

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

Nº 135

P

P

G

E

Q



**AVALIAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DE UM
PROCESSO DE REMOÇÃO POR ADSORÇÃO DE
BENZENO E TOLUENO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
DE REFINARIAS DE PETRÓLEO**

Josemar Guerra de Andrade Câmara

Avaliação cinética e de equilíbrio de um processo de remoção por adsorção de benzeno e tolueno de águas residuárias de refinarias de petróleo.

JOSEMAR GUERRA DE ANDRADE CÂMARA

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

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

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

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

Co-Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Recife – PE

ABRIL, 2010

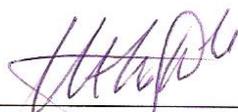
Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

- C172a Câmara, Josemar Guerra de Andrade.
Avaliação cinética e de equilíbrio de um processo de remoção por adsorção de benzeno e tolueno de águas residuárias de Refinarias de Petróleo / Josemar Guerra de Andrade Câmara. - Recife: O Autor, 2010.
xii, 83 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof^o Dr. Mauricio A. da Motta Sobrinho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.
Inclui Referências, Apêndices e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Argilas Organofílicas. 4. Benzeno. 5. Tolueno I. Sobrinho, Mauricio A. da Motta (orientador). II. Título.

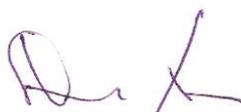
660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2011-018

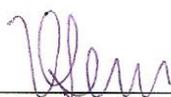
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 05 de abril de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



Prof.Dr. Mauricio Alyes da Motta Sobrinho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Valdinete Lins das Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti
Departamento de Engenharia Ambiental da UNIT

*Dedico este trabalho aos meus Pais,
Luiz Câmara e Margarida Guerra,
muito obrigado.*

*"Pensem nas crianças mudas, telapáticas
Pensem nas meninas cegas, inexatas
Pensem nas mulheres rotas, alteradas
Pensem nas feridas como rosas cálidas
Mas so não se esqueça da rosa, da rosa
Da rosa de Hiroxima, rosa hereditária
A rosa radioativa estúpida e inválida
A rosa com cirrose a anti-rosa atômica
Sem cor sem perfume sem rosa, sem nada"*

Vinícius de Moraes

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- À minha família, pai, mãe e irmãos;
- À minha amiga e namorada Ana Carolina;
- Aos meus orientadores, Professores Maurício Motta e César Abreu;
- Aos amigos de mestrado Carol Maia, Jonathan Teixeira, Léa Zaidan, Luciana Mendes e Viviane Fonseca por todo companheirismo durante a realização deste mestrado;
- Ao professor Mohand Benachour, que disponibilizou seu laboratório para a realização das análises cromatográficas;
- Ao pesquisador Osmar Souto Baraúna (ITEP), que orientou no tratamento das argilas durante todo projeto;
- Aos doutorandos Jorge Vinicius e Luiz Pimentel, por toda ajuda durante o desenvolvimento desta dissertação;
- Aos alunos Débora Daiana e Rodrigo Amaral, por toda ajuda e dedicação;
- Ao Grupo de Pesquisa e Tecnologias Ambientais (GPTA), onde foi desenvolvido este trabalho em especial à pesquisadora Joelma Morais pelo suporte na elaboração desta dissertação;
- Ao Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), por ter cedido suas instalações para o desenvolvimento desta pesquisa;
- A FACEPE pela bolsa de mestrado concedida e ao CNPq pelo Edital MCT/CNPq 02/2006 - Universal Processo 479286/2006-0 pelo suporte financeiro.

RESUMO

Contaminações do solo, aéreas e de águas superficiais e sub-superficiais por hidrocarbonetos do petróleo geralmente são oriundas das principais atividades petrolíferas de prospecção, exploração, transporte e refino. No caso das refinarias onde o óleo cru é processado para obtenção dos produtos de interesse, os efluentes gerados apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos que podem ser tóxicos para diversos organismos e potencialmente cancerígenos. Neste contexto, foi realizado um estudo para desenvolvimento de um processo de pós-tratamento para as águas residuárias de refinarias petrolíferas capaz de remover contaminantes, em especial benzeno e sua mistura com tolueno, dando condições a esses efluentes de serem direcionados para os cursos hídricos ou reutilizados no próprio processo. Este pós-tratamento pode ser feito através do uso de argilas organofílicas como adsorvente dos compostos orgânicos. Neste trabalho, argilas in natura foram tratadas para acentuar suas propriedades organofílicas tornando-as capaz de adsorver compostos orgânicos. Experimentos de adsorção em batelada utilizando estas argilas organofílicas foram realizados para remoção do benzeno e de sua mistura com tolueno. Os resultados obtidos utilizando este adsorvente indicaram que a argila organofílica tem uma boa capacidade adsorptiva perante o benzeno e o tolueno apresentando uma capacidade adsorptiva máxima de aproximadamente 14,5 e 16,8 mg/g, respectivamente. Além disso, foi observado também que a constante de equilíbrio K_A obtida para o benzeno e tolueno apresentaram valores muito próximos, 0,12 e 0,10 L/mg respectivamente, mostrando que estes compostos ocupam os mesmos sítios da argila. Estes resultados mostram que a utilização desta argila como material adsorvente para compostos orgânicos é uma boa alternativa para o tratamento das águas residuárias de refinarias contaminadas por estes compostos. Os resultados também indicaram que os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir utilizados para o sistema monocomponente se ajustaram aos resultados experimentais e, portanto, descrevem bem o equilíbrio do sistema estudado. Foi observado que o tempo de equilíbrio é atingido após 3 h.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Argilas Organofílicas, Benzeno, Tolueno.

ABSTRACT

Contamination of soil, air and surface and subsurface waters by petroleum hydrocarbons usually come from the main activities of exploration, transportation and refining oil. In the case of refineries where crude oil is processed to obtain products of interest, effluents generated have high diversity of organic and inorganic pollutants, including aromatic and aliphatic hydrocarbons which can be toxic to many organisms and potentially carcinogenic. In this context, a study was conducted to develop a process of post-treatment for wastewater from oil refineries capable of removing contaminants, particularly benzene and its mixture with toluene, giving conditions to the effluent being directed to water courses or reused in the process itself. This post-processing can be done through the use of organoclays as sorbent of organic compounds. In this study, fresh clays were treated to accentuate their organophilic properties making them able to adsorb organic compounds. Batch adsorption experiments using these organoclays were performed for removal of benzene and its mixture with toluene. Results obtained using this adsorbent indicated that the organoclay has a good adsorptive capacity towards benzene and toluene showing a maximum adsorption capacity of approximately 14.5 and 16.8 mg / g, respectively. Furthermore, it was also observed that the equilibrium constant K_A obtained for benzene and toluene produced very similar values, 0.12 and 0.10 L / mg, respectively, demonstrating that these compounds occupy the same sites of the clay. These results show that the use of clay as an adsorbent material for organic compounds is a good alternative for the treatment of refinery wastewater contaminated by these compounds. The results also indicated that the models of Langmuir adsorption isotherm used for the monolithic system fitted to the experimental results and, therefore, describe well the equilibrium of the system studied. It was observed that time equilibrium is reached after 3 h.

KEY WORDS: Adsorption, Organophilic Clay, Benzene, Toluene

SUMARIO

LISTA DE TABELAS	x
ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. VISÃO GERAL.....	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ADSORÇÃO	5
2.1.1 Adsorção Física	5
2.1.2 Adsorção Química	6
2.2. ARGILAS ESTÍMECTICAS	7
2.3. TIXOTROPIA E VISCOSIDADE APARENTE PLÁSTICA	11
2.4. OS ADSORVATOS	13
2.4.1 Propriedades do Benzeno	13
2.4.2 Propriedades do Tolueno	14
2.5. INTERAÇÕES DAS ARGILAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS	14
2.6. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO ADSORTIVO	16
2.6.1 Influência da Área Superficial.....	17
2.6.2 Influência do pH	17
2.6.3 Influência da Temperatura.....	17
2.7. FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS ADSORTIVO	18
2.7.1 Modelagem da Evolução Cinética e um Processo Adsorção.....	18
2.7.2 Adsorção de Langmuir Multicomponente.....	21
2.7.3 Avaliação Cinética e Representação dos Processos Adsorção.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. MATERIAIS	27
3.1.1 Reagentes.....	27
3.1.2 Equipamentos	28
3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS	30
3.2.1 Metodologia para a Preparação do Material Adsorvente	30
3.2.2 Modificação das Propriedades da Argila <i>In Natura</i>	31
3.2.2.1 Procedimento Experimental para Síntese da Argila Sódica	31
3.2.2.2 Procedimento Experimental para Avaliação da Viscosidade Plástica.....	34
3.2.3 Modificação das Propriedades da Argila Sódica.....	35
3.2.3.1 Procedimento Experimental para Síntese da Argila Organofílica.....	35
3.2.3.2 Procedimento Experimental para Avaliação da Viscosidade Aparente ...	36
3.2.3.3 Análises utilizadas para Caracterização do Material Adsorvente	38
3.3. METODOLOGIA PARA OS ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	38
3.3.1. Metodologia Empregada no Processo Adsorção	38
3.3.2. Escolha dos Parâmetros de Adsorção.....	39
3.3.4 Isoterma de Adsorção	41
3.3.5 Estudos Cinéticos	41
3.3.6 Ajuste dos Modelos e Estimação de Parâmetros.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. TRATAMENTO DAS ARGILAS IN NATURA E SÓDICA	44
4.1.1. Viscosidades Plásticas	44
4.1.2 Viscosidade Aparente	45

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	46
4.2.1 Capacidade de Troca Catiônica	46
4.2.2 Difração de Raios-X	47
4.2.3 Área Superficial Específica (Bet)	49
4.2.4 Remoção de Orgânicos	49
4.2.5 Planejamento Fatorial	51
4.3. EQUILÍBRIO	58
4.3.1 Isotermas de Adsorção	58
4.3.1.1 Isoterma de Adsorção Monocomponente	58
4.3.1.2 Isoterma de Adsorção Multicomponente	63
4.4. ESTUDOS CINÉTICOS	68
4.4.1 Cinética de Adsorção	68
4.4.2 Cinética de Adsorção para Sistema Monocomponente	68
4.4.5 Cinética de Adsorção em Sistema Multicomponente	71
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICE A	79
APÊNDICE B	80
ANEXO I	81
ANEXO II	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica	9
Figura 02 - Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias.....	10
Figura 03 – Representação geral de obtenção da argila organofílica, (a) Argila <i>in natura</i> (b) Argila sódica (c) Argila Organofílica.....	11
Figura 04: Imagens das argilas esmectíticas <i>in natura</i> citadas: a) Argila chocolate, b) Lagoa de Dentro e c) São Jorge.	28
Figura 05 – Equipamentos empregados na preparação das argilas: Britador de mandíbulas (a); Moinho de disco (b); bomba de vácuo e estufa com circulação forçada de ar (c).....	33
Figura 06 – Detalhamento dos componentes do reator.	33
Figura 07 – Etapas da preparação das argilas para determinação da viscosidade: Sistema de peneiramento (a); Preparo da dispersão da argila sódica com agitador Brookfield (b); Descanso da dispersão por 24 h (c); Leitura da viscosidade plástica com viscosímetro FANN 35-A.....	34
Figura 08 – Determinação da viscosidade aparente: Dispersão formada pela argila organofílica (a); Éster Ultralub 5391 (b); Descanso da dispersão por 16 h (c).....	37
Figura 09 – Equipamentos utilizados para caracterização do material: Difrator de Raios-X Rigaku Ultima (a); Analisador de área superficial específica (BET) Micromeritics ASAP 2010 (b).....	38
Figura 10 - Mesa agitadora QUIMIS (a); HPLC Shimadzu (b).	39
Figura 11 – Foto do pHmetro pHTEK.	40
Figura 12 - Difração de raios-X das argilas <i>in natura</i> seca (—) e hidratada (—), e sódica seca (—) e hidratada (—).	47
Figura 13 - Difração de raios-X das argilas organofílica antes (—) e após adsorção (—).....	48
Figura 14 - Gráfica da remoção do fenol (%) versus a massa da argila (g) para uma concentração inicial de fenol de 2 mg/L com modelo (—) e experimental (▪).	50
Figura 15 - Gráfico da remoção do fenol (%) versus a massa da argila (g) para uma concentração inicial de fenol de 20 mg/L com modelo (—) e experimental (▪).	50
Figura 16 – Diagrama de Pareto do planejamento para a solução de benzeno monocomponente.....	52
Figura 17 – Superfície de resposta do planejamento massa e concentração para o benzeno puro.....	53
Figura 18 – Superfície de resposta do planejamento pH e massa da solução de benzeno puro.....	53
Figura 19 – Superfície de resposta do tempo e a massa para a solução de benzeno puro.	54

Figura 20 – Superfície de resposta do planejamento pH e o tempo para solução de benzeno puro.....	54
Figura 21 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial 2^4 para a solução de benzeno na mistura.....	56
Figura 22 – Superfície de resposta do planejamento massa e concentração do benzeno na mistura.....	56
Figura 23 – Superfície de resposta do planejamento do tempo e concentração do benzeno da mistura.	57
Figura 24 – Superfície de resposta do planejamento do tempo e a massa do benzeno na mistura.	57
Figura 25 – Linearização da curva de equilíbrio do benzeno para uma C_i de 20,0 mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C.....	59
Figura 26 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.....	60
Figura 27 – Linearização da curva de equilíbrio do tolueno monocomponente para uma C_i de 20,0 mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C.....	61
Figura 28 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais do composto tolueno monocomponente.....	62
Figura 29 – Linearização da curva de equilíbrio do benzeno na mistura para uma C_i de 10,0mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C..	64
Figura 30 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais do benzeno na mistura.....	65
Figura 31 – Linearização da curva de equilíbrio do tolueno na mistura para uma C_i de 10,0mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C.....	66
Figura 32 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais do tolueno na mistura	67
Figura 33 – Curva do modelo de Langmuir (—) e pontos experimentais (■) da evolução cinética do benzeno monocomponente.	68
Figura 34 – Linearização do modelo de Langmuir e pontos experimentais (■) da evolução cinética do benzeno monocomponente.	69
Figura 35 – Curva do modelo de Langmuir (—) e pontos experimentais (■) da evolução cinética do btolueno monocomponente.....	70
Figura 36 – Linearização do modelo de Langmuir e pontos experimentais (■) da evolução cinética do tolueno monocomponente.....	70
A Tabela 24 apresenta os dados cinéticos da adsorção monocomponente para o tolueno, obtidos a partir da linearização da curva cinética do modelo de Langmuir (Figura 36).	70
Figura 37 - Curva de Langmuir para cinética bicomponentes com os valores experimentais (▲) e teóricos (—) para o benzeno e experimentais (■) e teóricos para o tolueno (—).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Definição das combinações dos fatores minimizados envolvidos no processo de troca iônica de uma amostra de argila com carbonato de sódio PA	30
Tabela 02 - Concentração do sal quaternário usados na modificação das argilas sódica e <i>in natura</i>	31
Tabela 03 – Parâmetros utilizados no planejamento fatorial experimental.....	40
Tabela 04 - Viscosidades plásticas das argilas antes e após o tratamento.....	44
Tabela 05 - Viscosidades plásticas das argilas <i>in natura</i> e chocolate sódica de Boa Vista-PB.....	45
Tabela 07 - CTC das argilas <i>in natura</i> e Chocolate sódica (meq/100 g).....	46
Tabela 08 - Espaçamentos basais das argilas <i>in natura</i> seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção.....	49
Tabela 09 - Resultado da análise de Área Superficial Específica (BET)	49
Tabela 09 – Planejamento fatorial experimental 2 ⁴ para o benzeno puro.....	51
Tabela 10 – Planejamento fatorial experimental 2 ⁴ para o benzeno na mistura	55
Tabela 11 - Valores de n e do coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir-Freundlich.	58
Tabela 12 - Valores das concentrações do benzeno na fase líquida, concentrações na fase sólida do modelo de Langmuir monocomponente e do experimento.	58
Tabela 13 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para o benzeno.	59
Tabela 14 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.....	60
Tabela 15 - Valores de n e do coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir-Freundlich.	61
Tabela 16 - Valores das concentrações do tolueno na fase líquida, das concentrações na fase sólida do modelo e das concentrações na fase sólida.	61
Tabela 17 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio.....	62
Tabela 18 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.....	63
Tabela 19 - Valores das concentrações na fase líquida, das concentrações na fase sólida do modelo e das concentrações na fase sólida do benzeno na mistura.	64
Tabela 20 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.....	65
Tabela 21 - Valores das concentrações do tolueno na fase líquida, das concentrações na fase sólida do modelo e das concentrações na fase sólida do experimento.	66
Tabela 22 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes tipos de argila	67
Tabela 24 – Avaliação cinética do modelo de Langmuir para o tolueno.	71

NOMENCLATURA

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

ABREVIATURAS

BTEX	Mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.
CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobras
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT	Cátions trocáveis
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difratometria de raios-X
d001	Distância interplanar basal ou espaçamento lamelar
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
GPTA	Grupo de Tecnologia e Processos Ambientais
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho.
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
SQA	Sal quaternário de amônio
TMA	Tetrametilamônio
TMPA	Trimetilfenilamônio
TEA	Tetraetilamônio

1. INTRODUÇÃO

1.1. VISÃO GERAL

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, com densidade menor que a água e com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o amarelo claro (UNICAMP, 2009). Hoje em dia é impraticável viver sem o petróleo, uma vez que ele é empregado como principal combustível em todo o mundo e também na geração de energia. O petróleo é importante não somente por estas aplicações é também importante pela grande quantidade de seus componentes e por sua ampla aplicabilidade. Os derivados do petróleo são muito utilizados nas indústrias como matéria prima, por exemplo, na produção de lubrificantes e combustíveis, fertilizantes, polímeros e até mesmo nas indústrias farmacêuticas. Em contra partida estas indústrias são responsáveis por uma grande geração de resíduos (LUZ, 2009).

A poluição, originada do petróleo, que pode ser detectada no solo, no ar, nas águas superficiais e subterrâneas que têm origem nas atividades de prospecção, exploração, transporte e refino do petróleo. As atividades de prospecção e exploração são responsáveis pela geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos, envolvendo óleos e fluidos de perfuração. Durante o transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados, as formas de contaminação podem ocorrer por vazamentos e por rupturas nos oleodutos ou fissuras em tanques de estocagens externos ou subterrâneos. Nas etapas de refino, onde ocorre o processamento do petróleo, identificam-se inúmeras possibilidades de contaminação ambiental uma vez que, as indústrias petroquímicas empregam um grande volume de água, gerando enorme quantidade de efluentes.

Os resíduos líquidos gerados por refinarias possuem diferentes composições químicas incluindo 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, selênio, vanádio e zinco (WAKE, 2004). Na sua maioria, são compostos orgânicos de alta toxicidade que muitas vezes tornam a água imprópria para descarte em cursos de água receptores ou impedem a reutilização ou recirculação desta água no processo.

Os contaminantes presentes nesses efluentes são principalmente hidrocarbonetos de elevada massa molecular, exigindo um processo de remoção complexo. Entre estes poluentes orgânicos, bastante prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, estão os hidrocarbonetos monoaromáticos principalmente benzenos, tolueno, etilbenzeno e

xilenos (BTEX), que por serem parcialmente solúveis em água apresentam um potencial de contaminação muito alto. Eles são extremamente tóxicos e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados. Os compostos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é reconhecido como o mais tóxico de todos os compostos do BTEX. Trata-se de uma substância carcinogênica, se ingerida, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda (overdose) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (LOURENÇO, 2005).

As condições ambientais e a localização das refinarias também influenciam na natureza e na quantidade das emissões. Os efluentes são gerados principalmente pelos processos físicos de separação, tais como destilação, desparafinização, desasfaltação, desoleificação e também pelos processos que envolvem conversões químicas por isomerização, alquilação, esterificação, reforma catalítica, craqueamento, dentre outros (CAVALCANTI, 2008). Além dos efluentes produzidos diretamente dos processos operacionais, como mencionado, as refinarias de petróleo também consomem grandes volumes de água que são empregadas em refrigeração, produção de vapor, água de processo, proteção contra incêndio, etc.

No Brasil, apesar de não existir legislação específica para efluentes gerados em refinarias, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução N° 357/2005, estabelece parâmetros orgânicos e inorgânicos como padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.

Buscando-se avaliar e monitorar o impacto ambiental provocado pelo lançamento de efluentes nos corpos hídricos, testes de toxicidade são muito utilizados como indicadores destes danos causados ao ambiente aquático. Os testes realizados em peixes, invertebrados e algas revelaram que a maioria dos efluentes de refinaria é tóxica, provocando nestes organismos alterações quanto ao seu crescimento e à sua reprodução, ou até efeitos letais, (WAKE, 2004).

Vários métodos biológicos e físico-químicos têm sido desenvolvidos a fim de remover compostos orgânicos em efluentes industriais. A utilização de argilas esmectíticas transformadas em argilas organofílicas através do tratamento com carbonato de sódio e sais quaternários de amônio tem sido investigada com essa finalidade. Essas argilas são naturalmente policatiônicas, com predomínio dos cátions magnésio e cálcio, podendo, após troca por sódio, desenvolver tixotropia e pelo fato de

serem predominantemente sódicas têm capacidade de transformação em argilas organofílicas (BARAÚNA, 1991). As argilas esmectíticas por possuírem características tixotrópicas também podem ser utilizadas como fluidos de perfuração nas indústrias de produção de petróleo. No Brasil, as argilas esmectíticas 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 objetivo principal deste trabalho é usar a argila esmectítica na forma organofílica para a remoção de benzeno e tolueno de efluentes como um processo de pós-tratamento de efluentes de refinaria.

O tratamento desses efluentes pode ser realizado através da adsorção por agentes adsorventes capazes de adsorver compostos orgânicos. Assim, dentre os objetivos deste trabalho está o estudo da adsorção de compostos orgânicos através do uso de argilas como agentes adsorventes.

O tratamento dessas argilas para acentuar suas propriedades organofílicas tornando-as capazes de adsorver compostos orgânicos é uma das metas deste trabalho, pois estas argilas são resíduos gerados durante a extração da gipsita pelas indústrias de gesso. Assim, transformar esta argila e torná-la capaz de ser usada como adsorvente permite reduzir o volume de resíduo gerado por este tipo de indústria além de agregar valor comercial a este resíduo.

Este trabalho busca também realizar o estudo cinético e de equilíbrio da adsorção do benzeno e da sua mistura com o tolueno em um processo em batelada, para determinação dos parâmetros: tempo de equilíbrio, constante cinética (k) e capacidade máxima de adsorção (q_m) para cada um dos compostos e dos dois juntos.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em capítulos que se dividem do um ao cinco e segue a estrutura apresentada a seguir:

No primeiro capítulo foram explanados os problemas provocados pelo uso excessivo do petróleo e de seus componentes. Os riscos provocados pelas contaminação de seus derivados, e os meios de descontaminação dos efluentes gerados.

No segundo foi realizada uma revisão bibliográfica, onde se apresentaram os aspectos fundamentais utilizados neste trabalho. Abordaram-se os principais processos de adsorção, em batelada e contínuo com sistemas mono e multicomponente, assim como as características do adsorvente e as propriedades dos compostos orgânico empregados na adsorção. Foi ainda apresentada uma análise do processo de adsorção e o estudo da modelagem do sistema.

No capítulo três foi descrita a metodologia estabelecida para o desenvolvimento desta dissertação. Foram explicadas as metodologias das etapas de preparação e caracterização das argilas, e posteriormente as etapas experimentais realizadas.

No quarto capítulo encontram-se os resultados e discussões das análises realizadas na argila *in natura*, sódica e organofílica. Este capítulo conta ainda com a apresentação da caracterização da argila como material adsorvente e as análises do equilíbrio e da cinética de adsorção.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões extraídas diante os resultados experimentais e as sugestões para próximos estudos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno que ocorre em uma superfície, no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é denominado de adsorvato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

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).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Alguns adsorventes são compostos de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com micropartículas porosas (BORBA *et al.*, 2006).

De acordo com as características superficiais do adsorvente, poderão ser encontrados dois tipos diferentes de processo adsortivo, adsorção física e a adsorção química.

2.1.1 Adsorção Física

Na adsorção física, também chamada fisissorção, as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de van der Waals, fracas e não formam ligações químicas. É um fenômeno reversível onde as energias liberadas são relativamente baixas e atinge-se rapidamente o equilíbrio. Por ser um processo reversível, o material adsorvente pode ser recuperado e reutilizado em etapas subseqüentes. Este tipo de

adsorção é empregado em máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos. Ela é exotérmica, e o que pode ser provado pela termodinâmica. A molécula possui movimentos de rotação, translação e vibração. Porém, quando esta molécula é adsorvida, ela fica fixada ao sólido, fazendo com que o movimento de translação seja limitado a somente o movimento da molécula sobre o sólido e também perde liberdade de rotação, diminuindo assim o grau de desorganização de meio. Esta medida é dada pela entropia:

$$\Delta S < 0 \quad (01)$$

De acordo com a termodinâmica, para o processo espontâneo, é necessário que a diferença entre a energia livre de Gibbs do estado final e a do estado inicial seja negativa, assim temos:

$$\Delta G < 0 \quad (02)$$

A energia livre de Gibbs é definida da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (03)$$

Para que a equação 02 seja verdadeira, é preciso que a variação da entalpia seja negativa:

$$\Delta H < 0 \quad (04)$$

Com isso, demonstra-se termodinamicamente que o processo é exotérmico (LUZ, 2009).

Alem disso, pode-se entender que o processo é exotérmico pela teoria molecular que diz, quando a molécula é aderida à superfície, formando uma ligação intermolecular, e liberando parte da energia cinética que possui. Para que uma situação seja estável energeticamente, é necessário que o estado anterior seja mais energético (LUZ, 2009).

2.1.2 Adsorção Química

O processo de adsorção química é aquela em que as moléculas aderem à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, também conhecida

como quimissorção. São ligações de natureza covalente muito forte, porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, gerando grande atração entre o adsorvente e o adsorbato. Na adsorção química ocorre a formação de uma única camada sobre a superfície sólida é irreversível, o que impede a reutilização da material.

Este tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias são na ordem das entalpias de reação e podem ser até endotérmicas, quando ocorre a dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia (SCHEER, 2002). A quimissorção é importante em processos catalíticos, como o Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).

As diferenças entre as propriedades da adsorção física e química estão agrupadas no Quadro 01.

Quadro 01 : Comparação entre as características das adsorção química e física. (RUTHVEN, 1984)

ADSORÇÃO FISICA	ADSORÇÃO QUIMICA
Baixo calor de adsorção	Calor na ordem da entalpia de reação
Não específica	Altamente específica
Mono e multicamadas	Monocamada
Moléculas não sofrem dissociação	As moléculas podem ser dissociadas
Ocorre a temperaturas baixas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não ha transferência de eletrons. Mas pode ocorrer polarização do adssorvato	Ha tranferência de eletrons. Formando ligação química

Para a explicação do fenômeno adsorvivo faz-se necessário o conhecimento dos princípios químicos e físicos que estão envolvidos neste processo. As variáveis cinéticas e de equilíbrio da adsorção estabelecem a base teórica para o entendimento entre os princípios fundamentais e as práticas industriais. Estes parâmetros são essenciais à análise e interpretação dos dados experimentais servindo que demonstrara as características do fenômeno da adsorção.

2.2. ARGILAS ESTÍMECTICAS

Uma definição sobre argila foi descrita por Santos (1989), que propõe ser a argila um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando

umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente as argilas são argilominerais, compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina, que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa, sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. Representa a capacidade de troca catiônica uma propriedade importante dos argilominerais, uma vez que os íons trocados têm uma alta influência sobre as propriedades físico-químicas. Desta forma, pode-se utilizar essa propriedade das argilas, no processo de purificação da água produzida na exploração e produção de petróleo. Desta forma é relevante o desenvolvimento de métodos eficazes e de baixo custo nos processos de purificação desses efluentes

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).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for bivalente (como por exemplo, Ca^{2+} ou Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (como o Al^{3+}), apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, denominando-se assim argilas do tipo dioctaédrico. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada do tipo 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral com camada do tipo 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. À distância d_{001} é chamada distância interlamelar ou distância interplanar basal e também é utilizada para classificar as diferentes argilas existentes (NEUMANN *et al.*, 2000).

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) 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 2:1 é ilustrada na Figura 01.

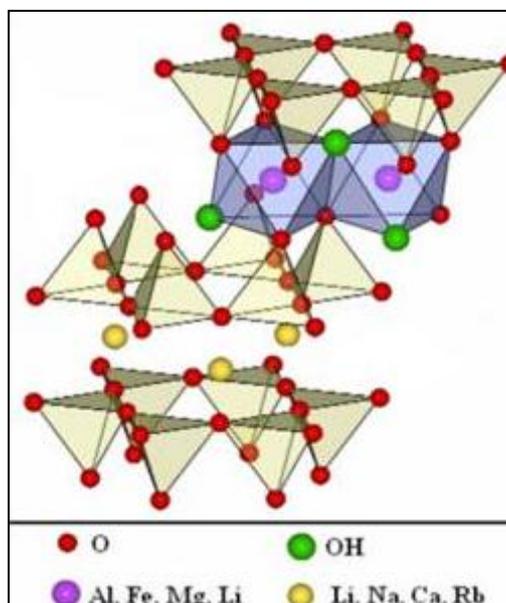


Figura 01 – Estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica (CARASTAN07).

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Ca^{2+} nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, e não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Em contrapartida, estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades importante das argilas.

O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, onde a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC). Esta propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica. As CTC das argilas do tipo montmorilonitas e hectoritas estão entre 40 meq/100g e 150 meq/100g de argila. A estrutura cristalina enfatizando os cátions trocáveis está ilustrada na Figura 02.

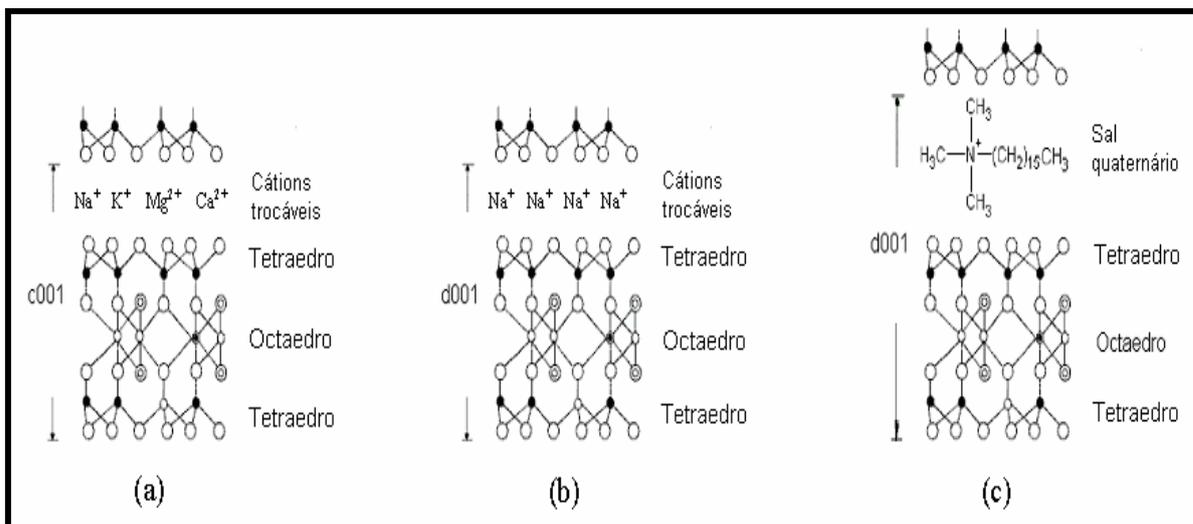


Figura 03 – Representação geral de obtenção da argila organofílica, (a) Argila *in natura* (b) Argila sódica (c) Argila Organofílica. (PEREIRA et al., 2007).

2.3. TIXOTROPIA E VISCOSIDADE APARENTE PLÁSTICA

Tixotropia é a designação dada para o fenômeno no qual um colóide muda sua viscosidade, seu estado de gel para semi-sólido ou semi-sólido para gel. Trata-se da propriedade de um fluido não-newtoniano ou pseudoplástico que apresenta uma alteração dependente do tempo em sua viscosidade. Quanto mais se submete tal fluido a esforços de cisalhamento, mais diminui sua viscosidade. Assim, um fluido tixotrópico é aquele que demora um tempo finito para alcançar uma viscosidade de equilíbrio quando ocorre uma mudança instantânea no ritmo do cisalhamento (SHAW, 1975). Os fluidos que exibem a propriedade oposta, ou seja, em que a agitação ao longo do tempo provoca a solidificação, são chamados reopéticos ou anti-tixotrópicos, e são raros. Alguns fluidos com consistência de gel ou colóide são considerados materiais tixotrópicos, pois mostram forma estável em repouso e se tornam fluidos quando agitados (PEREIRA, 2009).

Este fenômeno pode ser entendido como a pseudoplasticidade, onde a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é devida à quebra de uma estrutura organizada no fluido. Se for posto em repouso, este fluido tixotrópico, a sua viscosidade aparente aumentará devido à formação de uma estrutura mais organizada das partículas em suspensão que “imobiliza” o líquido entre as partículas. Se, a seguir, submetermos o sistema a cisalhamento, a uma velocidade de agitação constante, a viscosidade aparente

decrecerá com o tempo até atingirmos o equilíbrio entre quebra e reconstrução da estrutura

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

Além da estrutura e do tamanho do íon amônio quaternário, a densidade e a orientação dos grupos alquila sobre a superfície das argilas são fatores determinantes nas interações entre os argilominerais modificados e os compostos orgânicos. Conseqüentemente, os mecanismos que controlam essas interações dependem do tipo de cátion que as formam. As características mencionadas e observações feitas sugerem o potencial das argilas organofílicas como adsorventes para altas concentrações de compostos orgânicos não iônicos presentes em águas contaminadas. (CAVALCANTI, 2008)

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

2.4. OS ADSORVATOS

Os adsorvatos empregados no processo de adsorção foram os compostos orgânicos benzeno e tolueno, que são um grande problema nas águas produzidas no processamento do petróleo. Segundo MARIANO (2001) os hidrocarbonetos aromáticos são altamente voláteis e muito lipossolúveis. E quando inalados, podem ser rapidamente absorvidos pela via respiratória ligam-se às moléculas protéicas e ao tecido gorduroso, devido à grande afinidade por gorduras, tais como, o sistema nervoso central e a medula óssea.

A portaria N° 518/GM em 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos presentes em água potável: 5µg/L no caso do benzeno, 170µg/L para o tolueno e 300µg/L para os xilenos.

2.4.1 Propriedades do Benzeno

Benzeno é um hidrocarboneto aromático que pode ser representado pela fórmula C_6H_6 e em condições ambientais é um líquido incolor. O benzeno é uma dos componentes do petróleo e pode apresentar teores de até 4,0 g/L. É um composto orgânico com ponto de ebulição baixo (80,1 °C) e uma pressão de vapor de 74,6 mmHg a 20 °C . É inflamável e apresenta uma solubilidade em água de aproximadamente 1860mg/L. massa molar de 78,11g/mol. (LENGA, 1988)

O benzeno é altamente tóxico, entretanto muito usado nas indústrias de tintas industriais, adesivos, agentes desengraxantes, etc (LUZ, 2009).

O benzeno é produzido em grandes quantidades em todo o mundo e durante o processamento de derivados de petróleo ocorrem emissões deste composto. É utilizado como matéria prima, mas seu uso como solvente está sendo reduzido nos países desenvolvidos. Faz parte da composição da gasolina contribuindo fortemente para o aumento dos níveis de poluição. É utilizado como matéria prima na produção de materiais sintéticos como a borracha, plásticos, detergentes líquidos, tintas e inseticidas (RIBEIRO, 2005).

A exposição ao benzeno reduziu a resistência imunológica de espécies diferentes em laboratório. A exposição humana ao benzeno provoca conseqüências nocivas à saúde. O benzeno é uma substância carcinogênica para os seres humanos e pode causar

a depressão da medula levando à anemia. Estudos epidemiológicos demonstram relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de leucemia.

2.4.2 Propriedades do Tolueno

Tolueno é o nome usual do metil-benzeno, também faz parte da composição do petróleo, é um líquido incolor e inflamável que pode ser representado pela fórmula C_7H_8 . Este composto possui uma pressão de vapor de 24 mmHg a 20 °C e apresenta massa molar de 92, 14 g/mol. A sua solubilidade em água é aproximadamente 760mg/L. O tolueno apresenta grande produção mundial, pois, é comercializado puro ou como matéria prima de produção de outras substâncias. (LENGA, 1988)

Na indústria pode ser empregado como solvente, na produção de adesivos, na de cosméticos ou até mesmo na fabricação de medicamentos.

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).

2.5. INTERAÇÕES DAS ARGILAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS

As argilas são usadas como adsorventes devido à sua grande área superficial. Por outro lado, sua capacidade adsorviva para moléculas orgânicas que são altamente solúveis em água, polares ou catiônicas, é muito baixa. Isto se deve à natureza hidrofílica das superfícies minerais.

As características das argilas minerais naturais permitem a adsorção de cátions inorgânicos e metálicos dos resíduos líquidos. Não obstante, outros estudos indicam que muitos compostos orgânicos polares tais como álcoois, aminas e cetonas foram adsorvidos na superfície externa de argilas, nos espaços do interlamelares, e provavelmente, nas bordas das partículas da argila por atrações eletrostáticas e por reações de troca iônica. Os herbicidas e os inseticidas podem também ser adsorvidos pelas argilas minerais e tornarem-se inativos, ou podem submeter-se à degradação catalítica na superfície da argila perdendo completamente sua toxicidade. Apesar deste

comportamento, as argilas naturais têm mais tendência de atrair os cátions inorgânicos que os constituintes orgânicos dos resíduos líquidos. Isto se deve ao tamanho molecular dos compostos orgânicos, geralmente maiores que os grupamentos inorgânicos, e à natureza hidrofílica das argilas permitindo que as moléculas de água, altamente polares, cubram as superfícies da argila e reduzam a atração da espécie orgânica pouco solúvel em água (BODOCSI *et al.*, 1997).

O tratamento de argilas com reagentes orgânicos e inorgânicos aumenta a sua capacidade adsortiva. As argilas modificadas podem ser usadas como adsorventes em controle de derramamentos, em sistemas de tratamento de águas residuais e em tanques de armazenamento do petróleo adsorvendo constituintes orgânicos, impedindo assim a contaminação de águas subterrâneas.

O potencial das argilas organicamente modificadas como adsorventes efetivos para contaminantes orgânicos, na prevenção e na redução da poluição tem impulsionado os estudos sobre suas propriedades adsortiva.

O aumento da sortividade das argilas organofílicas também resulta da troca iônica entre os cátions orgânicos e os cátions inorgânicos disponíveis nas intercadas das argilas naturais.

A substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos através da troca iônica converte as superfícies das argilas hidrofílicas em hidrofóbicas, resultando em argilas organofílicas que são adsorventes efetivos de compostos orgânicos não iônicos, podendo encontrar seu potencial em uma variedade de aplicações ambientais e tecnológicas.

As argilas modificadas são normalmente preparadas usando um cátion amônio quaternário de fórmula geral: $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ou $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$ onde R e R' são hidrocarbonetos. As propriedades e capacidades adsortiva das argilas dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R'. Quando o tamanho R e R' são pequenos, como por exemplo: CH₃ e fenil, tais argilas são classificadas como argilas adsorventes organofílicas (BODOCSI *et al.*, 1997).

Além da estrutura e do tamanho do íon amônio quaternário, a densidade e a orientação dos grupos alquila sobre a superfície das argilas são fatores determinantes das interações entre as argilas minerais modificadas e os compostos orgânicos não iônicos. Em consequência, os mecanismos que controlam essas interações dependem do tipo de cátion que as formam (CAVALCANTI, 2008).

As características mencionadas e observações sugerem o potencial das argilas organofílicas como adsorventes para altas concentrações de compostos orgânicos não iônicos presentes em águas contaminadas.

A maior parte dos estudos em argilas organofílicas inclui tetrametilamônio (TMA), trimetilfenilamônio (TMPA) e tetraetilamônio (TEA) esmectita. Essas argilas organofílicas são efetivos adsorventes de compostos orgânicos não iônicos, em particular, de compostos aromáticos.

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

Estudos realizados por Bodocsi *et al.* (2003) avaliaram a adsorção da argila bentonita modificada por um sal de amônio quaternário na remoção de compostos aromáticos (BTEX) presentes em soluções líquidas. O trabalho concluiu que o cátion quaternário aumentou os espaços lamelares da argila modificada em 119% da bentonita natural. Além disso, as taxas de adsorção pelas argilas modificadas foram elevadas em relação às observadas na bentonita natural e ocorreram na ordem decrescente: etilbenzeno > o-xileno > tolueno > benzeno.

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

2.6. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO ADSORTIVO

A adsorção é um fenômeno onde ocorre a interação entre moléculas de um fluido com a superfície de um sólido adsorvente. Sabe-se que, na adsorção diversos fatores podem influenciar seu rendimento. Normalmente, são investigados fatores que podem interferir negativamente no processo adsortivo, como pH, temperatura e concentração dos reagentes ou área superficial do adsorvente.

2.6.1 Influência da Área Superficial

O fenômeno da adsorção, onde ocorre a interação de um fluido e uma superfície tem como principal particularidade a superfície específica, que é a superfície total da partícula por unidade de massa densa. Tem-se que, quanto maior a área superficial maior será a possibilidade de apresentar uma capacidade de adsorção maior de adsorvato.

Para se ter uma área superficial específica muito grande em volume muito pequeno é preciso provocar o aparecimento de poros em toda superfície das partículas e em seu interior. Mas a estrutura da argila esmectítica possui área específica grande onde estão localizados os cátions substituíveis. Eles são trocados por moléculas orgânicas grandes que provocam o afastamento das camadas micelares facilitando a entrada dos grupos do adsorvato.

2.6.2 Influência do pH

Em soluções usadas em processos adsortivos o pH pode exercer forte influência sobre o grau de adsorção, pois, os íons hidrogênio e hidróxido podem ser rapidamente adsorvidos pelos sítios ativos competindo ou até inativando os sítios.

O uso de argila como adsorvente sofre influência do pH e pode provocar modificação das isotermas de adsorção. O aumento do pH diminui a afinidade da argila utilizada com o adsorbato. Isto se deve ao fato de que quanto menor o pH em relação ao pK_a do fenol, haverá menores frações de fenol na forma ionizada. Espécies não dissociadas são mais facilmente adsorvidas nas argilas organofílicas, segundo Irene *et al.* (1998).

2.6.3 Influência da Temperatura

A adsorção física é normalmente exotérmica. Assim com o aumento da temperatura ocorrerá a diminuição do grau de adsorção. A variação da temperatura também exerce forte influência sobre a solubilidade dos compostos orgânicos usados neste trabalho, o que justificou o controle da mesma no laboratório.

Sameer *et al.* (2003), verificaram que o aumento da temperatura, na faixa de 25°C, 35°C e 45°C, desfavoreceu o processo adsortivo, obtendo-se o menor valor para a

constante adsorvativa do Modelo de Freundlich quando a temperatura correspondeu ao maior nível escolhido, devido ao fato do processo adsorvativo estudado ser exotérmico.

2.7. FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS ADSORTIVO

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

Pesquisas envolvendo processos adsorvativos entre argilas e compostos orgânicos desenvolvidas por Menabue *et al.* (2005), encontraram suas interpretações de dados experimentais sustentadas segundo o modelo de Langmuir, o qual pressupõe a existência de sítios de adsorção, todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Entretanto, há trabalhos que apontam para outros modelos adsorvativos representativos.

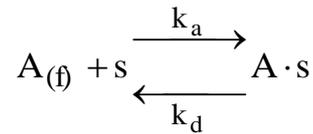
2.7.1 Modelagem da Evolução Cinética e um Processo Adsorvativo

As hipóteses de base que orientam o comportamento fenomenológico dos processos de adsorção fluido-sólido recorrem à teoria da adsorção de Langmuir cujas bases assim se apresentam:

- a adsorção ocorre com o adsorvato interagindo com a superfície do adsorvente em sítios ativos, com cada sítio adsorvando uma só molécula;
- a superfície sólida adsorvente apresenta-se homogênea do ponto de vista energético;
- a adsorção ocorre de forma localizada em sítios ativos e os componentes adsorvidos não interagem;

- a adsorção se completa quando a superfície estiver recoberta por uma monocamada molecular dos componentes adsorvidos;
- os processos de adsorção e dessorção são ativados;
- adsorção e dessorção compõem o processo de forma dinâmica, associando velocidades diretas de adsorção e inversas de dessorção no sentido do estabelecimento do equilíbrio, que é alcançado quando estas velocidades se igualam.

Avaliando-se o processo de adsorção segundo as premissas de Langmuir considerando interação entre o adsorvato \underline{A} e os sítios ativos na superfície \underline{s} do sólido, representa-se o fenômeno por uma equação típica de interação reversível, no qual ocorre evolução cinética com possibilidade de equilíbrio entre as etapas de adsorção e dessorção, assim expressando-se:



Definindo-se as concentrações C_A (mol.m^{-3}) e q_A (mol.g^{-1}) de um único componente adsorvato nas fases fluida e sólida adsorvente, são apresentadas suas taxas de adsorção (r_{aA} , $\text{mol.s}^{-1}\text{g}^{-1}$) e dessorção (r_{dA} , $\text{mol.s}^{-1}\text{g}^{-1}$). Sendo k_A e k_D constantes cinéticas de adsorção e dessorção respectivamente.

As taxas de adsorção e dessorção são representadas pelas Equações 05 e 06 respectivamente, sendo q_{As} a concentração adsorvida máxima e $q_{As}-q_A$ representando a concentração de sítios não ocupados.

$$r_{aA} = k_{aA} C_A (q_{As} - q_A) \quad (05)$$

$$r_{dA} = k_{dA} q_A \quad (06)$$

Na forma cinética, introduzindo-se as taxas de adsorção e dessorção nas equações 05 e 06, obtêm-se as expressões 07 e 08:

$$\left(\frac{dq_A}{dt}\right)_a = k_{aA} C_A (q_{As} - q_A) \quad (07)$$

$$\left(-\frac{dq_A}{dt}\right)_d = k_{dA}q_A \quad (08)$$

A taxa líquida de adsorção pode assim se apresentar:

$$r_A = \frac{dq_A}{dt} = k_{aA}C_A(q_{As} - q_A) - k_{dA}q_A \quad (09)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção se igualam ($r_{aA} = r_{dA}$), obtendo-se a Equação 10:

$$k_{aA}C_A(q_{As} - q_A)|_{eq} = k_{dA}q_A|_{eq} \quad (10)$$

A relação entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção (k_{aA}/k_{dA}), é denominada constante de equilíbrio de adsorção representada por K_A , podendo-se agora reescrever a Equação 10 da seguinte forma isoterma de Langmuir seguinte :

$$\frac{q_A}{q_{As}}|_{eq} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}|_{eq} \quad (11)$$

Alternativamente, recorrendo-se à definição da fração de sítios superficiais ($\theta_A = q_A/q_{As}$) ocupados por adsorção, expressa-se a velocidade de adsorção r_{aA} de um componente A em um dado instante como proporcional à concentração (C_A) deste e à fração de superfície ativa ($1 - \theta_A$) não recoberta no mesmo tempo. Escreve-se assim para a taxa de adsorção:

$$r_{aA} = k_{aA}C_A(1 - \theta_A) \quad (12)$$

A taxa de dessorção do componente é proporcional à fração θ_A de superfície ativa recoberta, isto é:

$$r_{dA} = k_{dA}\theta_A \quad (13)$$

Nestes termos, a taxa líquida de adsorção se apresenta como:

$$r_A = \frac{d\theta}{dt} = k_{aA} C_A (1 - \theta_A) - k_{dA} \theta_A \quad (14)$$

No equilíbrio, mantida constante a temperatura, as velocidades de adsorção e dessorção se igualam:

$$k_{aA} C_A (1 - \theta_A) \Big|_{eq} = k_{dA} \theta_A \Big|_{eq} \quad (15)$$

Resulta então,

$$\theta_A \Big|_{eq} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \Big|_{eq} \quad (16)$$

Os valores de C_A são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de Q_A pode ser determinado através do balanço geral Equação 17:

$$q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (17)$$

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

2.7.2 Adsorção de Langmuir Multicomponente

Quando dois ou mais componentes são adsorvidos sobre a mesma superfície, ocorre adsorção multicomponente, com cada componente i (C_i), sob determinadas condições de pressão e temperatura, ocupando θ_i , a fração de superfície recoberta por cada um desses componentes. A fração de superfície não recoberta correspondente é dada por $(1 - \theta_i)$.

As velocidades de adsorção e dessorção para os componentes de uma mistura, sobre uma superfície sólida, são assim escritas:

$$r_{a1} = k_{a1} C_1 [1 - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots)] \quad (18)$$

$$r_{d1} = k_{d1}\theta_1 \quad (19)$$

$$r_{a2} = k_{a2}C_2[1 - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots)] \quad (20)$$

$$r_{d2} = k_{d2}\theta_2 \quad (21)$$

$$r_{aj} = k_{aj}C_j[1 - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots)] \quad (22)$$

$$r_{dj} = k_{dj}\theta_j \quad (23)$$

Nos termos da adsorção multicomponente, a taxa líquida adsorção de um dos componentes se expressa assim:

$$r_j = \frac{d\theta_j}{dt} = k_{aj}C_j(1 - \Sigma\theta_j) - k_{dj}\theta_j \quad (24)$$

No equilíbrio de adsorção e dessorção, quando $r_{a1} = r_{d1}$; $r_{a2} = r_{d2}$; $r_{aj} = r_{dj}$, resultam as equações:

$$\theta_1|_{eq} = \frac{K_1C_1}{1 + \sum K_iC_i}|_{eq} \quad (25)$$

$$\theta_2|_{eq} = \frac{K_2C_2}{1 + \sum K_iC_i}|_{eq} \quad (26)$$

$$\theta_j|_{eq} = \frac{K_jC_j}{1 + \sum K_iC_i}|_{eq} \quad (27)$$

Observações a respeito de aplicações reais do comportamento de interações fluido-sólido adsorptivas segundo a teoria de Langmuir são pertinentes tendo em vista contradições que suas previsões têm encontrado com relação a resultados experimentais. Então podem ser ressaltados os seguintes fatos:

– Os sítios de adsorção química se encontram dispersos na superfície do sólido ocupando uma área menor que área total;

– Diferentes energias de adsorção em posições diferentes da superfície indicam heterogeneidade energética.

2.7.3 Avaliação Cinética e Representação dos Processos Adsorptivos

Tendo-se procedido a avaliações segundo evoluções temporais e de equilíbrio dos processos de adsorção do componente benzeno e da mistura benzeno-tolueno, se caracterizaram interações adsorptivas monocomponente e bicomponentes.

Na presente abordagem foram adotados os modelos do tipo Langmuir para as representações dos comportamentos experimentais identificados. Com base na fundamentação segundo o enfoque de Langmuir serão aplicadas, para fins de ajuste aos resultados experimentais dos processos adsorptivos do benzeno puro ou da mistura, usando argila como adsorvente, as formulações a seguir expressas.

Equilíbrio e cinética monocomponente:

$$- \left. \frac{q_A}{q_{As}} \right|_{eq} = \left. \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \right|_{eq} \quad (28)$$

$$- r_A = \frac{d\theta}{dt} = k_{aA} C_A (1 - \theta_A) - k_{dA} \theta_A \quad (29)$$

Equilíbrio e cinética de adsorção bicomponentes:

$$- \left. \theta_j \right|_{eq} = \left. \frac{K_j C_j}{1 + K_j C_j + K_i C_i} \right|_{eq} \quad (30)$$

$$- r_j = \frac{d\theta_j}{dt} = k_{aj} C_j (1 - \theta_j - \theta_i) - k_{dj} \theta_j \quad (31)$$

Os ajustes dos modelos aos dados experimentais obtidos em experiências sob operações descontínuas de adsorção fluido-sólido para o benzeno e o tolueno recorreram às formulações lineares das equações representativas das operações.

Nas operações com os componentes individuais, atingidos os estados de equilíbrio de adsorção, partindo-se de diferentes concentrações iniciais, foram aplicadas as seguintes expressões da isoterma de Langmuir, em sua forma linear:

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{q_{As} K_A} \left(\frac{1}{C_A} \right) + \frac{1}{q_{As}} ; A = B, T \text{ (benzeno, tolueno)} \quad (32)$$

Nas operações com os componentes benzeno e tolueno misturados tem-se:

$$\frac{q_B}{q_{Bs}} = \frac{K_B C_B}{1 + K_B C_B + K_T C_T} \quad (33)$$

$$\frac{q_T}{q_{Ts}} = \frac{K_T C_T}{1 + K_B C_B + K_T C_T} \quad (34)$$

Segundo as evoluções temporais do processo adsorativo para um componente procede-se a aplicação de balanços de massa representativos condições cinéticas praticadas:

$$m_s \cdot r_A = -V_L \cdot \frac{dC_A}{dt} \quad (35)$$

$$k_{aA} C_A (q_{As} - q_A) - k_{dA} q_A = -\frac{V_L}{m_s} \cdot \frac{dC_A}{dt} \quad (36)$$

Considerando que $(C_{A0} - C_A) = (m_s/V_L)q_A$ como um balanço global, substitui-se q_A na equação acima obtendo-se uma equação em termos da variável C_A , assim expressa:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{ad_A}}{q_{A_S}} \left[C_A^2 + \left(\frac{m_S}{V_L} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) C_A - \frac{C_{A_0}}{K_A} \right] \quad (37)$$

Elaborando a equação formulada em diferenças finitas obtém-se:

$$-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{k_{ad_A}}{q_{A_S}} C_A^2 + \frac{k_{ad_A}}{q_{A_S}} \left(\frac{m_S}{V_L} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) C_A - \left(\frac{k_{ad_A}}{q_{A_S}} \right) \frac{C_{A_0}}{K_A} \quad (38)$$

Escrita de outro modo,

$$-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k_{ads}^* \left[C_A^2 + \left(\frac{m_S}{V_L} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) C_A - \frac{C_{A_0}}{K_A} \right] \quad (39)$$

Quando a adsorção se procede com dois componentes a taxa de adsorção assim expressa,

$$r_j = \frac{d\theta_j}{dt} = k_{aj} C_j (1 - \theta_j - \theta_i) - k_{dj} \theta_j \quad (40)$$

Aplicada no balanço de massa conduz à seguinte equação para um dos componentes:

$$k_{aB} C_B \left(1 - \frac{q_B}{q_{Bs}} - \frac{q_T}{q_{Ts}} \right) - k_{dA} \frac{q_B}{q_{Bs}} = - \frac{V_L}{m_s} \cdot \frac{dC_B}{dt} \quad (41)$$

$$\frac{1}{q_{Bs}} k_{aB} \left[C_B \left(q_{Bs} \left(1 - \frac{q_T}{q_{Ts}} \right) - q_B \right) - \frac{1}{K_B} \frac{q_B}{q_{Bs}} \right] = - \frac{V_L}{m_s} \cdot \frac{dC_B}{dt} \quad (42)$$

Substituindo q_B e q_T na equação 42 pelas equações 43 e 44, chega-se a expressão descrita pela equação 45.

$$\frac{(C_{Bo} - C_B)}{m_S} V_L = q_B \quad (43)$$

$$\frac{(C_{To} - C_T)}{m_S} V_L = q_T \quad (44)$$

$$\frac{1}{q_{Bs}} k_{aB} \left[C_B \left(\frac{q_{Bs}}{q_{Ts}} \left(q_{Ts} - \frac{(C_{To} - C_T)}{m_s} V_L \right) - \frac{(C_{Bo} - C_B)}{m_s} V_L \right) - \frac{1}{K_B} \frac{(C_{Bo} - C_B)}{m_s} V_L \right] = - \frac{V_L}{m_s} \quad (45)$$

Após a aplicação do balanço de massa da cinética e com as considerações de equilíbrio para cada composto foi elaborada a da equação 45, que nos permitiu obter os ajustes dos modelos aos dados experimentais promovendo as estimações dos parâmetros de equilíbrio e de cinética para a adsorção bicomponente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

3.1. MATERIAIS

Para a realização do trabalho utilizaram-se vários equipamentos e materiais, que foram empregados nas duas etapas e serão descritos a seguir. As metodologias empregadas foram divididas em etapas, sucessivas e dependentes.

Na primeira etapa foi realizada a preparação e caracterização das argilas, sendo desenvolvidos no Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). As metodologias para o tratamento das argilas *in natura* para sódica, pelo tratamento com carbonato de sódio, e da argila sódica para organofílica, pela inserção do sal quaternário de amônio, encontram-se no item 3.2 desta dissertação.

A segunda etapa foi a realização dos experimentos em batelada do processo adsorativo de remoção do benzeno, tolueno e da mistura entre os dois compostos por argilas organofílicas. Estes experimentos foram realizados no Laboratório do Grupo de Tecnologia e Processos Ambientais (GPTA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. O procedimento das etapas do processo adsorativo encontra-se no item 3.3 desta dissertação.

3.1.1 Reagentes

O material usado como adsorvente foi argila esmectíticas tratadas quimicamente, extraídas de minas pernambucanas e paraibanas, como descritas abaixo:

1. Argilas esmectíticas policatiônicas, extraídas da Mina Bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande-PB, referenciadas como Chocolate;

2. - Argilas esmectíticas policatiônicas, extraídas do Araripe pernambucano. Estas amostras são extraídas na forma compostas representativas do perfil total das minas de gipsita Lagoa de Dentro e São Jorge inserido.

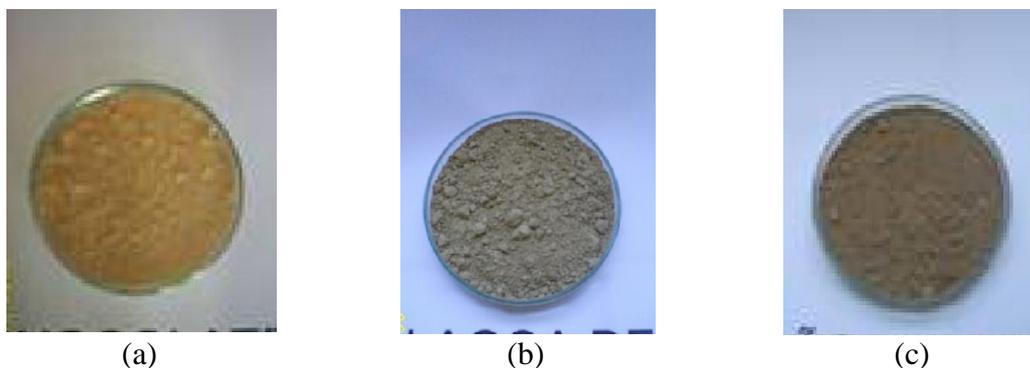


Figura 04: Imagens das argilas esmectíticas *in natura* citadas: a) Argila chocolate, b) Lagoa de Dentro e c) São Jorge.

Na etapa de preparação do adsorvente e no processo de adsorção foram usados diversos reagentes e produtos químicos, que estão listados a baixo:

1. - Carbonato de sódio anidro P.A. (Vetec);
2. - Sal quaternário de amônio comercial, Genamin C-TAC 50 (cloreto de trimetil hexadecil-amônio),(Clariant);
3. - Benzeno P.A., (Nuclear);
4. - Tolueno P.A., (Nuclear);
5. - Álcool metílico P.A, (Nuclear).

Para o preparo das soluções foram utilizados os componentes puros diluídos em água deionizada com 2,0% de álcool metílico como co-solvente. Para a manipulação destes produtos químicos foram usados equipamentos de proteção individual, como luvas, batas, óculos de segurança e máscara protetora para gases orgânicos e diversas vidrarias e todos os procedimentos foram executados na capela do laboratório de adsorção de orgânicos do GPTA.

3.1.2 Equipamentos

Para o desenvolvimento desta pesquisa, desde a preparação e caracterização do material adsorvente e do estudo cinético e de equilíbrio, foram utilizados diversos equipamentos, que estão apresentados a seguir:

- Difratômetro de raios-X, marca Rigaku, modelo Ultima;
- Analisador de área superficial específica (BET) marca Micromeritics.
- 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, marca pHTEK, modelo pHS-3B;
- Mesa Agitadora com controle de temperatura, marca Marconi, modelo MA 420;
- Mesa Agitadora sem controle de temperatura, marca QUIMIS, modelo Q225M.

Como a pesquisa é desenvolvida em parceria com o ITEP, alguns equipamentos fazem parte do seu patrimônio. Os aparelhos de difratômetro de raios-X, BET, moinho de discos e de bolas, viscosímetro FANN 35-A, agitadores e a estufa estão alocados no Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco, ITEP, onde os estudos de desenvolvimento da argila organofílica foram realizados. O cromatógrafo em fase líquida (HPLC) do Laboratório de Processos Catalíticos e os demais equipamentos adquiridos com recursos do Projeto Universal (CNPq) que se encontram disponibilizados no Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (DEQ-UFPE). O

Laboratório de Processos Catalíticos, do Departamento de Engenharia Química da UFPE, também cedeu equipamentos para o presente trabalho.

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.2.1 Metodologia para a Preparação do Material Adsorvente

Para se produzir uma argila com capacidade adsorvente maior para os compostos benzeno e tolueno, e que permitissem uma redução dos custos de produção, os experimentos foram estruturados segundo um planejamento experimental 2^2 , conforme mostra a Tabela 01. A preparação da argila foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foi realizada uma modificação na estrutura das argilas esmectíticas *in natura*, com uma reação de substituição simples, com carbonato de sódio, alterando sua estrutura para argilas sódicas. Usando dois tempos de reação e concentrações de carbonato de sódio diferentes.

Tabela 01 - Definição das combinações dos fatores minimizados envolvidos no processo de troca iônica de uma amostra de argila com carbonato de sódio PA

FATORES	NÍVEIS DOS FATORES			
Temperatura (°C)	T = 45			
Tempo de contato (h)	$t_0 = 1,5$		$t_1 = 3$	
Concentração do Na^+ (meq/100 g de argila)	$C_0=50$	$C_1=100$	$C_0=50$	$C_1=100$
Codificação do Experimento	$T_0t_0C_0$	$T_0t_0C_1$	$T_0t_1C_0$	$T_0t_1C_1$

Na segunda etapa do tratamento químico a argila sódica reage com o sal quaternário de amônia, para a obtenção da argila organofílica.

Após os experimentos realizados nas argilas *in naturas* foram feitos testes de viscosidade para indicar quais teriam melhor rendimento nos passos subseqüentes. A partir dos resultados obtidos foi realizado o tratamento com o sal quaternário de amônia em diferentes concentrações, relativos à capacidade de troca catiônica. Para se ter resultados significativos foram realizados três experimentos com a argila *in natura* e sódica e concentrações de sal quaternário de amônia diferentes, como apresentados na Tabela 02.

Tabela 02 - Concentração do sal quaternário usados na modificação das argilas sódica e *in natura*.

Fator de Modificação	Experimento		
	I (Argila <i>in natura</i>)	II (Argila sódica)	III (Argila sódica)
Concentração do cátion amônio quaternário	100% da CTC da argila 22,82meq/32g de argila	100% da CTC da argila 25,41meq/32g de argila	150% da CTC da argila 38,11meq/32g de argila

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

3.2.2 Modificação das Propriedades da Argila *In Natura*

Para maximização das propriedades tixotrópicas das argilas *in natura* tendo como resposta uma viscosidade plástica mais elevada. A condição de tixotropia é de fundamental importância na inferência da capacidade de hidratação dos cátions presentes na região intercamadas dos argilominerais esmectíticas. Para estudar a viscosidade plástica foi usada como regra a Norma N-2604 (Petrobras, 1998) que recomenda limites mínimos, para argilas tixotrópicas destinadas a uso como agente de fluido de perfuração de poços de petróleo base água, em valores de 4,0 cP. Assim nesta dissertação foi admitido este limite mínimo de viscosidade plástica para argilas sódica. As etapas necessárias para o tratamento da argila *in natura* com carbonato de sódio possibilitaram transformá-la em argila sódica, bem como a certificação deste tratamento mediante a leitura da viscosidade plástica, encontram-se descritos nos procedimentos experimentais a seguir.

3.2.2.1 Procedimento Experimental para Síntese da Argila Sódica

Para a formulação da argila sódica, adotaram-se as metodologias apresentadas:

1. Secagem ao sol da argila *in natura* até apresentar aproximadamente 10% de umidade, de forma a permitir a execução das posteriores fases do processo de preparação;
2. Destorramento da argila *in natura* seca em britador de mandíbulas (Figura 07a);
3. Moagem da argila destorroadada em moinho de discos (Figura 07b);
4. Peneiramento da argila *in natura* moída em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm);
5. Secagem a 300 °C, num forno, por 48 horas, de uma massa de argila *in natura* peneirada (# 0,075 mm), objetivando a determinação do teor de umidade, a ser considerado no cálculo da concentração de sódio no tratamento de troca iônica da argila *in natura* (ANEXO 1). Em todos os experimentos o teor do cátion sódio, definido no tratamento, foi superior ao valor da capacidade de troca de cátions (CTC) da argila estudada. Ambos (expressos em miliequivalentes) relacionados a 100 g de argila seca a 300 °C, obedecendo à recomendação de Souza Santos (1992);
6. Pesagem de uma massa seca (descontada a umidade a 300 °C) da argila *in natura* peneirada, correspondente a 50 g;
7. Preparação de uma solução aquosa de carbonato de sódio para o tratamento das argilas, contendo 5.000 meq de sódio, colocando-se 265 g do sal e completando-se o volume para um litro, com água deionizada. Os cálculos da concentração de sódio estão descritos, em detalhes, no ANEXO II;
8. Colocação de 50 g desta argila *in natura* seca e 500 mL de água deionizada em um balão de três bocas com capacidade para 2000 mL (esquematizado na Figura 06), possibilitando controle de temperatura e agitação;
9. Dispersão da argila *in natura*/água com adição de uma parcela da solução de carbonato de sódio. Os volumes adicionados corresponderam a 10 mL (contendo, em termos de equivalência, 100 meq de sódio para 100 g de argila

seca a 300 °C), 20 mL (contendo, em termos de equivalência, 200 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C) e 5 mL (contendo, em termos de equivalência, 50 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C);

10. Agitação da mistura preparada a 800 rpm, durante os referidos tempos e temperaturas indicados na Tabela 01;
11. Filtração e lavagem com água deionizada, para remoção do excesso de sódio, na argila tratada com referido cátion, numa filtração a vácuo (700 mmHg), em funil de Büchner (Figura 05c);
12. Secagem da argila sódica, após filtração, a 100 °C, durante 24 h, em estufa de circulação forçada de ar;
13. Destorroamento da argila sódica seca com auxílio de almofariz, peneirando-a até a passagem total em peneira ABNT n° 200 (# 0,075 mm).

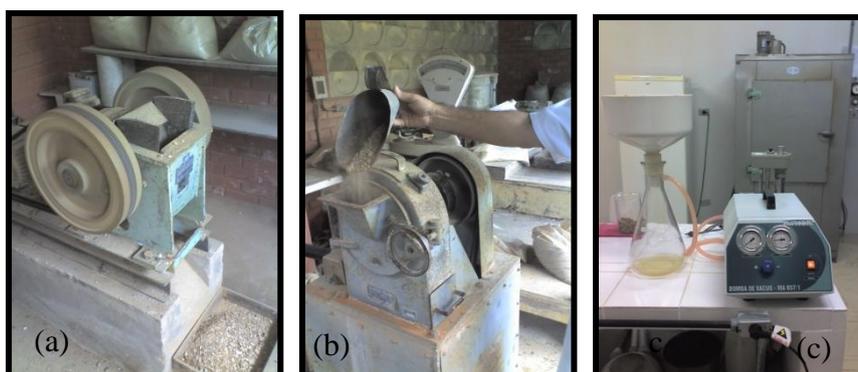


Figura 05 – Equipamentos empregados na preparação das argilas: Britador de mandíbulas (a); Moinho de disco (b); bomba de vácuo e estufa com circulação forçada de ar (c).

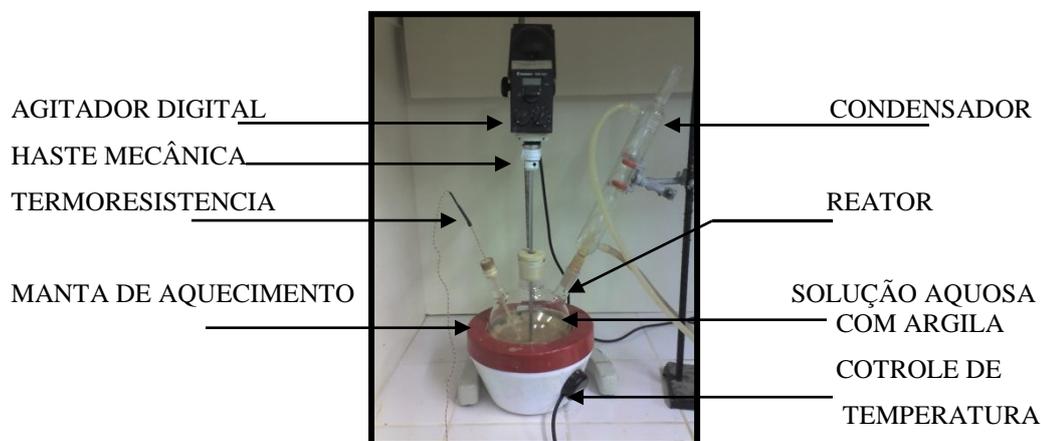


Figura 06 – Detalhamento dos componentes do reator.

3.2.2.2 Procedimento Experimental para Avaliação da Viscosidade Plástica

Este procedimento é baseado na norma N 2605 (Petrobras, 1998) sendo a mesma utilizada para leitura da viscosidade plástica dos três tipos de argila *in natura*, bem como, de suas versões sódicas, após o tratamento descrito pelo item 3.2.1.1, segundo o planejamento fatorial descrito na Tabela 01. Segue abaixo este procedimento:

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

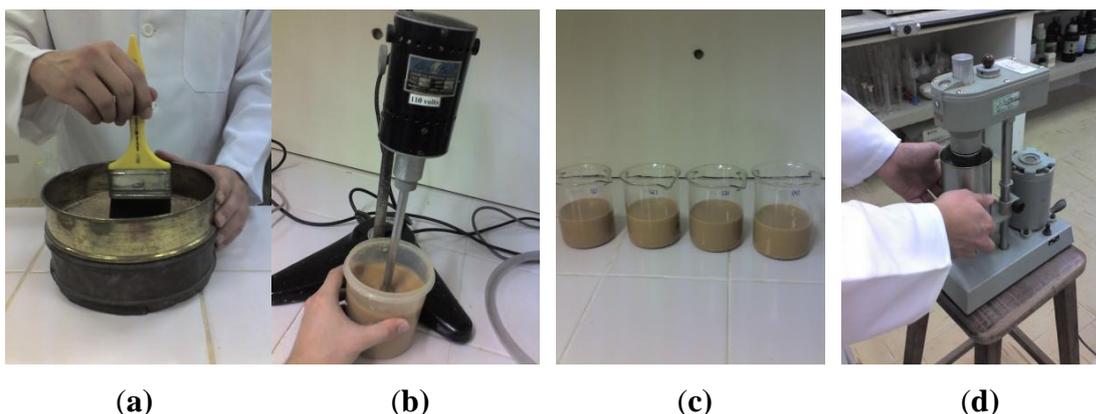


Figura 07 – Etapas da preparação das argilas para determinação da viscosidade: Sistema de peneiramento (a); Preparo da dispersão da argila sódica com agitador Brookfield (b); Descanso da dispersão por 24 h (c); Leitura da viscosidade plástica com viscosímetro FANN 35-A (d).

Obtida a argila com melhores propriedades tixotrópicas, relacionadas aos valores da viscosidade plástica, e com o objetivo de transformar sua versão *in natura* e sódica

em organofílica, fez-se o tratamento com sal quaternário de amônio, conforme está descrito no item 2.3.

3.2.3 Modificação das Propriedades da Argila Sódica

O tratamento com sal quaternário de amônio foi realizado segundo os experimentos I, II e III da Tabela 02, levando em consideração concentrações em miliequivalentes de cátion amônio quaternário, relacionadas a 100g de argila, recalculadas, proporcionalmente, para 32 g da mesma, correspondendo aos seguintes valores:

Experimento I (Argila *in natura*):

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

Experimento II (Argila sódica):

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

Experimento III (Argila sódica):

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

O cálculo minucioso das concentrações de sal quaternário de amônio utilizadas nesta dissertação encontra-se no ANEXO II.

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

3.2.3.1 Procedimento Experimental para Síntese da Argila Organofílica

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

1. Pesagem de 32 g de cada argila, sódica e *in natura*, passadas em peneira ABNT nº 200 (#0,075 mm), adicionando-a a um volume de 768 mL de água deionizada, formando uma dispersão com 4 % em massa de argila;
2. Adição do sal quaternário de amônio nas concentrações anteriormente explicitadas;
3. Agitação da mistura a 800 rpm, à temperatura de 25°C, durante 2 horas, no mesmo reator mostrado na Figura 07;
4. Manutenção em repouso por 24 h;
5. Filtração a vácuo (700 mmHg), utilizando-se 3 L de água deionizada, para eliminação do excesso de sal quaternário;
6. Secagem da argila, após filtração, em estufa de circulação forçada de ar, a 60 °C, durante 48 horas;
7. Destorroamento da argila seca em almofariz de porcelana e posterior passagem completa da mesma em peneira ABNT nº 200 (0,075 mm).

3.2.3.2 Procedimento Experimental para Avaliação da Viscosidade Aparente

Este procedimento é baseado na norma N 2259 (Petrobras, 1997) sendo o mesmo utilizado, para leitura da viscosidade aparente dos três tipos de argilas organofílicas obtidas, de acordo com os experimentos I, II e III, detalhados no item

1. Preparação de uma solução aquosa de NaCl saturada (200 g do sal em 500 mL de água deionizada), filtrada em papel de filtro;
2. Medição de 336 mL de éster Oxiteno Ultralub 5391 (em substituição ao óleo diesel marítimo);

3. Adição ao éster de 84 mL da solução saturada de cloreto de sódio, mantendo o sistema sob agitação durante 1 minuto;
4. Pesagem de 2,4 g, 6,0 g, 9,6 g e 13,2 g das argilas organofílicas peneirada (# 0,075 mm);
5. Adição das argilas, isoladamente, à mistura éster/NaCl (sem interromper a agitação) mantendo-a durante 20 minutos;
6. Envelhecimento das quatro lamas preparadas durante 16 h, à 66°C, na estufa de circulação forçada de ar;
7. Esfriamento e agitação das lamas formadas por 5 minutos;
8. Colocação das lamas em um copo térmico, mantendo sua temperatura a 46 °C, para que fosse feita a leitura da viscosidade aparente (nesta temperatura), no viscosímetro FANN 35A. Os valores da viscosidade foram medidos a uma rotação de 600 rpm. Dividindo-se os valores lidos por 2, obteve-se o resultado da viscosidade aparente, em atenção a norma N 2259 (Petrobras, 1997)

A Figura 08 ilustra a dispersão preparada no agitador Brookfield, o éster utilizado e o envelhecimento das lamas formadas nesta etapa da pesquisa.

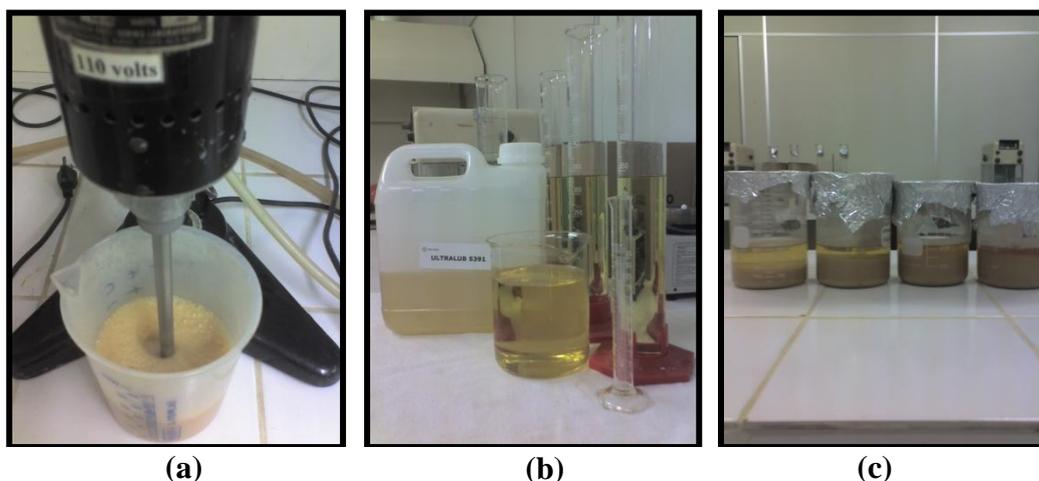


Figura 08 – Determinação da viscosidade aparente: Dispersão formada pela argila organofílica (a); Éster Ultralub 5391 (b); Descanso da dispersão por 16 h (c).

3.2.3.3 Análises utilizadas para Caracterização do Material Adsorvente

Para a caracterização do material adsorvente foram realizados os seguintes testes, cada uma com métodos de análises adequados: Os testes da capacidade de troca de cátions e cátions trocáveis (CTC e CT) foram realizados no Instituto de Pesquisas Agronômicas (IPA), os testes da difração de raios X e área superficial específica (BET), realizados no Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). Os equipamentos utilizados nesta etapa do trabalho estão representados na Figura 09.

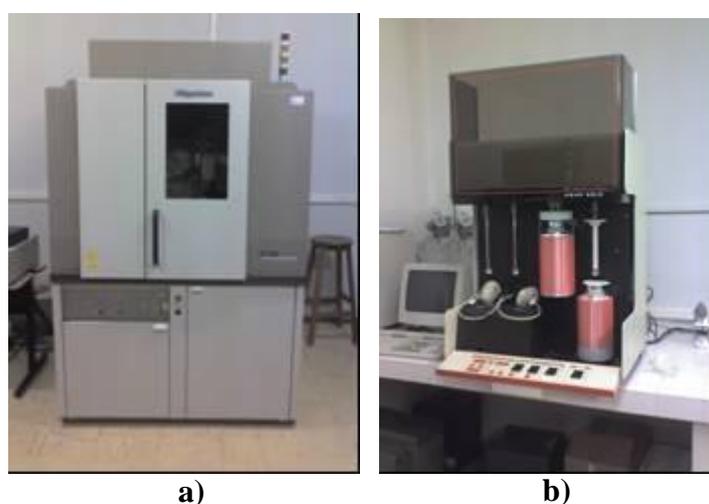


Figura 09 – Equipamentos utilizados para caracterização do material: Difratorômetro de Raios-X Rigaku Ultima (a); Analisador de área superficial específica (BET) Micromeritics ASAP 2010 (b).

3.3. METODOLOGIA PARA OS ESTUDOS DE ADSORÇÃO

3.3.1. Metodologia Empregada no Processo Adsorativo

Para todos os estudos cinéticos e de equilíbrio, foram utilizados volumes fixos de 50 mL, em erlenmeyers de 125 mL, vedado com filme de polietileno. Todas as soluções utilizadas foram sintetizadas no laboratório de forma a representar os níveis de concentração real do efluente. Para o preparo das soluções foram usados benzeno e tolueno dissolvido em água deionizada e metanol como co-solvente.

Para a agitação deste sistema foi usada uma mesa agitadora QUIMIS Q225M que operou com rotação de 350 rpm.

A medição da concentração residual de benzeno e a da mistura de benzeno e tolueno foi realizada após realização da filtração, utilizando-se papel de filtro tarja branco (velocidade média), sendo avaliada a possibilidade de retenção eventual de moléculas deste adsorbato no filtro.

Para os experimentos de equilíbrio, o sistema foi posto em agitação de 350 rpm durante um período de 24 horas.

A metodologia empregada para as análises de benzeno e para misturas de benzeno e tolueno em solução aquosa foi a cromatografia líquida com alta desempenho (HPLC), com detector UV visível no comprimento de onda 270 nm, na fase móvel foi empregada uma combinação de água 33%, metanol 33% e acetonitrila 33% e uma coluna cromatográfica C-18.

A Figura 10 mostra a mesa agitadora e o HPLC, respectivamente.

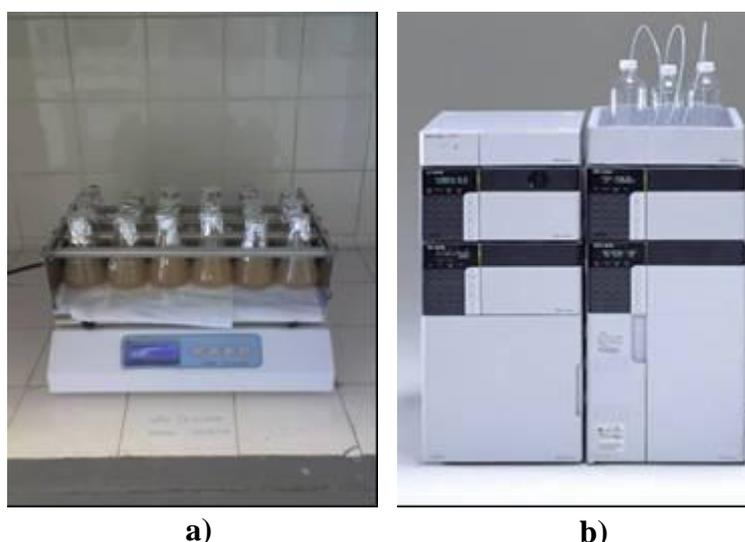


Figura 10 - Mesa agitadora QUIMIS (a); HPLC Shimadzu (b).

3.3.2 Escolha dos Parâmetros de Adsorção

Foi realizado um estudo de equilíbrio adsorptivo para se estabelecer os parâmetros experimentais. Foi elaborado um planejamento fatorial para que fosse escolhido o pH, temperatura e a massa a ser usados nos experimentos de adsorção. As concentrações dos compostos utilizados foram de 2,0 mg/L e 20 mg., com volume de solução de 50 mL e massa de argila organofílica de 0,2g e 4,0g, todos com pH de 4,0 e 8,0 e tempo de 20 e 120 min de contato.

Para este teste foram usados os equipamentos, pHmetro (Figura 11) e a mesa agitadora (Figura 10).



Figura 11 – Foto do pHmetro pHTEK.

3.3.3 Estudo dos Efeitos Provocados pela Variação de Parâmetros

A tarefa de otimização pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. A metodologia de Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta vêm sendo consideradas como uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido (BOX *et al.*, 1978). 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 mínimo.

Para estudar os efeitos das variações, minimizar os erros e otimizar o uso com matéria prima no processo de adsorção os experimentos foram estruturados segundo um planejamento fatorial experimental 2^4 cujos parâmetros foram: massa de adsorvente, concentração do adsorvato, pH e tempo de contato. Os valores mínimos e máximos de cada variável para este planejamento fatorial estão apresentados na Tabela 03. O volume da solução de benzeno foi fixado em 50 mL.

Tabela 03 – Parâmetros utilizados no planejamento fatorial experimental

Parâmetros	Nomenclatura	Níveis	
		Inferior	Superior
Concentração (mg/L)	C	2,0	20,0
Massa (g)	M	0,2	4,0
Tempo (min)	T	20	120
pH	P	4,0	8,0

Os experimentos foram realizados para determinar as isotermas de adsorção para sistemas mono e multicomponentes em agitação por 24 horas, para garantir que o equilíbrio da adsorção fosse atingido. Assim, a quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da equação 17. Todos os resultados experimentais dos compostos benzeno e tolueno foram ajustados pelo modelo Langmuir, apresentado no item 2.7.2. Os experimentos foram realizados com concentração 20 mg/L e utilizou-se uma massa de 0,2 g de argila organofílica, como indicadas pelo planejamento experimental apresentado no item 4.2.5.

3.3.4 Isoterma de Adsorção

Os estudos realizados, para o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato, em batelada usando os compostos isolados e com multicomponente. Para a realização dos experimentos foi utilizada uma mesa agitadora com controle de temperatura, assim a temperatura controlada a 25°C e a rotação de 350rpm. A partir dos resultados da superfície de resposta mostrada no item 3.3, usou-se uma massa de 0,2mg de argila organofílica para 9 Erlenmeyers com tampa esmerilhada de 250 mL. Para o equilíbrio foi usado um volume de 50mL de cada solução aquosa de benzeno, tolueno e da mistura com varias concentrações previamente conhecida. Para garantir que o equilíbrio fosse atingido foi estudado um período de 24 horas.

Para os ensaios de equilíbrio monocomponente, as soluções foram preparadas com os componentes do benzeno e tolueno puros e água deionizada com 2% de metanol como co-solvente nas seguintes concentrações: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 20.0, 25.0 e 30.0 mg/L. Para os ensaios de equilíbrio bicomponentes, as soluções foram preparadas com a mistura e água destilada com o metanol em proporções iguais de benzeno e tolueno

Foram recolhidas a mostras de 10mL as quais foram armazenadas em um tubo de vidro de âmbar 10mL para análise cromatográfica.

3.3.5 Estudos Cinéticos

A partir dos resultados das superfícies de resposta foram preparadas soluções de benzeno e tolueno individual e bicomponentes com concentração de 20 mg/L, pois esta

concentração foi indicada como melhor pelo planejamento fatorial. Também foi previsto na superfície de resposta uma massa de 0,2 g de argila organofílica e o volume das soluções de benzeno, tolueno e das misturas de benzeno e tolueno foram de 50 mL. Os tempos para análises foram 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 minutos e 1, 2, 3, 4, 5, 6 horas. Como mostrado no gráfico de Pareto o pH não teve interferência considerável em argila organofílica utilizado como adsorvente.

As amostras foram tomadas em duplicata, filtradas com papel de laboratório em alíquotas com volumes de aproximadamente 10mL, que foram armazenadas em tubos de vidro âmbar de 10 mL. Para a análise cromatográfica às amostra foram novamente filtradas com filtro especial, para então analisar no HPLC. Após a realização deste estudo e com os dados obtidos pelas curvas de equilíbrio, pôde-se determinar a constante cinética de adsorção e o tempo de equilíbrio.

3.3.6 Ajuste dos Modelos e Estimação de Parâmetros.

As equações das isotermas dos componentes individuais são ajustadas aos resultados experimentais promovendo as estimações das constantes de equilíbrio e das capacidades máximas de adsorção.

As equações das isotermas dos componentes misturados são ajustadas aos resultados experimentais promovendo as estimações das capacidades máximas de adsorção. Comparações dos valores obtidos em adsorção mono e bicomponentes.

Formula-se a equação de balanço da operação em regime transiente na forma linear com $(-\Delta C_A/\Delta t)$ versus $F(C_A)$ assim escrita,

$$-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k_{ads}^* \cdot F(C_A) \quad (46)$$

Onde se tem:

$$k_{ads}^* = \frac{k_{ads}}{q_{As}} \quad (47)$$

A equação em função da concentração:

$$F(C_A) = \left[C_A^2 + \left(\frac{m_s}{V_F} + \frac{1}{K_A} - C_{A_b} \right) C_A - \frac{C_{A_b}}{K_A} \right] \quad (48)$$

Esta equação pode ser expressar da seguinte forma:

$$F(C_A) = [C_A^2 + nC_A - p] \quad (49)$$

Tendo os termos os significados abaixo:

$$p = \frac{C_{A_0}}{K_A}; \quad (50)$$

$$n = \left(\frac{m_s}{V_F} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) \quad (51)$$

Conhecidos C_{A_0} , K_A , m_s , V_F calcula-se p e n . Tomando os valores experimentais obtidos das evoluções da concentração C_i em função do tempo estimam-se os valores de $(-\Delta C_A/\Delta t)$ e $F(C_A)$, com o uso das equações a baixo:

$$-\Delta C_A = C_{A_m} - C_{A_{m+1}} \quad (52)$$

$$\Delta t = t_{m+1} - t_m; \quad (53)$$

$$F(C_A) = F(C_A^*), \quad (54)$$

e

$C_A^* = C_A$ para t entre t_m e t_{m+1} .

A regressão linear $Y = (-\Delta C_A/\Delta t)$ versus $X = F(C_A^*)$ fornece $k_{ads}^* = k_{ads}/q_{As}$.

Aplicando as equações das isotermas dos componentes individuais e das misturas entre os dois componentes, obtive os ajustes dos modelos aos dados experimentais. A realização da discretização na equação de balanço em regime transiente permitiu o uso da equação de linearização, de modo a estimar o coeficiente angular da curva, que representa a capacidade máxima adsortiva. Estes modelos são freqüentemente usados, obtendo-se boas correlações com os dados experimentais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho foram expostos e discutidos os resultados da produção e caracterização da argila organofílica para a remoção dos poluentes benzeno e tolueno e da mistura binária. É apresentado também o resultado do planejamento experimental, do estudo cinético, bem como o resultado do equilíbrio realizado com os dois componentes.

Estudos realizados por Cavalcanti (2008) demonstraram que as argilas da região do Araripe não apresentaram características satisfatórias (baixas viscosidades plásticas) que a tornam inviáveis para o tratamento que a tornam organofílicas. Desta forma o estudo concentrou-se apenas nas argilas de Boas Vista (PB).

4.1. TRATAMENTO DAS ARGILAS IN NATURA E SÓDICA.

As análises feitas nas argilas foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.3. Os valores das viscosidades das argilas *in natura*, sódicas e organofílicas estão apresentados nos itens 4.1.1 e 4.1.2 desta dissertação.

4.1.1 Viscosidades Plásticas

Os resultados das viscosidades plásticas estão expressos na Tabela 04

Tabela 04 - Viscosidades plásticas das argilas antes e após o tratamento.

Amostras de Argilas	VISCOSIDADE PLÁSTICA (cP)	
	Argila <i>in natura</i>	Argila Tratada
São Jorge	2,0	2,0
Lagoa de Dentro	2,0	2,0
Chocolate	2,0	4,0

A Norma N-2604 (Petrobras) estabelece que as argilas tratadas com carbonato de sódio apresente valores mínimos de 4,0 cP para as viscosidades plásticas. As argilas São Jorge e Lagoa de Dentro, extraídas das argilas da região do Araripe-PE, apresentaram resultados inadequados, o que impossibilitou prosseguir o desenvolvimento desta dissertação com estas argilas. Para dar continuidade a este trabalho foi usada a argila chocolate, extraídas da região Campina Grande-PB, que já havia sido estudada por

Cavalcanti (2008) como adsorvente de fenol. Para a argila chocolate foram verificados resultados que atendem á Norma N-2604 (Petrobras, 1998). Para a argila Chocolate obteve-se viscosidade plástica de 4 cP, como pode ser verificado na Tabela 05.

Tabela 05 - Viscosidades plásticas das argilas *in natura* e chocolate sódica de Boa Vista-PB.

Experimento	Viscosidade da argila chocolate
<i>In natura</i>	2,5
T ₀ t ₀ C ₀	2,5
T ₀ t ₀ C ₁	3,0
T ₀ t ₁ C ₀	3,0
T ₀ t ₁ C ₁	4,0

O resultado da viscosidade plástica da argila Chocolate, após a repetição dos experimentos, demonstrou que a condição experimental (T₀, t₁, C₁) reproduziu propriedades tixotrópicas na argila tratada com carbonato de sódio, tendo com base o planejamento experimental da Tabela 01 (item 3.2). Assim, pode-se sugerir o uso destas argilas organofílicas como fluido tixotrópico para poços de perfuração base água.

4.1.2 Viscosidade Aparente

Considerando os experimentos realizados com a argila sódica, foi admitido que a condição experimental temperatura 45 °C, tempo de contato de 3 horas e massa de 100 meq de sódio, que proporcionou viscosidade de 4,0 cP, poderia representar a condição experimental para replicar satisfatoriamente a argila sódica a ser utilizada na produção da argila organofílica. Para se estudar as melhores condições de produção, foram realizadas reações com diferentes concentrações de sal quaternário de amônia.

O tratamento químico com sal quaternário de amônio foi realizado segundo os experimentos I, II e III da Tabela 02, levando em consideração concentrações em miliequivalentes de cátion amônio quaternário, relacionadas à 100g de argila, recalculadas, proporcionalmente, para 32g da mesma.

Após a preparação da argila organofílica, foram realizados testes para a determinação da viscosidade aparente da argila organofílica oriunda dos experimentos II e III. Estes testes foram realizados de acordo com a Norma N-2259 (Petrobras, 1997), os resultados estão indicados na Tabela 06.

Tabela 06 - Viscosidade da argila organofílica do experimento II e III.

MASSA DE ARGILA (g)	VISCOSIDADE APARENTE (cP)		
	Norma N2259	Exp. II	Exp. III
2,4	6,0	9,5	8,5
6,0	8,0	11,0	10,0
9,6	11,0	13,5	12,0

Como mostrado na Tabela 06, os resultados obtidos para as viscosidades aparentes das argilas organofílicas II e III indicam que houve uma troca catiônica eficiente entre o sódio e o cátion amônio quaternário, nas três massas da argila chocolate organofílica II e III. As viscosidades aparentes apresentaram valores superiores às mínimas exigidas pela Norma N-2259 (Petrobras, 1997). Portanto, pode-se sugerir o seu uso como fluido tixotrópico para poços de perfuração a base óleo. Em todos os casos, os resultados obtidos para as viscosidades aparentes foram maiores na argila organofílica II, onde foi usada uma concentração de SQA igual a 100% da CTC da argila sódica.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.2.1 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica foi realizada no Instituto de Pesquisas Agronômica (IPA) do Estado de Pernambuco e os resultados estão sumarizados na Tabela 07. Observou-se que a troca de cálcio e magnésio por sódio, na argila Chocolate, foi bem sucedida.

Tabela 07 - CTC das argilas *in natura* e Chocolate sódica (meq/100 g)

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

Na argila Chocolate obteve-se uma boa troca de cálcio e magnésio por sódio e observa-se ainda um aumento do número de íons trocáveis de 71,31 meq/100g para 79,34 meq/100g. Esta estrutura, onde se encontra sódio em lugar de cálcio e magnésio, sugere uma troca maior com o sal quaternário de amônio. Pois apresenta maior capacidade de hidratação, onde ocorrerá uma interação líquido-sólido muito mais efetiva.

4.2.2 Difração de Raios-X

Na difração de raios-X foram analisadas as distâncias interplanar das argilas *in natura* seca (300°C), hidratada, a sódica seca (100°C) e hidratada e os resultados são mostrados na Figura 12.

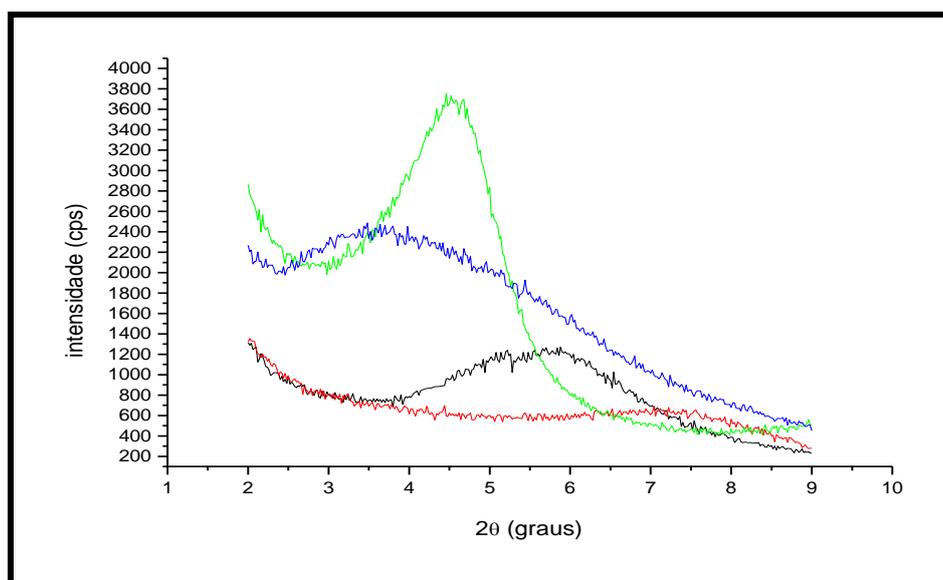


Figura 12 - Difração de raios-X das argilas *in natura* seca (—) e hidratada (—), e sódica seca (—) e hidratada (—).

A difração de raios-X (DRX) da argila Chocolate *in natura* e após tratamento com carbonato de sódio foram realizadas em iguais condições de hidratação. Os difratogramas revelaram para a argila *in natura* seca e hidratada picos de 1,549 nm e 1,963nm respectivamente. Para as argilas sódicas secas e hidratadas os picos foram de 1,260 nm e 2,454 nm. Como se verifica na Figura 12, a argila sódica seca apresentou espaçamento basal inferior ao da argila *in natura* seca, isto se deve ao logo período de exposição a temperatura elevada (300°C).

Para a argila organofílica foi realizado o estudo antes e após a adsorção do benzeno puro em condições de hidratação iguais. Os resultados da difração de raios-X destas argilas estão apresentados na Figura 13.

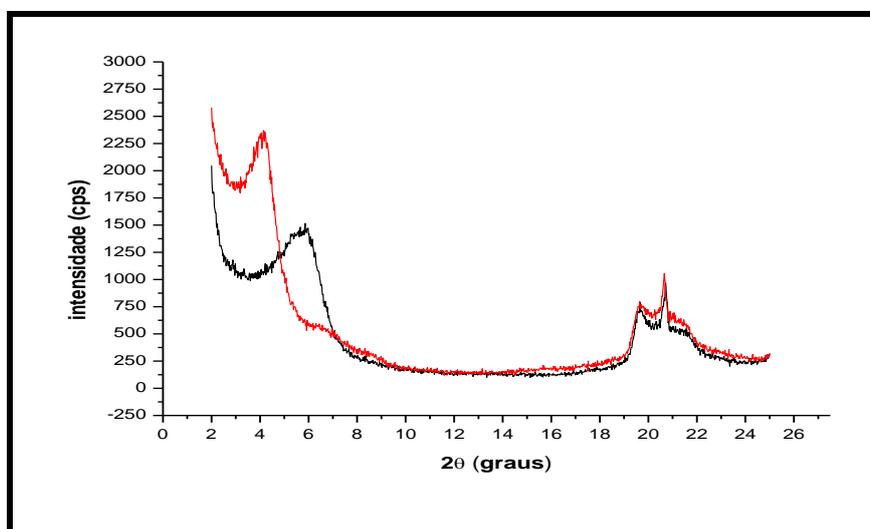


Figura 13 - Difração de raios-X das argilas organofílica antes (—) e após adsorção (—).

A Figura 13 apresentam as difrações de raios-x das argilas organofílica antes e após a adsorção de benzeno. A argila organofílica após a adsorção representou maior distância interplanar com valor de 2,102 nm, enquanto antes da adsorção este valor era de 2,092 nm. A expressão de Bragg diz que, quando θ 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 equipamentos de raios X registram valores decrescentes dos picos representativos de reflexões interplanares, referenciando ao zero, no sentido crescente dos valores do ângulo (2θ). Logo, nos difratogramas a posição correspondente ao menor ângulo está ocupada por pico representativo de distância interplanar maior.

Para fazer uma análise da eficiência de troca iônica de cálcio por sódio, estudaram-se as amostras hidratadas. Neste caso, colocaram-se as duas argilas (*in natura* e sódica) em condições equivalentes de hidratação e a diferença de espaçamento basal entre elas fica evidente. Isto pode ser comprovado analisando-se os DRX das amostras *in natura* e sódica hidratadas, verificado na Figura 13, e ratificado pelos resultados da Tabela 08.

Tabela 08 - Espaços basais das argilas *in natura* seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção.

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

4.2.3 Área Superficial Específica (Bet)

As áreas total, interna e externa, assim como o volume e o raio dos poros das argilas foram determinados. A área superficial total é o resultado da soma da área da superfície externa e da área dos poros. O aumento da área superficial é ocasionado pelos tratamentos que ao aumentar o espaçamento basal, aumenta também as áreas da argila. O resultado do diâmetro dos poros para argila Chocolate indica uma estrutura mesoporosa, estando indicados os resultados na Tabela 09.

Tabela 09 - Resultado da análise de Área Superficial Específica (BET)

Argila	In natura	Sódica Hidratada	Organofílica
Área dos poros ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	260.46	270.56	323.84
Área da superfície externa ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	553.65	543.60	563.17
Área da superfície total ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	805.07	814.12	887.02
Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.0115	0.0123	0.0145
Raio dos poros (nm)	27.535	26.272	25.807
Diâmetro de poros (nm)	55.070	52.544	51.614

4.2.4 Remoção de Orgânicos

Para se verificar a capacidade de remoção da argila organofílica produzida nesta etapa do trabalho foi realizada adsorção com fenol. Este experimento foi realizado para efetuar uma comparação com os resultados obtidos por Cavalcanti (2008), e assim confirmar se a argila obtida tinha a mesma capacidade de adsorção. Para a realização da

adsorção foram usadas soluções de fenol com concentrações iniciais de 2, 5, 10 e 20 mg/L. As massas de adsorvente utilizadas foram de 0,2g e 5,0g de argila e o volume da solução fenólica foi fixado em 50 mL. O tempo de contato foi de 3 horas. As Figuras 14 e 15 mostram as curvas de concentração do adsorvato no sólido por massa de argila.

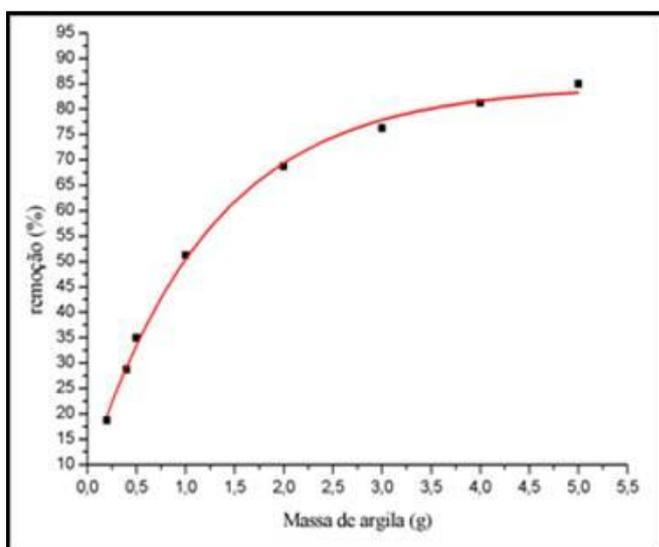


Figura 14 - Gráfica da remoção do fenol (%) versus a massa da argila (g) para uma concentração inicial de fenol de 2 mg/L com modelo (—) e experimental (▪).

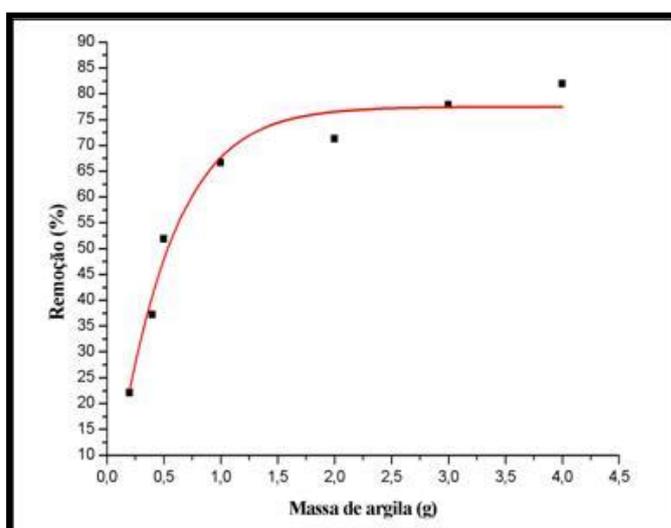


Figura 15 - Gráfico da remoção do fenol (%) versus a massa da argila (g) para uma concentração inicial de fenol de 20 mg/L com modelo (—) e experimental (▪).

Os resultados mostraram que, para valores acima de 3,0g de argila organofílica, a remoção do fenol das soluções na fase líquida não ocorre mais de maneira significativa. Os valores máximos de remoção obtidos são superiores a 86%. Acredita-

se que o comportamento do benzeno e do tolueno durante o processo de adsorção pela argila organofílica seja semelhante ao do fenol. Então, a partir destes resultados observou-se que se deve melhorar o processo adsorativo. Isto foi realizado através de variações da massa da argila, tempo de contato e pH.

4.2.5 Planejamento Fatorial

Para avaliação do processo adsorativo experimental no laboratório usando os quatro parâmetros (M,C, t e pH) foi construída a Tabela 09, que apresenta os resultados obtidos do planejamento com a resposta (quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente) em cada combinação de níveis para as variáveis apresenta onde é mostrada a codificação dos níveis de variação de cada parâmetro. Os experimentos foram realizados em duplicata para a comprovação dos resultados. A partir dos resultados obtidos nos planejamentos foi realizada uma regressão linear, dos dados experimentais.

Tabela 09 – Planejamento fatorial experimental 2^4 para o benzeno puro

Amostra	m(g)	pH	t(min)	$C_o(mg.L^{-1})$	Qb1(mg/g)	Qb2(mg/g)
01	+	+	+	+	0,207	0,205
02	+	-	+	+	0,217	0,213
03	+	+	-	+	0,214	0,220
04	+	-	-	+	0,216	0,215
05	-	+	+	+	3,881	3,821
06	-	-	+	+	3,558	3,521
07	-	+	-	+	3,161	3,206
08	-	-	-	+	3,192	3,185
09	+	+	+	-	0,021	0,022
10	+	-	+	-	0,020	0,021
11	+	+	-	-	0,021	0,020
12	+	-	-	-	0,195	0,194
13	-	+	+	-	0,301	0,304
14	-	-	+	-	0,292	0,296
15	-	+	-	-	0,255	0,245
16	-	-	-	-	0,260	0,263

Os modelos codificados da regressão com apenas os coeficientes estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, dos dados experimentais, para o composto benzeno puro obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0,99921, que está representado na Equação 55:

$$Q_b = 1,000 - 0,850*(m) + 0,056*(t) + 0,827*(C_o) - 0,031*(m)*(pH) - 0,082*(m)*(t) - 0,755*(m)*(C_o) + 0,032*(pH)*(t) + 0,031*(pH)*(C_o) + 0,069*(t)*(C_o) \quad (55)$$

No diagrama de Pareto (Figura 16), se observou que as variáveis estatisticamente significativas para o processo de adsorção do benzeno puro foram a massa (m), a concentrações (c) e as interações massa-concentração. O pH não influenciou de forma significativa a adsorção nesta faixa de concentração.

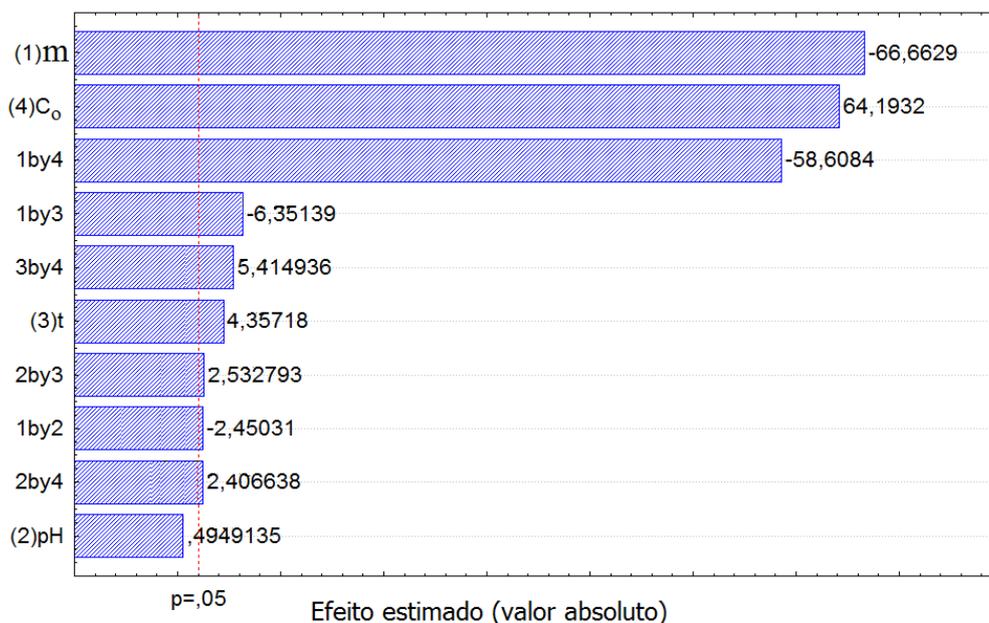


Figura 16 – Diagrama de Pareto do planejamento para a solução de benzeno monocomponente

As superfícies de resposta foram construídas para os parâmetros significativos. Nas Figuras 17 até 20 são apresentados os gráficos referentes às superfícies de resposta do planejamento fatorial e na Figura 16 está o diagrama de Pareto realizado para o experimento do benzeno puro.

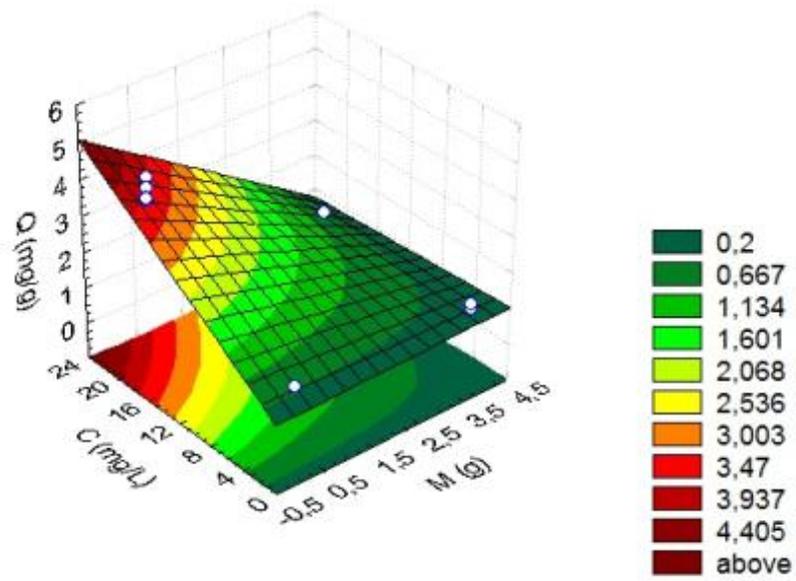


Figura 17 – Superfície de resposta do planejamento massa e concentração para o benzeno puro.

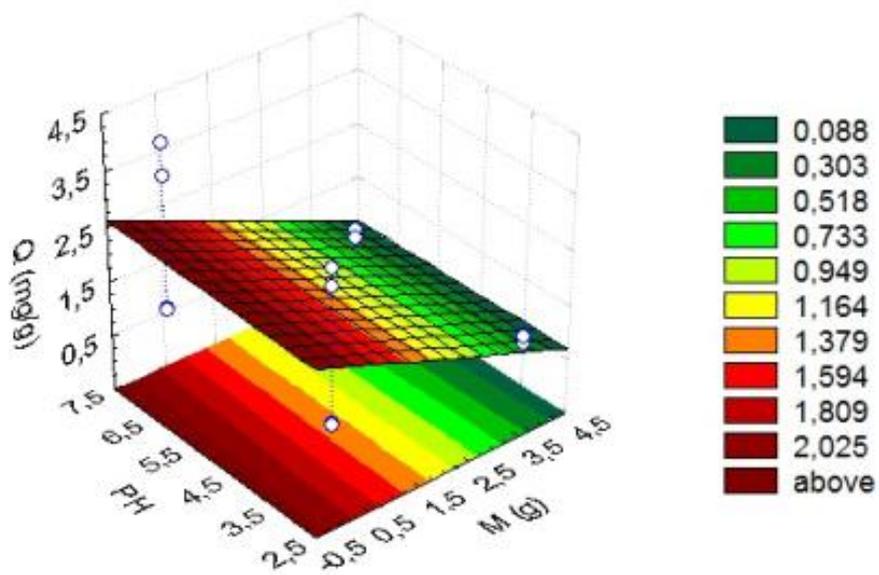


Figura 18 – Superfície de resposta do planejamento pH e massa da solução de benzeno puro.

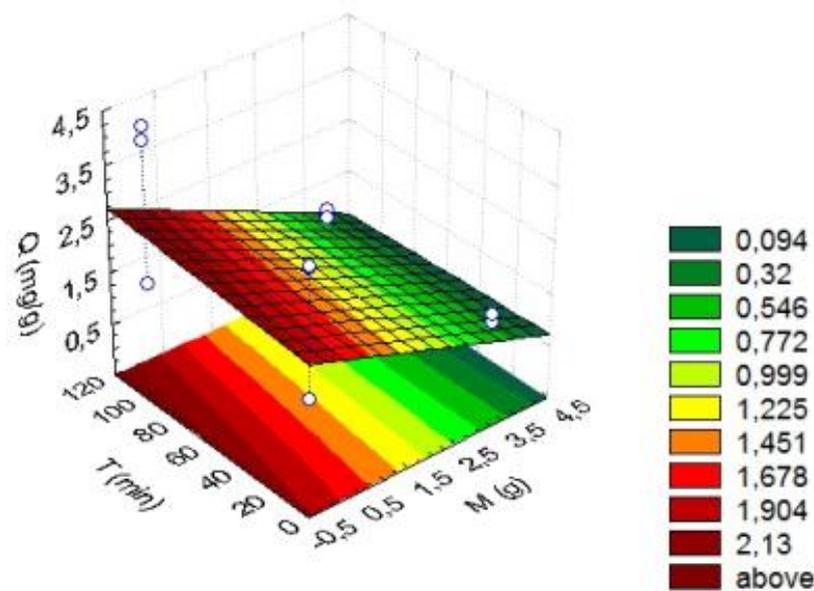


Figura 19 – Superfície de resposta do tempo e a massa para a solução de benzeno puro.

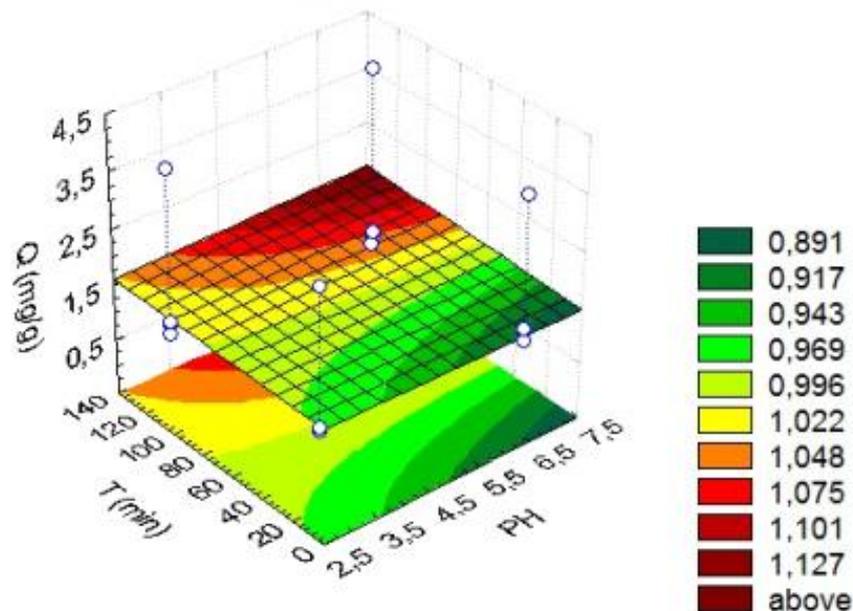


Figura 20 – Superfície de resposta do planejamento pH e o tempo para solução de benzeno puro.

Analisando as figuras de 17 até 20, pode-se observar que a superfície de resposta que obteve uma capacidade máxima de adsorção de 4,40 mg/g, foi a que teve com variáveis a massa e a concentração (Figura 17) Neste experimento usou-se uma massa de 0,2g e uma concentração de 20mg/L. Nas figuras 17 e 18 observo-se que a maior capacidade adsorptiva foi alcançada com o tempo de 120 min.

Do mesmo modo que se realizou o planejamento fatorial do benzeno puro foi realizado para o benzeno na mistura binária, sendo assim construída a Tabela 10. Nesta tabela estão apresentados os resultados obtidos do planejamento com a resposta. Os

experimentos foram realizados em duplicata para a comprovação dos resultados. A partir dos resultados obtidos nos planejamentos foi realizada uma regressão linear, dos dados experimentais.

Tabela 10 – Planejamento fatorial experimental 2^4 para o benzeno na mistura

Amostra	m(g)	pH	t(min)	$C_o(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Qb1(mg/g)	Qb2(mg/g)
01	+	+	+	+	0,103	0,105
02	+	-	+	+	0,110	0,107
03	+	+	-	+	0,102	0,101
04	+	-	-	+	0,104	0,102
05	-	+	+	+	1,425	1,433
06	-	-	+	+	1,527	1,503
07	-	+	-	+	1,291	1,301
08	-	-	-	+	1,203	1,333
09	+	+	+	-	0,006	0,008
10	+	-	+	-	0,008	0,009
11	+	+	-	-	0,011	0,010
12	+	-	-	-	0,007	0,008
13	-	+	+	-	0,302	0,301
14	-	-	+	-	0,104	0,102
15	-	+	-	-	0,101	0,102
16	-	-	-	-	0,152	0,156

Para os modelos codificados a regressão apresentou $R = 0,99982$, apenas os coeficientes estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Isto para o composto benzeno na mistura binária, que está representado na Equação 56:

$$Q_b^* = 0,414 - 0,357 * (m) + 0,033 * (t) + 0,327 * (C_o) - 0,033 * (m) * (t) - 0,280 * (m) * (C_o) \quad (56)$$

As superfícies de resposta foram construídas com as possíveis combinações de duas variáveis. Da Figura 22 até a 24 são apresentados os gráficos referentes às superfícies de resposta do planejamento realizado para a solução de benzeno na mistura e a figura 21 mostra a representação do gráfico de Pareto.

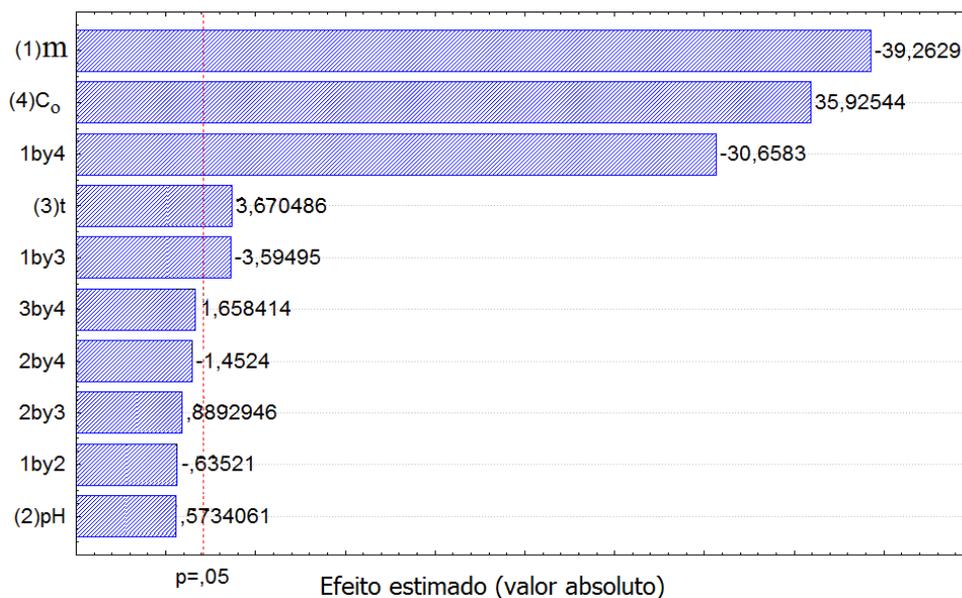


Figura 21 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial 2^4 para a solução de benzeno na mistura.

A partir do diagrama de Pareto (Figura 21), pode ser observado que as variáveis significativas para o processo de adsorção do benzeno puro foram a massa (M), a concentrações (C) e as interações massa-concentração. O tempo exerceu uma pequena influencia e o pH não influenciou de forma significativa a adsorção nesta faixa de concentração.

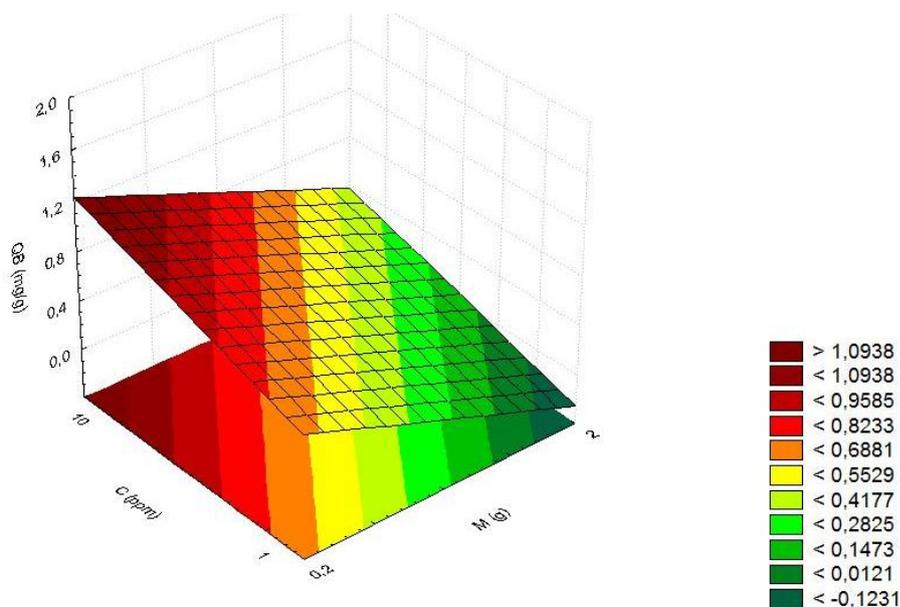


Figura 22 – Superfície de resposta do planejamento massa e concentração do benzeno na mistura.

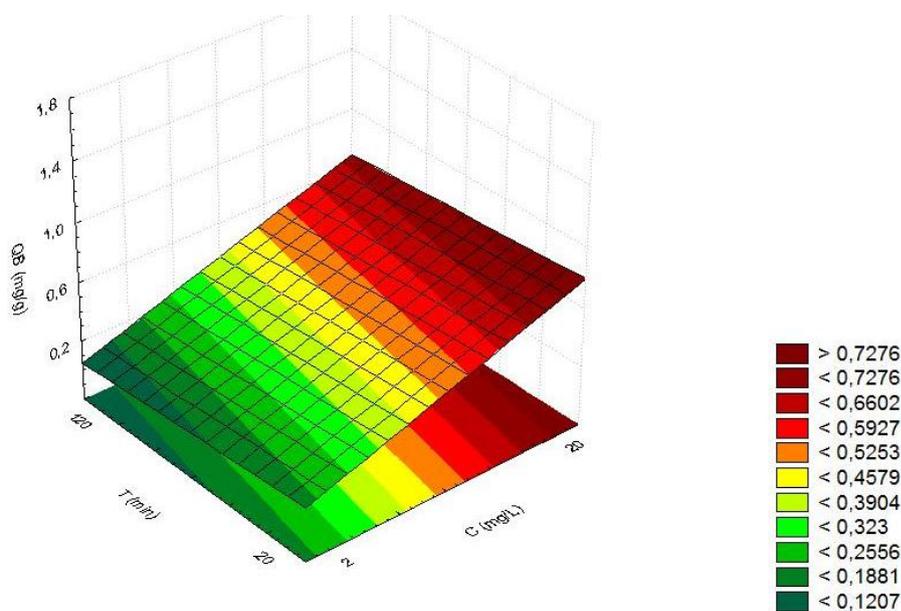


Figura 23 – Superfície de resposta do planejamento do tempo e concentração do benzeno da mistura.

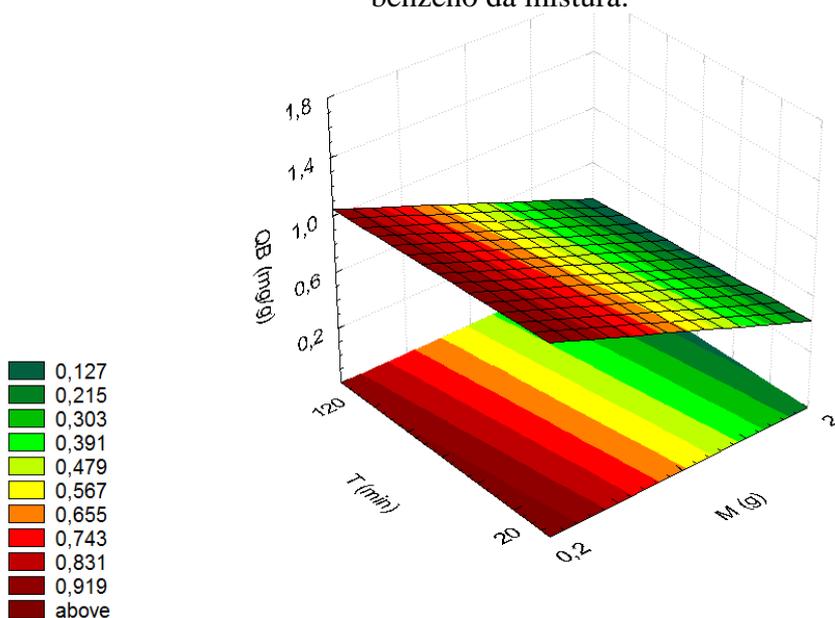


Figura 24 – Superfície de resposta do planejamento do tempo e a massa do benzeno na mistura.

Analisando as Figuras de 22 até a Figura 24, observa-se que a superfície de resposta que obteve uma capacidade máxima de adsorção de 1,10 mg/g, foi a que teve com variáveis a massa e a concentração . Para este experimento usou-se uma massa de 0,2g e uma concentração de 10mg/L. Nas Figuras 22 e 23 foi verificado que a maior capacidade adsortiva foi alcançada com o tempo de 120 min.

4.3. EQUILÍBRIO

4.3.1 Isotermas de Adsorção

4.3.1.1 Isoterma de Adsorção Monocomponente

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes foram obtidas para os compostos benzeno e tolueno e suas misturas. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de 25°C, com rotação de 350 rpm.

Para se analisar as características da isoterma de adsorção do composto benzeno, foram analisadas os valores dos parâmetros n e R^2 para a equação de Langmuir-Freundlich. 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, o que justificou a não aplicação deste modelo e a seleção do modelo de Langmuir monocomponente. Os valores de n e seus coeficientes de regressão linear são apresentados na Tabela 11. O comportamento da isoterma de adsorção do benzeno na argila está representado na Figuras 25. Os valores das concentrações iniciais (C_0) e das concentrações na fase sólida (Q_{eq}), experimental e do modelo estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 11 - Valores de n e do coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir- Freundlich.

n	0,5	1	2	3
R²	0,947	0,998	0,914	0,860

Tabela 12 - Valores das concentrações do benzeno na fase líquida, concentrações na fase sólida do modelo de Langmuir monocomponente e do experimento.

Concentração Inicial C_0 (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)
0,5	0,061	0,109	0,192
1	0,125	0,219	0,220
2	0,274	0,431	0,476
5	0,513	1,122	0,867
10	1,557	2,111	2,343
15	2,354	3,161	3,269
20	3,621	4,094	4,481
25	4,146	5,213	4,908
30	4,955	6,261	5,401

Os resultados experimentais estão representados segundo a isoterma de equilíbrio de Langmuir mostra sua linearização na Figura 25.

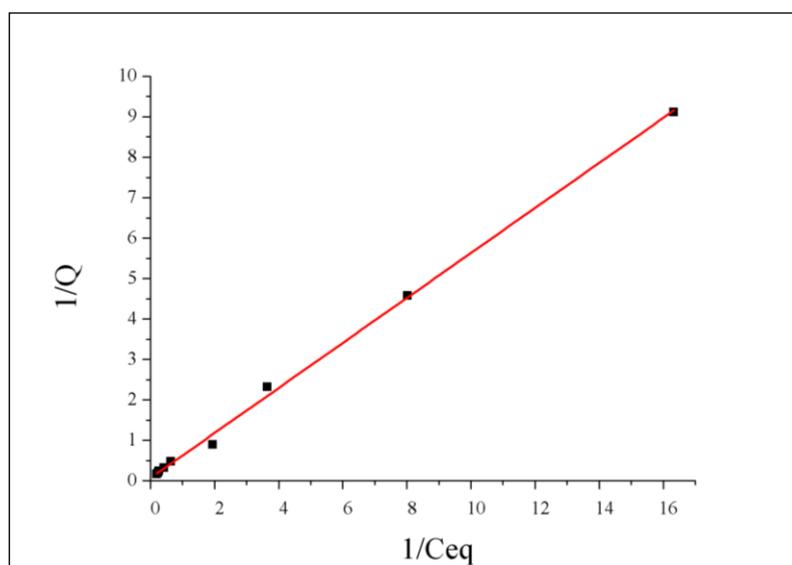


Figura 25 – Linearização da curva de equilíbrio do benzeno para uma Ci de 20,0 mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C.

Os resultados da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio adsortivo (K_A) foram determinados ajustando os dados obtidos experimentalmente à equação 17, $Q^{-1} = (Q^{SAT}K_A)^{-1}C_A^{-1} + (Q^{SAT})^{-1}$. Os valores estão expressos na Tabela 13.

Tabela 13 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para o benzeno.

Coeficiente Linear	Coeficiente Angular	Coeficiente de Regressão Linear (R^2)	Capacidade Máxima Adsorvida ($Q_A^{SAT})(mg.g^{-1})$	Constante De Equilíbrio ($K_A)(L.mg^{-1})$
0,0691	0,5562	0,9908	14,4718	0,1242

Ao introduzir os valores dos parâmetros empíricos, Q_A^{SAT} e K_A , na equação 17, a quantidade Q adsorvida de benzeno pode ser expressa em função da concentração inicial de benzeno pela equação 57:

$$Qb = \frac{1}{0,5562 \left(\frac{1}{C_{beq}} \right) + 0,0691} \quad \text{Equação (57)}$$

Para se assegurar a confiabilidade dos dados foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, desenvolvidas para avaliar o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, pode-se concluir que o modelo pode ser perfeitamente aplicado, uma vez que F calculado $<$ F tabelado, isto é, que as médias não são significativamente diferentes e que χ^2 calculado \ll χ^2 tabelado indicando a representatividade do modelo para prever os valores das concentrações na fase sólida, para de argila chocolate organofílica, conforme mostra a Figura 26 e a Tabela 14.

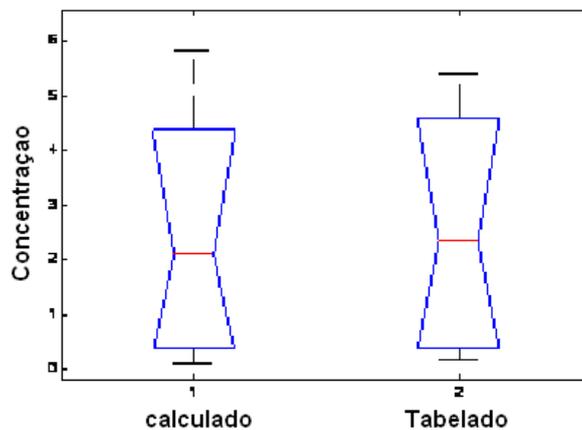


Figura 26 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais

Tabela 14 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
0,0	5,32	0,33	7,82

Para o composto tolueno monocomponente também foi realizado o estudo do equilíbrio, o valor de n que melhor se ajustou ao modelo de Langmuir-Freundlich, tomando como parâmetro o coeficiente de correlação que foi igual a 1. Este parâmetro também apontou para o uso do modelo de Langmuir monocomponente Os valores de n e seus coeficientes de regressão linear são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de n e do coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir-Freundlich.

N	0,5	1	2	3
R²	0,947	0,998	0,913	0,860

Os valores das concentrações iniciais e das concentrações na fase sólida (Q_{eq}), experimental e do modelo de Langmuir estão relacionados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores das concentrações do tolueno na fase líquida, das concentrações na fase sólida do modelo e das concentrações na fase sólida.

Concentração Inicial C_0 (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)
0,5	0,063	0,109	0,109
1,0	0,126	0,218	0,216
2,0	0,274	0,431	0,464
5,0	0,514	1,021	0,849
10,0	1,557	2,110	2,337
15,0	2,646	3,089	3,618
20,0	3,622	4,095	4,589
25,0	4,374	5,157	5,245
30,0	6,877	5,781	6,997

Os resultados experimentais estão representados segundo a isoterma de equilíbrio linearizada mostrada na Figura 27.

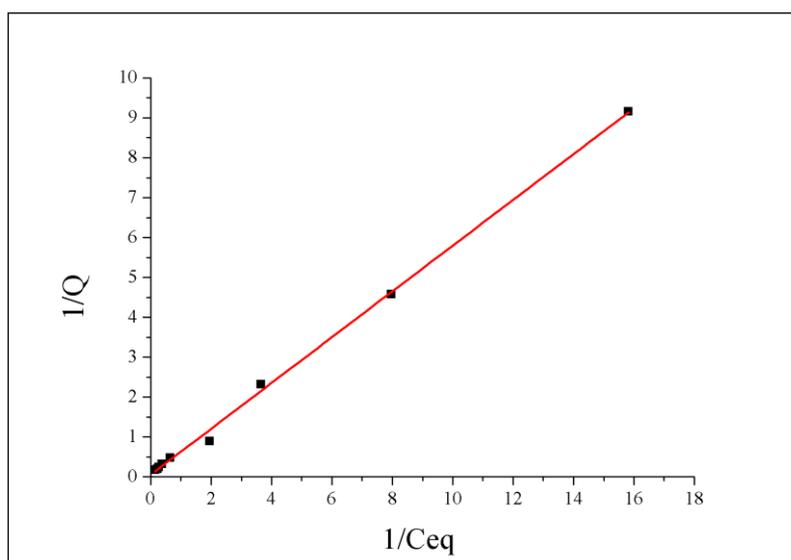


Figura 27 – Linearização da curva de equilíbrio do tolueno monocomponente para uma C_i de 20,0 mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C.

Os resultados da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio adsortivo (K_A) foram determinados ajustando os dados obtidos experimentalmente à equação 11, $Q^{-1} = (Q^{SAT}K_A)^{-1}C_A^{-1} + (Q^{SAT})^{-1}$. Os valores estão expressos na Tabela 17.

Tabela 17 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio.

Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	Coefficiente de Regressão Linear (R^2)	Capacidade Máxima Adsorvida ($Q_A^{SAT})(mg.g^{-1})$	Constante De Equilíbrio ($K_A)(L.mg^{-1})$
0,0594	0,5736	0,9980	16,8350	0,1035

Ao introduzir os valores dos parâmetros empíricos, Q_A^{SAT} e K_A , na equação 17, a quantidade Q adsorvida de benzeno pode ser expressa em função da concentração inicial de benzeno pela equação 58.

$$Q_A = \frac{1}{0,5736\left(\frac{1}{C_A}\right) + 0,0594} \quad \text{Equação (58)}$$

Do mesmo modo que foi realizado na etapa anterior, foi feito a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado mostrou que o modelo de Langmuir pode ser perfeitamente aplicado como representativo, conforme mostra a Figura 28 e a Tabela 18.

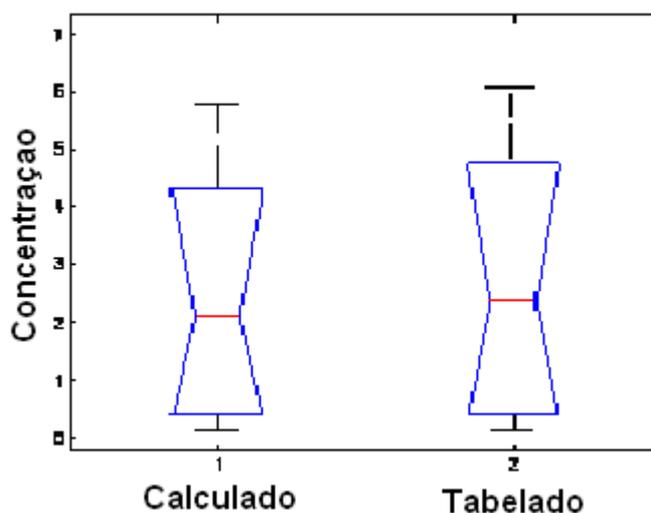


Figura 28 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais do composto tolueno monocomponente

Tabela 18 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
0,06	5,32	0,40	7,82

Ao avaliar os parâmetros obtidos nas Tabelas 13 e 17, onde estão expressos os valores da capacidade máxima adsorptiva dos compostos benzeno e tolueno, pode-se observar que o tolueno possui maior capacidade adsorptiva, em torno de 16,84 mg/g de argila, do que o benzeno que apresentou capacidade adsorptiva máxima de 14,48 mg/g de argila. Isto mostra que a adsorção do tolueno é mais forte do que a do benzeno, possivelmente devido a sua estrutura química, que possui o grupo OH o qual favorece a interação com os sítios ácidos da argila.

Analisando ainda as Tabelas 13 e 17 é possível perceber que o benzeno e o tolueno apresentam constantes de equilíbrio (K_A) muito próximas, 0,12 e 0,10 L/mg, respectivamente. Este resultado confirma a ocorrência de sítios iguais da argila para os dois componentes.

4.3.1.2 Isoterma de Adsorção Multicomponente

Para a realização dos experimentos das isotermas de adsorção multicomponentes, foram utilizadas soluções da mistura de benzeno e tolueno, com composição de 50% de cada componente. Os ensaios foram realizados a temperatura de 25°C e 350rpm. Nas Figuras 29 e 31 estão representadas as isotermas de adsorção para o cada composto da mistura separadamente.

Para o composto benzeno na mistura, os valores das concentrações iniciais (C_0) e das concentrações na fase sólida (Q_{eq}), obtidos experimentalmente e a partir da Equação 33, bem como a função de equilíbrio do benzeno ($F_b = K_b C_b / [1 + K_B C_B + K_T C_T]^{-1}$), estão apresentados na Tabela 19. A linearização dos resultados experimentais está representada segundo a isoterma de equilíbrio mostrada graficamente Figura 36.

Tabela 19 - Valores das concentrações na fase líquida, das concentrações na fase sólida do modelo e das concentrações na fase sólida do benzeno na mistura.

Concentração Inicial C_0 (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eqq} (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Qb_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Função de relação do benzeno
0,25	0,029	0,055	0,052	0,004
0,5	0,061	0,110	0,109	0,007
1,0	0,115	0,221	0,201	0,013
2,5	0,334	0,541	0,558	0,038
5,0	0,739	1,065	1,137	0,079
7,5	1,228	1,568	1,732	0,119
10,0	1,460	2,135	1,942	0,134
12,5	2,057	2,611	2,501	0,173
15,0	2,767	3,058	3,066	0,212
30,0	9,496	5,425	5,430	0,385

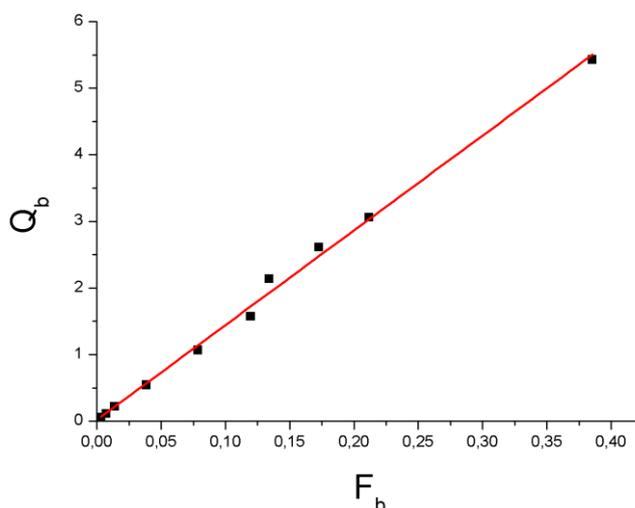


Figura 29 – Linearização da curva de equilíbrio do benzeno na mistura para uma C_i de 10,0mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C..

A partir deste gráfico e usando a equação de linearização (Equação 46), pode-se facilmente extrair o coeficiente angular da curva, que representa a capacidade máxima adsortiva. A análise do gráfico apresento um coeficiente angular de 14,22 (capacidade máxima adsortiva).

Foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, para avaliar o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. A partir da análise dos resultados pode-se concluir que o modelo pode ser aplicado, pois os valores de F calculados e χ^2 calculados são menores que o tabelado, indicando a representatividade

do modelo para prever os valores das concentrações na fase sólida, conforme mostra a Figura 30 e a Tabela 20.

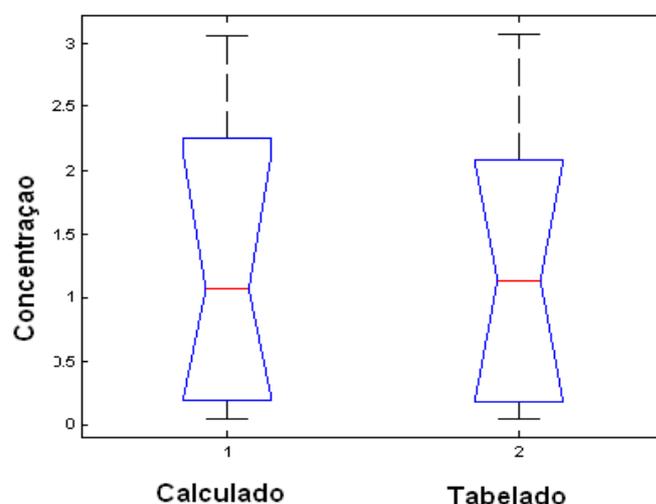


Figura 30 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais do benzeno na mistura

Tabela 20 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
0	5,32	0,05	7,82

Para a realização dos experimentos das isotermas de adsorção do tolueno na mistura foram utilizadas soluções com os valores das concentrações iniciais (C_0) conhecidas e os valores das concentrações na fase sólida (Q_{eq}), experimental e do modelo, bem como o erro relativo estão relacionados na Tabela 21. Os resultados experimentais estão representados segundo a isoterma de Langmuir multicomponente, utilizando-se os parâmetros da isoterma monocomponente através do uso da equação 19.

Tabela 21 - Valores das concentrações do tolueno na fase líquida, das concentrações na fase sólida do modelo e das concentrações na fase sólida do experimento.

Concentração Inicial C_0 (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg/L)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Função de relação do tolueno
0,25	0,033	0,0543	0,056	0,003
0,5	0,066	0,108	0,113	0,007
1	0,141	0,215	0,237	0,0142
2,5	0,348	0,538	0,551	0,033
5	0,737	1,066	1,069	0,065
7,5	1,18	1,58	1,571	0,096
10	1,643	2,089	2,009	0,126
12,5	2,154	2,587	2,44	0,151
15	2,688	3,078	2,838	0,172
30	8,502	5,375	5,659	0,288

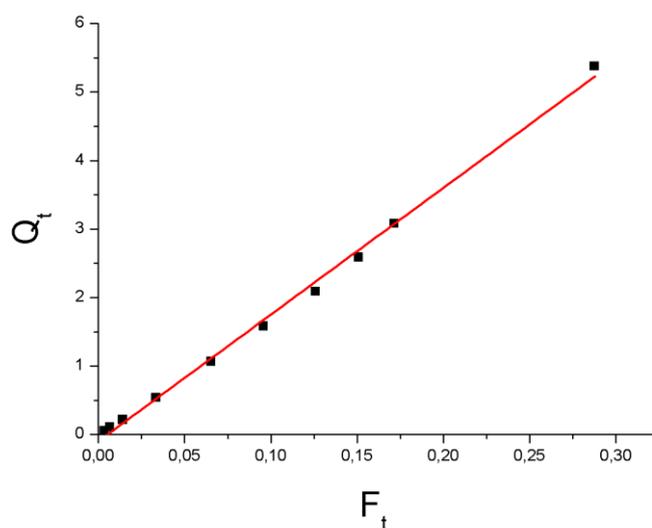


Figura 31 – Linearização da curva de equilíbrio do tolueno na mistura para uma C_i de 10,0mg/L, 0,2g de argila e temperatura de 25°C..

Foi realizada a análise gráfica e com facilidade pode-se extrair o coeficiente angular desta curva, que representa a capacidade máxima adsortiva. A análise do gráfico apresenta um coeficiente angular de 18,50.

A partir da análise das curvas de comparação de equilíbrio, pode-se verificar que o benzeno influenciou positivamente na adsorção do tolueno, aumentando sua adsorção. Mas a capacidade adsortiva do benzeno na mistura foi reduzida, em relação ao benzeno

puro. Assim pode-se afirmar que há uma competição entre os adsorvatos pelo sítio ativo da argila organofílica.

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, aos dados experimentais são representativos e podem ser aplicados pelas mesmas razões descritas anteriormente. Os resultados estão mostrados na Figura 37 e a Tabela 22.

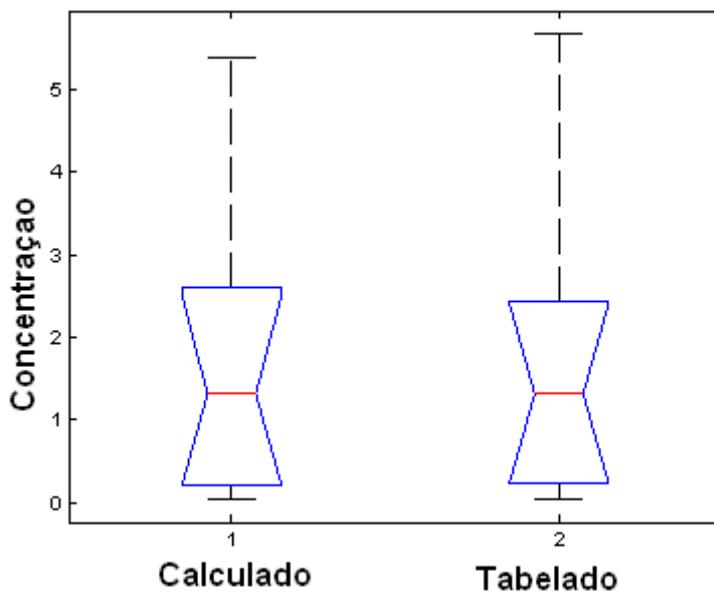


Figura 32 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais do tolueno na mistura

Tabela 22 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes tipos de argila

Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
0	5,32	0,05	7,82

4.4. ESTUDOS CINÉTICOS

4.4.1 Cinética de Adsorção

Os testes cinéticos em batelada são realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, conhecido como equilíbrio de adsorção. Os resultados cinéticos serão apresentados em curvas de concentração do composto benzeno, tolueno e da mistura entre os dois na fase sólida. Para o estudo cinético de adsorção do composto benzeno monocomponente, o tempo de duração para a concentração utilizada foi de 5 horas. Estes ensaios foram realizados com concentração inicial de 20 mg/L e massa de 0,2g de argila, como indicado no planejamento fatorial, a uma temperatura de 25°C e com rotação de 350 rpm.

4.4.2 Cinética de Adsorção para Sistema Monocomponente

A Figura 33 apresenta a evolução cinética de adsorção do benzeno, para sistema monocomponente. A temperatura foi mantida constante em 25°C e o pH inicial na adsorção de 7,2. Pode-se constatar que a para os pontos acima de 200 minutos o sistema demonstra estar em equilíbrio. Junto com os dados experimentais é apresentada nesta mesma figura a curva do modelo experimental para o benzeno monocomponente.

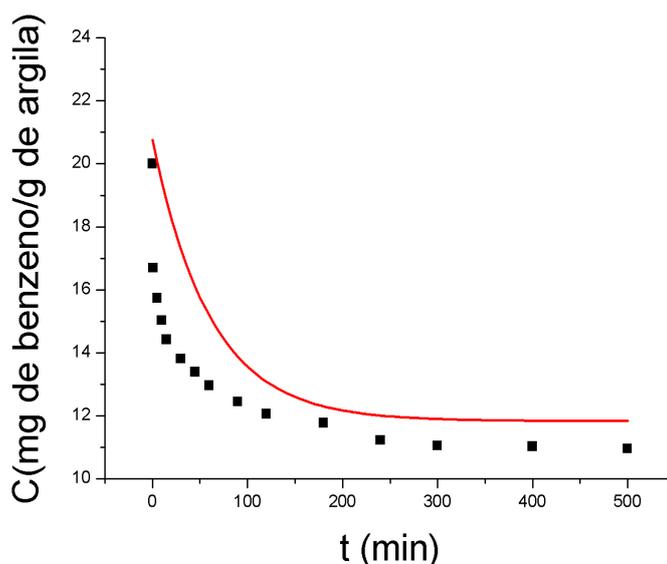


Figura 33 – Curva do modelo de Langmuir (—) e pontos experimentais (■) da evolução cinética do benzeno monocomponente.

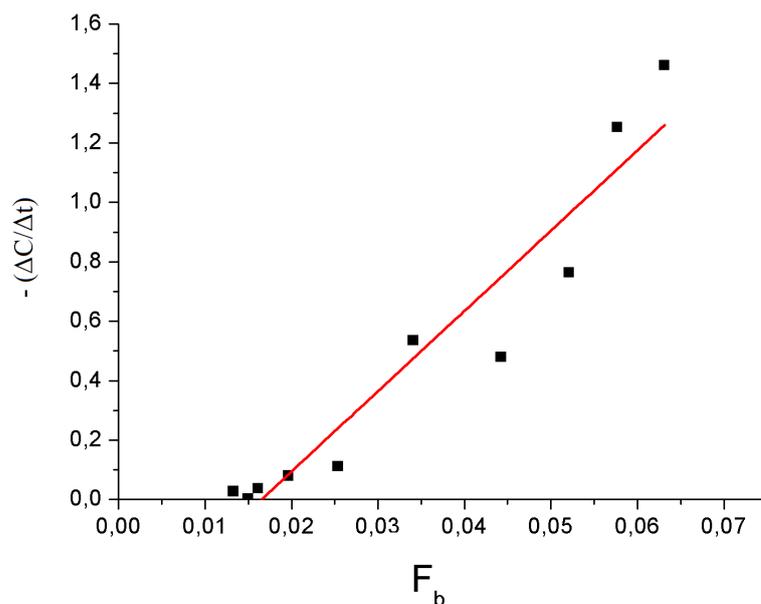


Figura 34 – Linearização do modelo de Langmuir e pontos experimentais (■) da evolução cinética do benzeno monocomponente.

A partir da linearização desta curva (Figura 34) são obtidos os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Avaliação cinética do modelo de Langmuir para o benzeno

Coefficiente de Regressão Linear (R^2)	K^* (L/min.g _b)	Q^{sat} (mg/g)	K (L/min.g _{ar})
0,908	27,014	14,48	0,391

Os dados do composto tolueno também foram estudados e a Figura 35 apresenta o comportamento da cinética de adsorção obtida para o composto tolueno em pH inicial de 7,2 e temperatura de 25°C e na concentração de 20mg/L.

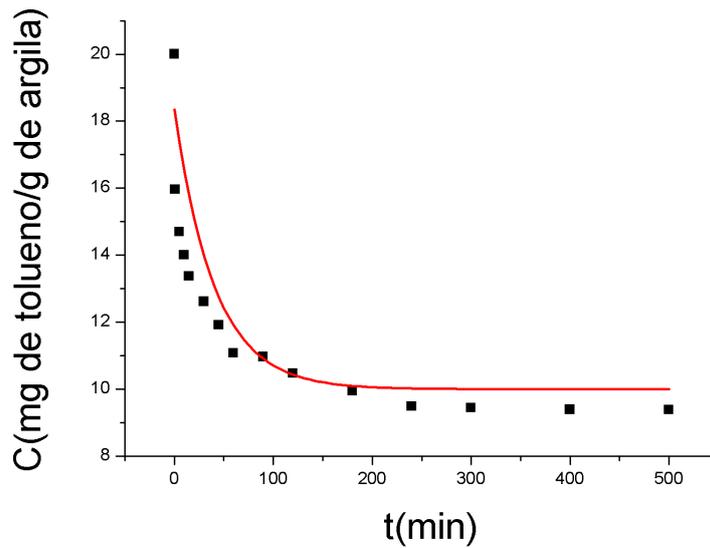


Figura 35 – Curva do modelo de Langmuir (—) e pontos experimentais (■) da evolução cinética do tolueno monocomponente.

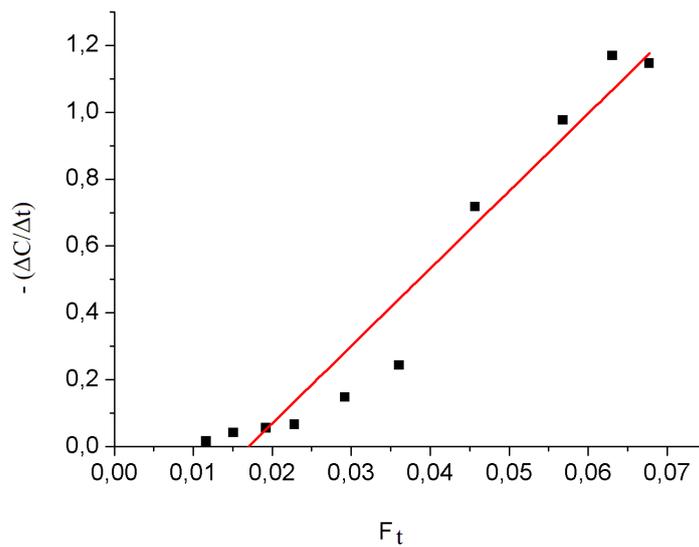


Figura 36 – Linearização do modelo de Langmuir e pontos experimentais (■) da evolução cinética do tolueno monocomponente.

A Tabela 24 apresenta os dados cinéticos da adsorção monocomponente para o tolueno, obtidos a partir da linearização da curva cinética do modelo de Langmuir (Figura 36).

Tabela 24 – Avaliação cinética do modelo de Langmuir para o tolueno.

Coeficiente de Regressão Linear (R^2)	K^* (L/min.g _b)	Q_{eq} (mg/g)	K (L/min.g _{ar})
0,944	23,164	16,84	0,390

4.4.5 Cinética de Adsorção em Sistema Multicomponente

Uma série de experimentos foi realizada para análise da competitividade por sítio ativo de adsorção. Foram analisadas a cinética do composto puro e do composto na mistura binária. A concentração inicial de 20,0 mg/L para o componente puro e uma mistura com 10mg/L de cada composto. Os resultados para os compostos puros, que forneceram dados para a obtenção de um modelo bicomponente, foram vistos anteriormente (seção 4.4.4).Os experimentos foram realizados com pH inicial de 7,2 e foi usado 0,2g de argila organofílica e os resultados estão representados na Figura 36.

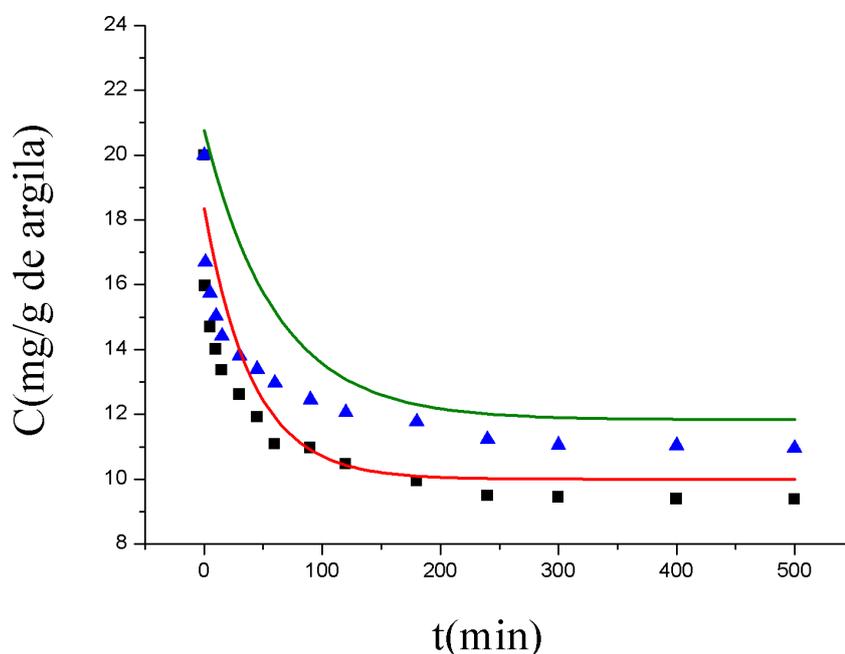


Figura 37 - Curva de Langmuir para cinética bicomponentes com os valores experimentais (▲) e teóricos (—) para o benzeno e experimentais (■) e teóricos para o tolueno (—).

Comparando o resultado da Figura 37, na qual é apresentado os resultados cinéticos da mistura bicomponentes, pode-se verificar que o tolueno é mais competitivo

pelo sítio ativo de adsorção. Pode-se concluir que o tolueno apresentou maior afinidade com os sítios da argila organofílica. A afinidade maior do tolueno pode ser explicada a partir da sua polaridade. De acordo com Luz, 2009 este fato pode ser comprovado através do princípio de separação de solutos em uma coluna cromatográfica apolar, na qual se passou os compostos benzeno e tolueno, sendo que o composto mais apolar (tolueno) fica retido por mais tempo na coluna. A adsorção favorável do tolueno, em relação ao benzeno, é corretamente explicada com a diminuição da solubilidade e aumento da massa molecular.

Outro fato que justifica esta "preferência" pelo tolueno é o radical hidroxila do tolueno irá favorecer a adsorção do mesmo nos sítios ativos do adsorvente.

Ao se analisar as capacidades de adsorção monocomponente, foi constatado que a capacidade de saturação máxima do tolueno é maior que a do benzeno (16,84 e 14,48 mg/g) respectivamente. Além disso, a constante cinética de velocidade de adsorção (K) do tolueno na mistura está, aproximadamente, 10% acima da constante do benzeno.

Por outro lado, nos ensaios monocomponente os valores de K eram iguais (sem diferença estatisticamente significativa). Este fato é devido à semelhança estrutural e de tamanhos moleculares destes dois compostos.

Ressalta-se ainda que a redução significativa nestas velocidades quando se passa de uma solução monocomponente para uma mistura bicomponente é devido à competição pelos sítios. Onde o tolueno se verificou que o tolueno apresentou uma afinidade maior com a argila organofílica A redução constatada foi de um fator de 1/50 nesta velocidade.

Os dados experimentais da mistura bicomponentes foram ajustados ao modelo de Langmuir multicomponente que se mostrou representativo.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foi produzido um adsorvente a partir de tratamentos químicos de argilas esmectíticas regionais para a remoção de benzeno e tolueno, como uma tecnologia de pós-tratamento de efluentes das indústrias de petróleo. O procedimento de produção do material adsorvente e a aplicação deste no processo de remoção de benzeno e tolueno de soluções aquosas é a base para as conclusões apresentadas a seguir.

- As argilas Lagoa de Dentro e São Jorge oriundas da região do Araripe pernambucano, apresentaram baixa capacidade de troca catiônica e após o tratamento com carbonato de cálcio não alterou suas viscosidades plásticas. Por esta razão, estas argilas foram consideradas inviáveis para o tratamento que modificaria suas características para organofílicas.
- A análise da capacidade de troca catiônica mostrou que as argilas da região do Araripe-PE, não realizaram troca por sódio, devido a rigidez da camada de água adsorvida pelos cátions cálcio, presentes em elevado teor na região intercamadas dessas esmectíticas;
- A argila Chocolate extraída do município da Boa Vista PB demonstrou uma capacidade de troca catiônica alta e apresentou uma viscosidade plástica satisfatória em relação à norma, por isso, foi escolhida como matriz para o tratamento com sal quaternário de amônia para a síntese da argila organofílica.
- A partir das análises das viscosidades plásticas das argilas Chocolate tratadas com o carbonato de sódio, pode-se indicar seu uso como fluido de perfuração de poços de petróleo a base água, porque depois do tratamento se verificou características tixotrópicas;
- As argilas Chocolate sódicas tratadas com sal quaternário de amônio, proveniente do experimento II, revelou uma viscosidade aparente alta e mantiveram suas características tixotrópicas. Entretanto se mostraram bons materiais organofílicos, assim capaz de ser usada como fluido de perfuração a base óleo;
- A argila organofílica originário do experimento III demonstrou como um bom adsorvente para remoção de benzeno e tolueno, comparada com as argilas organofílicas provenientes dos experimentos I e II;

- Pode-se verificar que o pH não influenciou na adsorção do benzeno e do tolueno. Isto ocorre porque os dois componentes não são ionizáveis.

Dando continuidade aos experimentos, foi realizado estudo do processo de adsorção dos compostos e de misturas bicomponentes em solução aquosa. Foram realizadas utilizando como adsorvente a argila organofílica em sistema batelada, estando listadas as seguintes conclusões.

- Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir utilizados para o sistema monocomponente se ajustaram aos resultados experimentais e, portanto, descrevem bem o equilíbrio do sistema estudado.
- Nos modelos cinéticos observa-se que nos primeiros minutos foi muito rápida. Mas o equilíbrio foi estabelecido após 3 h;
- Na adsorção multicomponente foi verificado que a presença do tolueno na solução de benzeno reduziu a capacidade máxima adsorptiva, o que evidencia a competitividade entre os compostos por sítios ativos iguais.

Como sugestão de desenvolvimento nesta linha de pesquisa, seria adequado usar argila organofílica em processos contínuos e com misturas de vários componentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

BORBA, C.E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves, *Biochemical Engineering Journal*, p.184-191, 2006.

BODOCSI, A., HUFF, W., BOWERS, M. T., GITIPOUR, S. The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes. *Spill Science & Technology Bulletin*, vol. 4, p.155-164, 1997.

BOX, G. E. P.; HANTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*, Nova York: Wiley, 1978.

CARASTAN, D.J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos, p. 117. Tese de Doutorado, USP, Escola Politécnica, 2007.

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

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

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

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

GUELLI U. SOUZA, S.M.A., BORGES DA SILVA, E.A., ULSON DE SOUZA, A.A. “*Modelagem da Transferência de Massa em Processos Adsorptivos*”, Capítulo 2 do Livro: Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales, Editor Francisco Rodriguez Reinoso, Editora CEE Limencop, S. L., Madrid – Espanha, pp.15-35, Edición- Mayo de 2004, Depósito Legal: A-478-2004 (ISBN: 84-96023-20-6).

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

LENGA,R.E. The Sigma Library of Chemical Satety Data. 2º edição, volume um, p. 349 e 3363, 1988.

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

MENABUE, L.; MALAVASI, G.; LUSVARDI, G.; CASTELLINI, E. Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 292, p. 322-329, 2005.

MARIANO, J.B. Impactos Ambientais do Refino do Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

NEUMANN, M. G., GESSNER, F. CIONE, ANA, P.P. SARTORI, R., SCHMITT, C.

Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 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.

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

PEREIRA, A. S. Reologia de tixotrópicas de base argilosa (Iaponite) *Rev. Eletrônica de Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto*, 10-05, 2009.

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

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.

RIBEIRO, R. Recuperação da qualidade de água contaminada por gasolina usando reatores anaeróbicos de leito fixo. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos; Universidade de São Pulo, São Carlos, SP Brasil, 2005. 150 P

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

RUTHVEN, D.M. *“Principles of Adsorption and Adsorption Process”*, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

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

SCHEER, A.P. “*Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas*”. Tese de Doutorado, Campinas, 2002.

CHEN, J.P., WU, S., CHONG, K-H. Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid Enhancement of Copper Adsorption, *Carbon*, v.41, p. 1979-1986, 2003.

VIEIRA, A. L., HANNA, R. A., VIERIA COELHO, A. C., VALENZUELA DIAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P. Franca's smectites as organophilic clays. *Applied Mineralogy*, v. 85, p.423425, 2004.

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.

SANTOS, H. *et al.* Estudo de argilas esmectíticas de Campina Grande. II, Morfologia de esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lajes e Juá. *Cerâmica*, v. 27, n. 134, p. 81-88, 1989

<http://webbook.nist.gov/chemistry/> acessado em janeiro de 2010.

http://www.cepetro.unicamp.br/petroleoindex_petroleo acessado em maio de 2009.

APÊNDICE A

Cálculo da Concentração na Fase Sólida (Q_A):

O cálculo de Q_A é feito de acordo com a Equação 17, podendo o mesmo ser realizado para qualquer tempo. Utilizando o nono ponto de equilíbrio, descrito pela Tabela 12 (adsorção de benzeno utilizando-se argila organofílica proveniente do experimento III), tem-se:

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

$$Q_A = (20,000 - 4,955) * 0,05 / 0,2 = 6,261 \text{ mg/g}$$

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

APÊNDICE B

Cálculo da Capacidade Máxima Adsorviva e Constante de Equilíbrio:

De acordo com a Equação 17, que representa a Isoterma de Langmuir e Freundlich na sua forma linearizada, os valores da capacidade máxima adsorviva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio (K_A), podem ser determinados pelos coeficientes linear e angular da reta de equilíbrio formada.

Utilizando-se o Microsoft Excel, com os pontos da Tabela 12, determinaram-se os coeficientes linear e angular da reta formada, obtendo-se os resultados contidos na Tabela 13. O cálculo utilizado foi:

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

$$1/Q_A^{SAT} = 0,0691 \Rightarrow Q_A^{SAT} = 14,4718 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$1/K_A \cdot Q_A^{SAT} = 0,5562 \Rightarrow K_A = 0,1242 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$$

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

ANEXO I

Cálculo da Concentração de Sódio na Solução de Carbonato de Sódio:

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

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

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

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

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

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

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

ANEXO II

Cálculo da Concentração de Sal Quaternário de Amônio:

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

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

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

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

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

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

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

(Argila sódica) W ----- 32g de argila

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

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

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

(Argila sódica) A ----- 32g de argila

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

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

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