.; **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Química Nova, Vol. 32, Nº. 3, p. 809 – 817, 2009.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; SILVA, M. G. C.; CARNEIRO, C. N.; FILHO, A. A. M.; **Influence of the System on the Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by Rice Husks Ash: Kinetic Study**. Chemical Engineering Transactions, v. 24, p. 1213 – 1218, 2011.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; SILVA, M. G. C.; CARNEIRO, C. N.; FILHO, A. A. M.; **Adsorption of Lead and Copper Ions from Aqueous Effluents on Rice Husk Ash in a Dynamic System**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 31, No. 02, p. 519 - 529, 2014.

VIGNOLA, F. **Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos**. Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials.** Chemical Engineering Journal, v. 148, p. 354-364, 2009.

VIVAS, L. F. **Caracterização de argilas e biomassa da cana-de-açúcar e utilização como adsorventes na remoção de BTX.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 2013.

WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R.S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. L.; **Hidrocarbonetos em água do mar: resultados do monitoramento em área de produção de petróleo na bacia do Ceará.** Geochimica Brasiliensis, v. 20(1), p. 087-100, 2006.

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

WHO. **World Health Organization. Copper.** Geneva: Environmental Health Criteria 200; 1998.

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

## Apêndice A

Cálculo da Concentração na Fase Sólida ( $Q_a$ ):

O cálculo de  $Q_A$  é feito de acordo com a Equação 30, podendo o mesmo ser realizado para qualquer tempo. Utilizando o primeiro ponto de equilíbrio, descrito pela Tabela 01 do Apêndice C. Cálculos dos parâmetros das cinéticas de troca iônica, tem-se:

$$Q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (30)$$

$$Q_A = (10,27 - 7,3972) * 0,05 / 0,1 = 0,7182 \text{ mg/g}$$

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

## Apêndice B

Cálculo da capacidade máxima de remoção e da constante de equilíbrio.

De acordo com a Equação 22, que representa a Isoterma de Langmuir-Freundlich na sua forma linearizada, os valores da capacidade máxima adsortiva ( $q_{max}$ ) e da constante de equilíbrio ( $K_A$ ), podem ser determinados pelos coeficientes linear e angular da reta de equilíbrio formada.

Utilizando-se o Microsoft Excel, com os pontos da Tabela 38, determinaram-se os coeficientes linear e angular da reta formada. O cálculo utilizado foi:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}q_{max}} \times \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{q_{max}} \quad (22)$$

$$C_e / (4 * (C_0 - C_{eq})^2) = 0,04046711$$

$$q_{eq} / (q_{max} - q_{eq}) = 0,006410698$$

A partir dos resultados acima, aplica-se na Equação 22 para determinar o valor de  $K_{eq}$ .

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

## Apêndice C

Cálculos dos parâmetros das cinéticas de troca catiônica.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} (k_1 C^n (q_{max} - q) - k_{-1} q [2(C_0 - C)]^m)$$

A equação aplicada à cinética dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$ , assim se escreve:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} k_1 \left\{ C(q_{max} - q) - \frac{4}{K_{eq}} q(C_0 - C)^2 \right\}$$

Na forma linear a presente equação torna-se,

$$-\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{M_A}{V_L} k_1 \left\{ C'(q_{max} - q') - \frac{4}{K_{eq}} q(C_0 - C')^2 \right\}$$

em que  $C'$  e  $q'$  são as concentrações médias entre cada duas concentrações ( $\Delta C$ ) que compõem  $\Delta C$  e  $\Delta t$ . Na forma linear a equação acima assim se expressa:

$$-\frac{\Delta C}{\Delta t} / [C'(q_{max} - q')] = k'_1 + \{(-K'eq)[q(C_0 - C')^2 / C'(q_{max} - q')]\}$$

Com 
$$Y = -\frac{\Delta C}{\Delta t} / [C'(q_{max} - q')]$$

e 
$$X = \left[ \frac{q(C_0 - C')^2}{C'(q_{max} - q')} \right]$$

a equação linear,  $Y = k_l' - K_{eq}' X$ ,

tendo-se:  $k_l' = k_l * M / V_L$  e  $K_{eq}' = 4 / K_{eq}$ .

A partir das equações apresentadas acima foram calculados os parâmetros das Tabelas 38 e 39. As capacidades de troca Catiônicas foram calculadas fazendo a aplicação dos valores de concentração e da variação do tempo de contato fluido-sólido. Para se determinar os parâmetros X e Y, foram usados todos os passos das tabelas 38 para os íons cobre ( $Cu^{+2}$ ) e tabela 39 para os íons chumbo ( $Pb^{+2}$ ).

**Tabela 38 – Parâmetros empregados nos cálculos de troca Catiônica do íon Cobre ( $Cu^{+2}$ )**

C	q	t	AC	med	qmed	max-qmed	(qo-Cmed)^2	Y	X	
0	10,27									
1	7,3972	0,7182	1	-2,8728	8,8336	0,3591	17,53180	8,25297984	0,022152	0,045705
2	6,1056	1,0411	1	-1,2916	6,7514	0,8796	17,37035	17,34222736	0,012178	0,17024
3	5,2248	1,2613	1	-0,8808	5,6652	1,1512	17,09880	25,45404304	0,009859	0,359368
5	4,6924	1,3944	2	-0,5324	4,9586	1,3278	16,92215	31,10962176	0,003352	0,5463
10	4,4100	1,4650	5	-0,2824	4,5512	1,4297	16,82030	34,33960000	0,000761	0,678204
15	4,3108	1,4898	5	-0,0992	4,3604	1,4774	16,77260	35,51206464	0,000274	0,731721
20	4,2314	1,5096	5	-0,0794	4,2711	1,4997	16,75028	36,46468996	0,000224	0,776681
30	4,1960	1,5185	10	-0,0354	4,2137	1,5140	16,73593	36,89347600	5,04E-05	0,797773
45	4,1016	1,5421	15	-0,0944	4,1488	1,5303	16,71970	38,04915856	9,18E-05	0,85561
60	4,0712	1,5497	15	-0,0304	4,0864	1,5459	16,70410	38,42512144	2,98E-05	0,875623
90	4,0592	1,5527	30	-0,012	4,0652	1,5512	16,69880	38,57403664	5,9E-06	0,883602
120	3,8300	1,6100	30	-0,2292	3,9446	1,5813	16,66865	41,47360000	0,00012	1,04592
150	3,9900	1,5700	30	0,16	3,9100	1,5900	16,66000	39,43840000	-8E-05	0,931475
180	4,0772	1,5482	30	0,0872	4,0336	1,5591	16,69090	38,35077184	-4,3E-05	0,872488
210	3,6004	1,6674	30	-0,4768	3,8388	1,6078	16,64220	44,48356416	0,000265	1,237878
240	3,9992	1,5677	30	0,3988	3,7998	1,6175	16,63245	39,32293264	-0,0002	0,926786

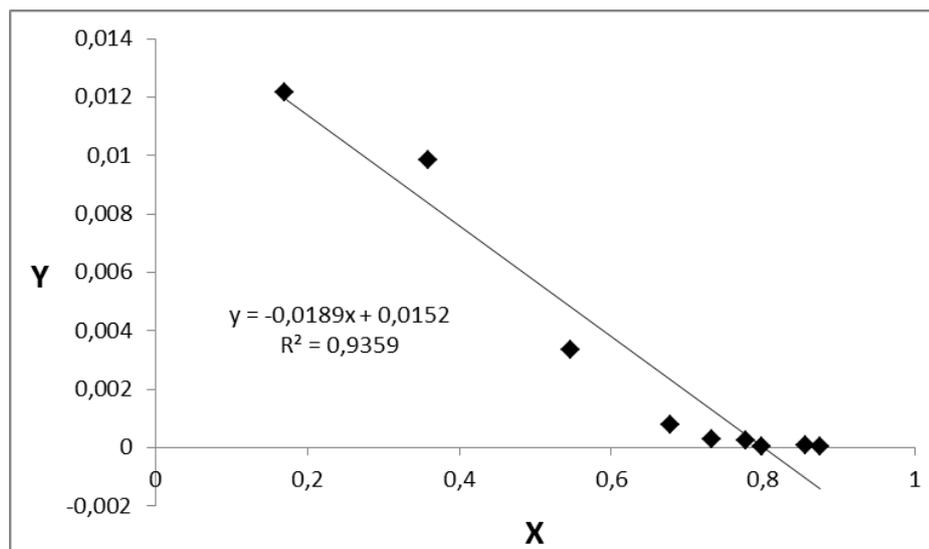


Figura 80 – Linearização da troca Catiônica para o cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ).

**Tabela 39 – Parâmetros empregados nos cálculos de troca Catiônica do íon Chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ )**

t	C	q	At	AC	Cmed	Qmed	Qmax-qmed	(Co-Cmed) <sup>2</sup>	Y	X
0	10,1700	0								
1	4,9300	1,31	1	4,93	7,55	0,655	16,94	28,5156	0,059032	0,447294
2	4,1200	1,5125	2	4,12	4,525	1,41125	16,7375	37,8225	0,029873	0,829579
3	3,3600	1,7025	3	3,36	3,74	1,6075	16,5475	47,7481	0,020144	1,462081
5	3,1700	1,75	5	3,17	3,265	1,72625	16,5	50,41	0,012121	1,686598
10	2,6520	1,8795	10	2,652	2,911	1,81475	16,3705	58,03392	0,006109	2,5124
20	2,3628	1,9518	20	2,3628	2,5074	1,91565	16,2982	62,52381	0,003068	3,168941
30	2,3420	1,957	30	2,342	2,3524	1,9544	16,293	62,85318	0,002046	3,223518
45	2,2920	1,9695	45	2,292	2,317	1,96325	16,2805	63,64848	0,001365	3,3594
60	2,2396	1,9826	60	2,2396	2,2658	1,97605	16,2674	64,48732	0,001025	3,509303
90	2,2207	1,98732	90	2,22072	2,23016	1,98496	16,26268	64,79091	0,000683	3,565299
120	2,2960	1,9685	120	2,296	2,25836	1,97791	16,2815	63,58468	0,000512	3,348279
150	2,2140	1,989	150	2,214	2,255	1,97875	16,261	64,89914	0,00041	3,585493
180	2,3324	1,9594	180	2,3324	2,2732	1,9742	16,2906	63,00549	0,000341	3,249088
210	2,2033	1,991675	210	2,2033	2,26785	1,975538	16,25833	65,07165	0,000293	3,617936
240	2,2712	1,9747	240	2,2712	2,23725	1,983188	16,2753	63,9808	0,000256	3,417956

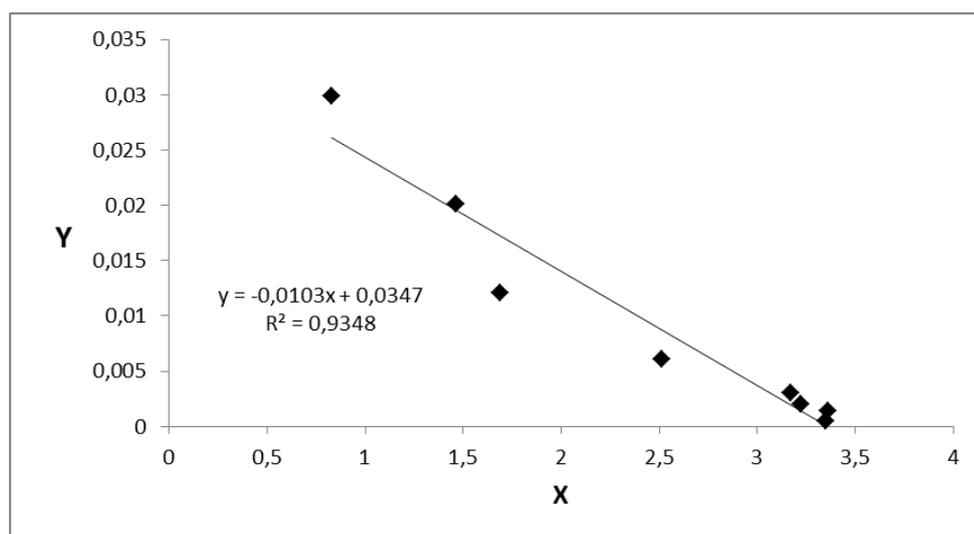


Figura 81 – Linearização da troca Catiônica para o chumbo ( $Pb^{+2}$ ).

## Apêndice D

Para a realização dos cálculos dos parâmetros de equilíbrio de troca Catiônica foram realizados os cálculos nas tabelas 03 e 04. Nas Figuras 03 e 04 estão apresentadas as isotermas de ajuste do modelo de troca Catiônica para os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  com a argila sódica, formulado segundo a expressão da Equação 22.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}q_{max}} \times \left[ \frac{(C_0 - C_{eq})^2}{C_{eq}} \right] + \frac{1}{q_{max}} \quad (22)$$

A partir da equação linearizada apresentadas acima foram calculados os parâmetros das tabelas 40 e 41. As capacidades de troca Catiônicas e as constantes de equilíbrio foram calculadas fazendo a aplicação dos valores de concentração e da variação da capacidade de troca Catiônicas desenvolvidas pela argila.

$$X = C_e / (4 \cdot (C_0 - C_{eq})^2)$$

$$Y = q_{eq} / (q_{max} - q_{eq})$$

Para se determinar os parâmetros X e Y, foram usados todos os passos das tabelas 40 para os íons cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) e tabela 41 para os íons chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ).

Tabela 40 – Parâmetros empregados nos cálculos de equilíbrio de troca Catiônica do íon Chumbo ( $\text{Cu}^{+2}$ ) na temperatura de 30°C.

Co	Ce	Qe	1/qe	$(\text{Co}-\text{Ce})^2 / \text{Ce}$	keq
0,5	0,040968	0,114758	8,713989	5,143292	0,205108
1	0,165	0,20875	4,790419	4,225606	
2	0,64813	0,337968	2,958864	2,819731	
5	2,7844	0,5539	1,80538	1,762995	
10	6,9704	0,7574	1,320306	1,316779	
15	11,47	0,8825	1,133144	1,086391	
20	16,013	0,99675	1,003261	0,992704	

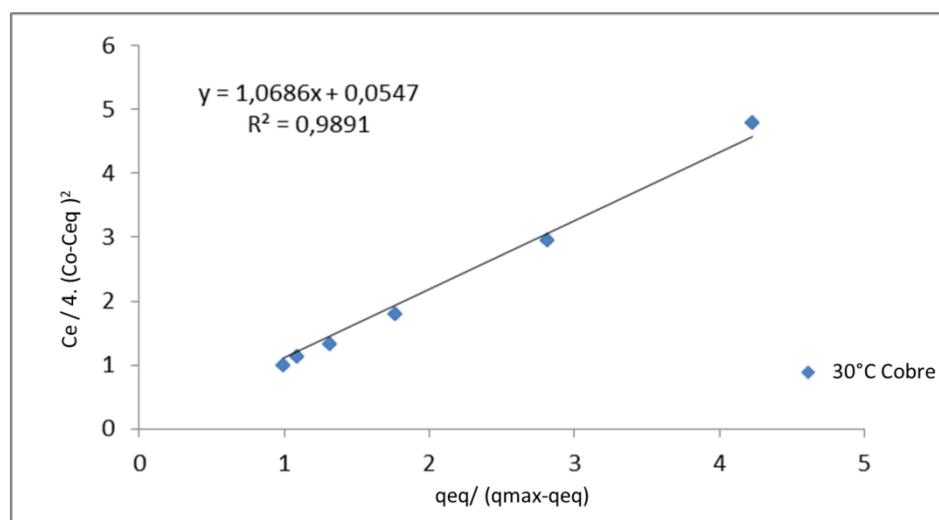


Figura 82 – Linearização do equilíbrio de troca Catiônica para o cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) na temperatura de 30°C.

Tabela 41 – Parâmetros empregados nos cálculos de equilíbrio de troca Catiônica do íon Chumbo ( $Pb^{+2}$ ) na temperatura de 30°C.

Co	Ce	qe	1/qe	$(Co-Ce)^2 / Ce$	keq
0,5	0,035	0,11625	8,602151	6,177857	0,255006
1	0,139	0,21525	4,645761	5,333245	
2	0,6028	0,3493	2,862869	3,2385	
5	2,7067	0,573325	1,744211	1,943039	
10	6,898	0,7755	1,289491	1,394956	
15	11,27	0,9325	1,072386	1,234508	
20	15,707	1,07325	0,931749	1,173353	

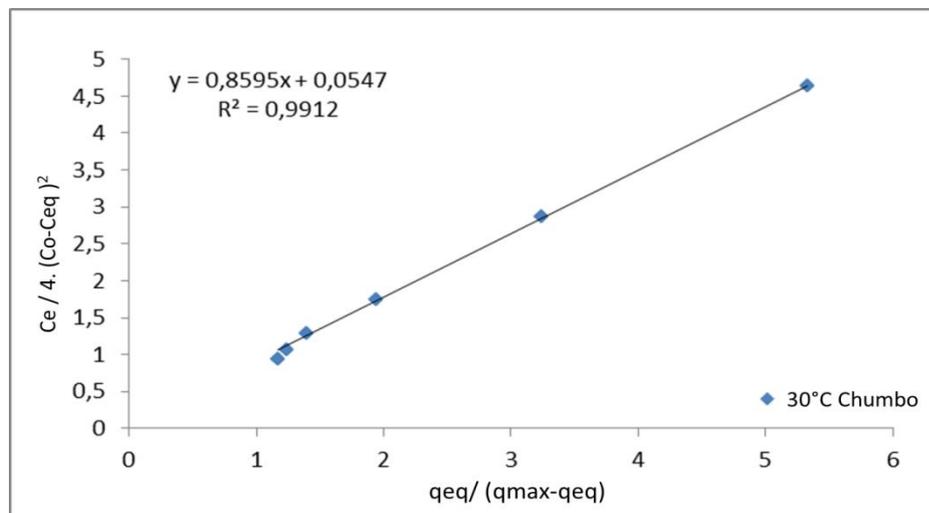


Figura 83 – Linearização do equilíbrio de troca Catiônica para o chumbo ( $Pb^{+2}$ ) na temperatura de 30°C.

## ANEXO I

### Cálculo de concentração de sódio na solução de carbonato de sódio

O cálculo da concentração de sódio para uso no tratamento da argila *in natura* seca a 300 °C é feito da seguinte forma: O peso molecular do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é  $106\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , onde  $46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  é de sódio. Foi preparado uma solução contendo 265g/1000 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , onde em 10 mL da mesma há 2,65g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , portanto, 1,15g de sódio, ou 50meq.

1 equivalente de  $\text{Na}^+ = 23 \text{ g}$

1 miliequivalente de  $\text{Na}^+ = 0,023 \text{ g}$

100 miliequivalente de  $\text{Na}^+ = 2,3 \text{ g}$

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

Logo, 1000 mL da solução continha 115 g de  $\text{Na}^+$ , ou seja 5000 meq.

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

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

## ANEXO II

Cálculo da concentração de sal quaternário de amônio.

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

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

Experimento	89,39 meq (CTC)	----- 100g de argila
(Argila sódica)	X	----- 32g de argila

$$X = 28,61 \text{ meq de SQA}$$

$$Y = (28,61 / 1000) \times 319,5 = 9,14\text{g SQA}$$

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