



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

FABÍOLA VIGNOLA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS PARA
A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES
PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**

Florianópolis /SC
Fevereiro de 2011

FABIÓLA VIGNOLA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS PARA
A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES
PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis/SC
Fevereiro de 2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

V686a Vignola, Fabiola

Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos [dissertação] / Fabiola Vignola ; orientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2011.

141 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Água - Purificação. 3. Indústria petroquímica. 4. Absorção química. I. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Título.

CDU 66.0

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS PARA
A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES
PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**

FABÍOLA VIGNOLA

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis, fevereiro de 2011.

Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli
Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson
de Souza
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

*Ao amor da minha vida e
companheiro de todas as horas, meu
noivo Jonathan, que sempre me
apoiou nas minhas escolhas e
decisões, sem o qual a vida não teria
sentido e eu não teria chego até
aqui...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me acompanhou em todos os momentos difíceis, e me deu força para não desistir;

A minha orientadora, Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, pelos conhecimentos transmitidos, pela confiança e credibilidade empregada, e pela oportunidade de realizar este trabalho;

A minha mãe, Nilza, a minha irmã, Franciane, ao meu cunhado, Alex, ao meu sobrinho, Bruno, pelo amor, ajuda, apoio e incentivo nos momentos difíceis;

Ao meu noivo, Jonathan, pela compreensão, paciência, incentivo, ajuda, carinho e amor;

Aos amigos do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial a Ana Paula, Andressa e Renato;

À Josiane M. Muneron de Mello e Heloisa de Lima Brandão, por estarem sempre prontas e dispostas em me ajudar com seus conhecimentos e valiosas sugestões;

Ao Geerleson e Amanda, pela amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Professor Ângelo do Departamento de Química da UFSC, pela ajuda e conhecimento transmitido com a utilização do HPLC;

Aos grandes amigos do Laboratório de Espectrometria Atômica e Massa do Departamento de Química da UFSC, em especial à Tatiane e Daniel, que de alguma forma contribuíram para este dia;

Aos grandes amigos Marcelo e Ingrid, pela amizade, carinho e pelas alegrias divididas;

A grande amiga e companheira Solange, pela troca de ideias, disposição e pelo apoio;

A minha grande amiga e companheira Flávia, que sempre me apoiou e pelas alegrias divididas;

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o mestrado, em especial ao secretário Edevilson, pela paciência e simpatia mostrada em todas as ocasiões;

Ao Departamento de Segurança da UFSC, por cumprir com sua missão de promover e manter a segurança dos usuários;

Às empresas Carbomafra, PelegriniCarbon, Purolite e Southern Clay Products, pelas amostras concedidas e pelo incentivo à pesquisa;

Ao CNPq por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;

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

*Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo.
Por isso, aprendemos sempre.
Paulo Freire*

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a remoção dos compostos BTX através do processo de adsorção, utilizando-se como adsorvente carvão ativado, resina polimérica e argila modificada. Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram obtidos experimentalmente em reatores batelada para os compostos BTX monocomponentes utilizando todos os adsorventes e para multicomponentes utilizando a argila modificada. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para todos os adsorventes estudados, apresentando bons coeficientes de correlação linear. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram utilizados para ajustar os dados experimentais e estes apresentaram boa correlação, sendo o modelo de Langmuir-Freundlich o que melhor descreveu o equilíbrio, pois apresentou a melhor média do R^2 . De acordo com os dados experimentais todos os adsorventes utilizados apresentaram uma remoção superior a 83% para todos os compostos BTX, exceto para o benzeno sobre a argila modificada. Sendo assim, todos os adsorventes podem ser empregados para a remoção dos compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.

Palavras-chave: Remoção; Efluentes; Petroquímica; BTX; Adsorventes.

ABSTRACT

In this study the removal of BTX compounds through an adsorption process was investigated using activated carbon, a polymeric resin and modified clay as adsorbents. The kinetic parameters and thermodynamic equilibrium data for the BTX compounds were obtained experimentally in batch reactors using all of the adsorbents in the monocomponent study and using modified clay in the multicomponent study. The pseudo-second-order kinetic model best represented the experimental kinetic data for all adsorbents studied, presenting good linear correlation coefficients. The Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models were used to fit the experimental data and they showed good correlations, the Langmuir-Freundlich being the one which best described the equilibrium since it provided the best mean R^2 value. According to the experimental data all of the adsorbents used showed a removal efficiency of over 83% for all of the BTX compounds, except for benzene adsorption onto the modified clay. Thus, all of the adsorbents can be employed for the removal of BTX compounds present in petrochemical effluents.

keyword: Removal; Effluents; Petrochemical; BTX; Adsorbents.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938)..... | 40 |
| Figura 2 - Poliedro tridimensional de uma estrutura idealizada de um argilomineral 2:1. Esferas azuis grandes representam hidroxilas; esferas pretas grandes são oxigênios; esferas pequenas são cátions nas cavidades tetraédricas; esferas vermelhas grandes são cátions nas cavidades octaédricas... 51 | |
| Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila..... | 54 |
| Figura 4 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X ⁻ = halogênio | 54 |
| Figura 5 - Curva de Breakthrough em coluna de leito fixo..... | 56 |
| Figura 6 - Aparato experimental utilizado para o estudo da adsorção dos compostos BTX..... | 68 |
| Figura 7 - Espectro da amostra de carvão ativado A obtido por EDAX. | 72 |
| Figura 8 - Espectro da amostra de carvão ativado B obtido por EDAX. | 73 |
| Figura 9 - Espectro da amostra de Resina obtido por EDAX..... | 73 |
| Figura 10 - Espectro da amostra da argila modificada obtido por EDAX. | 73 |
| Figura 11 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K para o carvão ativado A. | 75 |
| Figura 12 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K para o carvão ativado B. | 75 |
| Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K para a argila modificada..... | 75 |
| Figura 14 - Micrografias do carvão ativado A. | 77 |
| Figura 15 - Micrografias do carvão ativado B. | 78 |
| Figura 16 - Micrografias da Resina..... | 79 |
| Figura 17 - Micrografias da argila modificada..... | 80 |
| Figura 18 - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com o carvão ativado A (T = 26°C ± 2 , pH inicial 6,65, 120 rpm e m = 1 g). | 82 |
| Figura 19 - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com o carvão ativado B (T = 26°C ± 2, pH inicial 7,17, 120 rpm e m = 2 g). | 84 |

- Figura 20** - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 2$ g)..... 85
- Figura 21** - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... 87
- Figura 22** - Ajuste das cinéticas de adsorção nas concentrações de 60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L, (a) pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado A, (b) pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado A, (c) pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado B e (d) pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado B. 89
- Figura 23** - Ajuste das cinéticas de adsorção nas concentrações de 60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L, (a) pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com a resina, (b) pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com a resina, (c) pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com a argila modificada e (d) pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com a argila modificada. 90
- Figura 24** - Ajuste da cinética de difusão intrapartícula para o composto o-xileno com a resina na concentração de 150 mg/L ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 2$ g)..... 93
- Figura 25** - Ajuste da cinética de difusão intrapartícula para o composto benzeno com o carvão ativado A na concentração de 60 mg/L ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g). 93
- Figura 26** - Ajuste da cinética de difusão intrapartícula para o composto benzeno com a argila modificada na concentração de 60 mg/L ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g). 93
- Figura 27** - Cinética de adsorção da mistura tricomponte dos compostos (■) benzeno, (●) tolueno e (▲) o-xileno sobre a argila modificada avaliando as diferentes concentrações (a) 60 mg/L e (b) 150 mg/L de cada composto. 95
- Figura 28** - Comparação entre as cinéticas de adsorção monocomponte e tricomponte sobre a argila

| | | |
|------------------|---|-----|
| | modificada na concentração de 60 mg/L, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura com tolueno e o-xileno, (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura com benzeno e o-xileno e (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura com benzeno e tolueno..... | 96 |
| Figura 29 | - Comparação entre as cinéticas de adsorção monocomponente e tricomponente sobre a argila modificada na concentração de 150 mg/L, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura com tolueno e o-xileno, (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura com benzeno e o-xileno e (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura com benzeno e tolueno..... | 96 |
| Figura 30 | - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g)..... | 97 |
| Figura 31 | - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g)..... | 98 |
| Figura 32 | - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g)..... | 98 |
| Figura 33 | - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre o carvão ativado B ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 1$ g)..... | 100 |
| Figura 34 | - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre o carvão ativado B ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 1$ g)..... | 100 |
| Figura 35 | - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre o carvão ativado B ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 1$ g)..... | 101 |
| Figura 36 | - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 1$ g). | 102 |
| Figura 37 | - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 1$ g). | 103 |
| Figura 38 | - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 1$ g). | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 39 - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... | 105 |
| Figura 40 - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... | 105 |
| Figura 41 - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... | 105 |
| Figura 42 - Isoterma de adsorção obtida para o benzeno na mistura tricomponente de BTX sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... | 107 |
| Figura 43 - Isoterma de adsorção obtida para o tolueno na mistura tricomponente de BTX sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... | 107 |
| Figura 44 - Isoterma de adsorção obtida para o o-xileno na mistura tricomponente de BTX sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g)..... | 108 |
| Figura 45 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX sobre a argila modificada, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura tolueno e o-xileno; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e o-xileno e; (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e tolueno. | 109 |
| Figura 46 - Cinética de dessorção para o composto benzeno adsorvido na resina ($C_i = 140,2$ mg/L, $T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $M = 2$ g)..... | 112 |
| Figura 47 - Cinética de dessorção para o composto tolueno adsorvido na resina ($C_i = 141,4$ mg/L, $T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $M = 2$ g)..... | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos para a mobilidade de hidrocarbonetos..... | 28 |
| Tabela 2 - Derivados do petróleo e seus usos..... | 30 |
| Tabela 3 - Padrões de lançamento dos compostos BTEX em corpos d'água..... | 34 |
| Tabela 4 - Fator de Separação e tipo de isoterma..... | 42 |
| Tabela 5 - Estrutura e massa molar dos compostos BTX..... | 62 |
| Tabela 6 - Propriedades dos carvões ativados utilizados na adsorção dos compostos BTX..... | 63 |
| Tabela 7 - Características da Resina..... | 64 |
| Tabela 8 - Composição química dos adsorventes utilizados na adsorção dos compostos BTX..... | 72 |
| Tabela 9 - Determinação dos grupos superficiais dos carvões ativados e da argila através do método de Boehm..... | 74 |
| Tabela 10 - Características texturais dos adsorventes utilizados na adsorção dos compostos BTX..... | 76 |
| Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o composto benzeno..... | 91 |
| Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o composto tolueno..... | 91 |
| Tabela 13 - Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o composto o-xileno..... | 92 |
| Tabela 14 - Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para os compostos BTX..... | 94 |
| Tabela 15 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando o carvão ativado A..... | 99 |
| Tabela 16 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando o carvão ativado B..... | 102 |
| Tabela 17 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando a resina..... | 104 |
| Tabela 18 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando a argila modificada..... | 106 |
| Tabela 19 - Percentuais de remoção dos compostos BTX para os quatro adsorventes estudados..... | 110 |
| Tabela 20 - Percentuais de remoção e recuperação dos compostos benzeno e tolueno utilizando-se o adsorvente resina..... | 113 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| BTX | Benzeno, tolueno e o-xileno |
| C_i | Concentração da espécie química “ <i>i</i> ” no banho (mg/L) |
| C_e | Concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L) |
| C_0 | Concentração inicial da solução (g/L) |
| C_{ref} | Qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida (mg/L) |
| h_2 | Velocidade de adsorção inicial (mg/ g h) |
| k_F | Constante de Freundlich (adim.) |
| k_{LF} | Constante de Langmuir-Freundlich (adim.) |
| k_{in} | Velocidade de adsorção intrapartícula (mg/g h ^(1/2)) |
| K_L | Constante de equilíbrio de Langmuir (L/g) |
| k_1 | Constante da velocidade de adsorção Pseudo 1ª ordem (L/h) |
| k_2 | Constante da velocidade de adsorção Pseudo 2ª ordem (g/mg h) |
| m_{LF} | Constante do modelo Langmuir-Freundlich (adim.) |
| M | Massa de adsorvente presente em cada sistema (g) |
| n_F | Constante de Freundlich (adim.) |
| q_e | Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g) |
| $q_{máx}$ | Quantidade máxima de cobertura da monocamada (mg/g) |
| q_{mLF} | Capacidade máxima de adsorção de Langmuir-Freundlich (mg/g) |
| q_t | Concentração da espécie química adsorvida no tempo <i>t</i> - (mg/g) |
| q_1 | Quantidade adsorvida de BTX no equilíbrio para cinética de Pseudo 1º ordem (mg/g) |
| q_2 | Quantidade adsorvida de BTX no equilíbrio para cinética de Pseudo 2º ordem (mg/g) |
| R_L | Parâmetro de equilíbrio de Langmuir (adim.) |
| t | Tempo de adsorção (h) |
| V_L | Volume da solução inicial (L) |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 23 |
| CAPÍTULO II - OBJETIVO..... | 25 |
| Objetivo Geral..... | 25 |
| Objetivos Específicos..... | 25 |
| CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 27 |
| 3.1 A Problemática..... | 27 |
| 3.2 A indústria do petróleo no brasil | 28 |
| 3.3 O processo de refino nas indústrias | 30 |
| 3.4 Efluentes líquidos na indústria petroquímica | 32 |
| 3.5 Toxicologia dos compostos btx..... | 33 |
| 3.6 Tecnologias para tratamento dos efluentes..... | 34 |
| 3.7 Adsorção | 35 |
| 3.8 Cinética de adsorção..... | 36 |
| 3.9 Isotermas de adsorção | 40 |
| 3.9.1 Isotermas de Adsorção para Sistemas Monocomponentes | 41 |
| 3.9.2 Isotermas de Adsorção para Misturas | 44 |
| 3.10 Adsorventes..... | 45 |
| 3.10.1 Carvão Ativado | 46 |
| 3.10.2 Resinas | 48 |
| 3.10.3 Argila..... | 50 |
| 3.11 Adsorção em coluna de leito fixo..... | 56 |
| 3.12 Estudo da adsorção para sistemas multicomponentes | 57 |
| CAPÍTULO IV - MATERIAL E MÉTODOS..... | 61 |
| 4.1 Material | 61 |
| 4.1.1 Adsorbatos e Solventes | 61 |
| 4.1.2 Adsorventes..... | 62 |
| 4.2 Métodos analíticos..... | 64 |
| 4.2.1 Caracterização dos Adsorventes..... | 64 |
| 4.2.2 Análises Cromatográficas | 65 |
| 4.3 Procedimento Experimental | 66 |
| 4.3.1 Preparação dos adsorventes..... | 66 |
| 4.3.2 Cinética de Adsorção | 67 |
| 4.3.3 Cinética de Dessorção e Ensaios de Reúso | 68 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 4.3.4 Isoterma de Adsorção..... | 68 |
|---------------------------------|----|

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 71

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS..... 71

| | |
|--|-----|
| 5.1 Caracterização dos Adsorventes | 71 |
| 5.1.1 Análises Físicas e Químicas..... | 71 |
| 5.1.2 Caracterização Textural | 74 |
| 5.1.3 Caracterização Morfológica..... | 77 |
| 5.2 Cinética de Adsorção | 81 |
| 5.2.1 Cinética de adsorção para Sistema Monocomponente | 81 |
| 5.2.2 Estudo cinético monocomponente | 88 |
| 5.2.3 Cinética de Adsorção para Sistema Tricomponente | 94 |
| 5.3 Isotermas de Adsorção..... | 97 |
| 5.3.1 Isoterma de Adsorção para o Carvão Ativado A..... | 97 |
| 5.3.2 Isoterma de Adsorção para o Carvão Ativado B..... | 100 |
| 5.3.3 Isoterma de Adsorção para a Resina..... | 102 |
| 5.3.4 Isoterma de Adsorção para a Argila Modificada | 104 |
| 5.3.5 Isotermas de Adsorção Tricomponente..... | 107 |
| 5.4 Cinética de Dessorção..... | 111 |
| 5.4.1 Cinética de Dessorção para a Resina e seu Reuso | 111 |

**CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA
TRABALHOS FUTUROS 115**

REFERÊNCIAS..... 119

APÊNDICES 131

**APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS
BTX 132**

**APÊNDICE B - CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS
BTX 134**

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e industrial, a preocupação com questões ambientais cresce a cada dia. As indústrias petroquímicas, em especial, contribuem de maneira significativa com a contaminação dos corpos d'água, pois são geradoras de grandes quantidades de efluentes líquidos, podendo comprometer a fauna, a flora e a saúde pública.

Os efluentes gerados nas indústrias petroquímicas apresentam um elevado potencial de toxicidade, por conter hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de difícil tratamento. Compostos como benzeno, tolueno e xileno, conhecidos por BTX, que estão presentes nos efluentes das indústrias petroquímicas, são extremamente tóxicos, depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações (MELLO *et al.*, 2010).

A portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos presentes em água potável: 5µg/L para o benzeno, 170µg/L para o tolueno e 300µg/L para os xilenos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Em função destes fatores, uma questão que atualmente está em debate em muitos países é o controle rigoroso de descarte de efluentes de todos os segmentos industriais, surgindo assim a necessidade de novas pesquisas que apresentem melhores desempenhos na remoção dos compostos BTX.

Em consequência disso, as indústrias petroquímicas estão investindo atualmente no desenvolvimento de novas e mais eficientes tecnologias que possuam menor impacto ambiental, porém que mantenha a eficiência e produtividade dos processos de produção e no tratamento de resíduos e efluentes (MUSTAFA, 1998).

Segundo Lin e Huang (1999), existem algumas tecnologias utilizadas no tratamento para remoção dos compostos BTX em efluentes aquosos, tais como: incineração, oxidação, processos biológicos e adsorção.

Cada um desses processos apresenta vantagens e desvantagens; entretanto, o método de adsorção oferece um meio mais eficaz de purificar o efluente deixando-o em um limite adequado para ser descartado ao meio ambiente (LIN e HUANG, 1999). Existem vários adsorventes utilizados no processo de adsorção, entre eles tem-se a sílica gel, alumina ativada, zeólitas, argilas, resinas macroreticulares e carvão ativado. O carvão ativo granular (CAG) tem sido o mais utilizado para a remoção de hidrocarbonetos solúveis de efluentes petroquímicos.

Com o intuito de desenvolver um método eficaz de custo reduzido, visto que, na literatura há deficiência de dados quanto ao processo de adsorção multicomponente dos compostos BTX em solução aquosa, neste trabalho é apresentada uma metodologia experimental para a determinação dos dados cinéticos e de equilíbrio mono e multicomponentes dos compostos BTX utilizando diferentes adsorventes.

CAPÍTULO II – OBJETIVO

OBJETIVO GERAL

Aplicar o processo de adsorção na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos, utilizando diferentes tipos de adsorventes. Procura-se, com isso, contribuir para uma melhor escolha do tipo de adsorvente, obtendo assim um processo mais efetivo e que atenda à legislação vigente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a remoção de BTX em diferentes adsorventes;
- Caracterizar os adsorventes utilizados através de análise de imagem (SEM), composição química e determinar a porosidade do material adsorvente;
- Obter as isotermas de adsorção dos compostos BTX;
- Obter cinéticas de adsorção dos compostos BTX;
- Realizar ensaios de dessorção;
- Estudar o processo de inibição na adsorção de cada composto individualmente, na presença de diferentes concentrações de compostos BTX.

No capítulo a seguir será apresentada uma revisão da literatura considerando aspectos relevantes a esta pesquisa.

CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A PROBLEMÁTICA

Com o crescente aumento da população e da atividade industrial, o tratamento e condicionamento da água potável, assim como a proteção do meio ambiente, têm se tornado algumas das principais preocupações da sociedade moderna (GOBATO e LANÇAS, 2001).

Nos efluentes das indústrias químicas e petroquímicas, encontram-se diversos compostos orgânicos tóxicos. Devido à elevada toxicidade para o homem e vida marinha, foram impostos estritos regulamentos para a concentração desses compostos em efluentes para garantir um descarte seguro e desta forma não representar riscos à saúde humana (LIN e HUANG, 1999).

A composição química e a natureza física do petróleo podem variar significativamente, desde sua localização geográfica, fonte da matéria-prima e história geológica. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de pequenas quantidades de compostos orgânicos, contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, assim como baixas concentrações de compostos organometálicos, principalmente de níquel e vanádio (PEDROZO *et al.*, 2002; FATORELLI, 2005; TAVARES, 2007; CONCAWE, 2001).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos exclusivamente de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono, dispostas em diversas configurações estruturais. Atualmente, podem ser identificados mais de 270 tipos distintos de hidrocarbonetos na composição dos diferentes derivados do petróleo (CONCAWE, 2001; PEDROZO *et al.*, 2002). De forma geral, encontram-se três principais grupos de hidrocarbonetos no petróleo: parafínicos, naftênicos e aromáticos (PEDROZO *et al.*, 2002).

Dentre os vários componentes do petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, gerados nas refinarias, apresentam maior potencial de contaminação e elevada toxicidade, constituindo assim um grande risco para a saúde e preservação do meio ambiente (LUZ, 2009).

Os BTX são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser maior (Tabela 1). Hidrocarbonetos aromáticos têm também maior mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente

pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água (Tabela 1). Um menor coeficiente de partição significa uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial *via* água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam uma toxicidade crônica mais significativa do que os hidrocarbonetos alifáticos (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos para a mobilidade de hidrocarbonetos.

| Composto | Solubilidade em água (mg/L) | Log K_{ow} |
|----------|-----------------------------|--------------|
| Benzeno | 1760 | 2,12 |
| Tolueno | 532 | 2,73 |
| Xileno | 163-185 | 2,95-3,26 |
| Nonano | 0,122 | 4,67 |
| Decano | 0,021 | 6,69 |
| Dodecano | 0,005 | 7,24 |

Kow: coeficiente de partição octanol-água

Os compostos BTX estão na lista da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA), como substâncias químicas prioritárias que precisam ser reduzidas para um nível muito baixo antes de qualquer descarte em águas residuárias. Portanto, o tratamento de efluentes contendo BTX tornou-se parte fundamental do tratamento de águas residuárias das indústrias químicas e petroquímicas (LIN e HUANG, 1999).

3.2 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL

A indústria nacional do petróleo teve início com a descoberta do primeiro poço de petróleo em Lobato, na Bahia, em 1939. Depois da criação da PETROBRÁS em 1953, desenvolveu-se uma importante estrutura de exploração, produção, refino e distribuição de petróleo e derivados.

Em 2009, as 16 refinarias nacionais, não incluindo a Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX), somaram uma capacidade de refino de 332,7 mil m³/dia. Destas refinarias, 12 pertenciam à Petrobras, sendo uma, a Refap (RS), em associação com a

Repsol-YPF, e responderam por 98,1% da capacidade total; as outras quatro eram privadas, Manguinhos (RJ), Riograndense (RS), Univen (SP) e Dax Oil (BA) (ANP, 2010).

A produção brasileira de petróleo cresceu 6,9% em 2009, atingindo 2 milhões de barris/dia. Com isso o Brasil alcançou a 14ª posição entre os maiores produtores mundiais de petróleo em 2009. As reservas totais de petróleo foram contabilizadas em 21,1 bilhões de barris no final do ano de 2009, o que reflete uma taxa de crescimento anual, nos últimos 10 anos, de 5,6%. As reservas provadas corresponderam a 12,9 bilhões de barris (volume 0,4% superior ao registrado em 2008) e o Brasil ocupou a 16ª posição no ranking mundial quanto às reservas provadas de petróleo neste mesmo ano. No ano de 2009, o Brasil consumiu 1,9 milhão barris/dia de petróleo, 2,3% do total mundial e 0,1% a mais do que o consumido em 2008, ocupando a 11ª posição entre os consumidores de petróleo (ANP, 2010).

Ponte entre a produção e a distribuição, o refino tem papel estratégico na sustentabilidade da autossuficiência brasileira em derivados. O refino do petróleo consiste em uma série de processos pelos quais passa o mineral bruto, para obtenção de uma grande diversidade de derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Os principais derivados do petróleo e seus usos são mostrados na Tabela 2 (NETO, 2009).

As refinarias diferem não apenas em complexidade tecnológica, mas também em relação às matérias-primas processadas e aos mercados aos quais atendem. As operações que são usadas em uma dada refinaria dependem das propriedades do petróleo que será refinado, assim como dos produtos desejados (MARIANO, 2001). Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia encontram-se os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene (MELLO, 2007).

Tabela 2 - Derivados do petróleo e seus usos.

| Derivado | Uso Principal |
|-------------------------------------|---|
| Combustível | |
| Gasolina | Combustível Automotivo |
| Óleo Diesel | Combustível Automotivo |
| Óleo Combustível | Industrial, Naval, Geração de eletricidade |
| Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) | Cocção |
| Querosene de Aviação | Combustível Aeronáutico |
| Querosene Iluminante | Iluminação |
| Insumo Petroquímico | |
| Parafina | Velas, Indústria Alimentícia |
| Nafta | Matéria-prima Petroquímica |
| Propeno | Matéria-prima para plásticos e tintas |
| Outros | |
| Óleos Lubrificantes | Lubrificação de Óleos e Motores |
| Asfalto | Pavimentação |

O principal objetivo dos processos de refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados do petróleo de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade, minimizando-se a geração de efluentes (LUZ, 2009).

3.3 O PROCESSO DE REFINO NAS INDÚSTRIAS

Nos primeiros anos de refino, o óleo cru era separado somente para a obtenção de querosene, utilizando alambiques de batelada. Com a chegada do automóvel e de outros motores a combustão, gasolinas aprimoradas, óleos combustíveis e lubrificantes tornaram-se necessários. Com isso, as refinarias foram aos poucos se modificando para suprir as necessidades, para assim efetuar o craqueamento das frações mais pesadas do óleo cru e produzir misturas mais leve destinadas à obtenção de gasolinas para automóveis e aviação (PEDROZO *et al.*, 2002; CONCAWE, 2001).

Antes da etapa de refino do óleo cru devem ser removidas impurezas, como areia e o sal. O teor de água também deve ser reduzido utilizando-se agentes desemulsificantes e floculantes. A retirada da água

é feita no próprio local de exploração e repetida em cada local de recepção ou armazenamento para quebrar a emulsão óleo-água formada durante o transporte (PEDROZO *et al.*, 2002).

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, sendo utilizado principalmente como óleo combustível. Para que seu potencial energético seja aproveitado ao máximo, deve ser submetido a uma série de processos, a fim de obter seus derivados (MARIANO, 2001).

O refino do petróleo compreende uma série de transformações físicas e químicas interligadas entre si que garantem o aproveitamento pleno de seu potencial energético através da geração dos produtos fracionados derivados, de composição e propriedades físico-químicas determinadas (LUZ, 2009). O conhecimento da composição do petróleo a destilar é uma das operações iniciais de uma refinaria visto que a constituição e o aspecto do petróleo bruto são variáveis de acordo com a formação geológica do terreno de onde é extraído. Em cada reservatório de petróleo são encontrados diferentes tipos de óleo, com características distintas, tais como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc. A quantidade de cada grupo de hidrocarbonetos também varia muito e, dependendo da sua proporção na composição do petróleo, este se mostra mais ou menos adequado para a produção de um ou outro derivado (BARBOSA, 2007).

Os objetivos de uma refinaria ao ser planejada e construída podem ser: produção de produtos energéticos (combustíveis e gases em geral); produção de produtos não-energéticos (parafinas, lubrificantes, etc.) e petroquímicos. Entretanto, independente do objetivo do projeto de refino, as operações de uma refinaria podem ser divididas em quatro grupos de processos, sendo eles:

- Processos de Separação: são de natureza física e têm por objetivo “desdobrar” o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos;
- Processos de Conversão: têm o objetivo de transformar uma fração em outra através de processos químicos;
- Processos de Tratamento: têm por finalidade eliminar as impurezas que estão presentes nas frações do petróleo, garantindo, assim, estabilidade química ao produto final;
- Processos de Suporte: destinam-se a fornecer insumos à operação dos processos anteriormente descritos, ou a tratar rejeitos desses mesmos processos.

Infelizmente, durante o processo de refino, são consumidas grandes quantidades de água; isso ocorre porque praticamente todas as operações, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento gerando assim, grandes quantidades de despejos líquidos, sendo alguns de difícil tratamento (LUZ, 2009).

3.4 EFLUENTES LÍQUIDOS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

O petróleo bruto é a principal matéria-prima utilizada nas refinarias de petróleo; no entanto, um grande número de substâncias químicas é gerado neste local, sendo que muitas deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos (MELLO, 2007).

De acordo com Mustafa (1998), os efluentes líquidos gerados pela indústria petroquímica podem ser classificados em não contaminados e orgânicos, dependendo de suas características físico-químicas. Os efluentes não contaminados apresentam características inorgânicas e são obtidos a partir das purgas dos sistemas de água de resfriamento e de geração de vapor; entretanto, os efluentes orgânicos encontram-se contaminados com compostos orgânicos, gerados na drenagem de água de processo e drenagem dos tanques.

A quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional às quantidades de óleo refinado e, no caso do Brasil, as refinarias do sistema PETROBRAS geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado (LUZ, 2009).

O processo de refino apresenta diversos impactos ambientais, sociais e econômicos, tais como prejuízo ao abastecimento humano e a outros usos da água, gastos com tratamento de água, desequilíbrios ecológicos e piora na qualidade de vida da população, dentre outros.

Apesar da grande quantidade de efluentes gerados por uma refinaria, e da presença de diversos tipos de poluentes nos mesmos, estas possuem sistemas específicos para o tratamento de seus efluentes. Após o tratamento, os efluentes são despejados em estações de tratamento públicas ou, se estiverem dentro dos padrões exigidos pela legislação ambiental, em corpos receptores (BARBOSA, 2007).

3.5 TOXICOLOGIA DOS COMPOSTOS BTX

Os compostos benzeno, tolueno e os isômeros do xileno presentes nos efluentes das refinarias são extremamente tóxicos, representando um grande risco ao meio ambiente e à saúde humana.

O benzeno é o mais tóxico de todos. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica, podendo causar leucemia se ingerida, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte (SILVA *et al.*, 2002).

Os riscos à saúde devido à exposição aguda ao tolueno podem ocorrer imediatamente. A intoxicação aguda pelo tolueno pode causar síndrome de encefalopatia tóxica, que se caracteriza por uma fase inicial de euforia, seguida por um quadro de sonolência. Exposições a altas concentrações de tolueno podem levar a um quadro neurológico de desorientação, alucinações, perda de coordenação motora, convulsões, podendo chegar até ao coma (PEDROZO *et al.*, 2002).

O xileno também apresenta um elevado grau de toxicidade, representando desta forma, um grande risco para a saúde. A exposição ao xileno resulta no aparecimento de cefaleia, transtornos da visão, diminuição da coordenação, entre outros danos à saúde. Este composto possui um elevado potencial carcinogênico e em altos níveis de concentração pode causar até a morte (MELLO, 2007).

Em função do que foi descrito acima, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. Com o objetivo de controlar a emissão de efluentes altamente contaminados nos corpos de água, visto que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece critérios de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos d'água receptores. Estes padrões de lançamento são definidos pela Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Na Tabela 3 são apresentados os padrões de lançamento dos compostos BTX presentes em efluentes líquidos.

Tabela 3 - Padrões de lançamento dos compostos BTEX em corpos d'água.

| Composto | Valor Máximo em Água Doce | Valor Máximo em Água Salina |
|----------|------------------------------|--------------------------------|
| Benzeno | 5,0 µg/L | 700,0 µg/L |
| Tolueno | 2,0 µg/L | 215,0 µg/L |
| Xileno | 300,0 µg/L | - |

Fonte: CONAMA (2005).

3.6 TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DOS EFLUENTES

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade da saúde estão cada vez mais rigorosos, surge a necessidade de definir estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (BRITTO e RANGEL, 2008).

O tratamento de efluentes contendo os compostos BTX tornou-se parte integrante do tratamento de águas residuárias das indústrias químicas e petroquímicas, e como mencionado anteriormente, as principais tecnologias de tratamentos para remoção desses compostos orgânicos presentes em efluentes aquosos são: processos biológicos, incineração, oxidação e adsorção (LIN e HUANG, 1999).

No que diz respeito ao tratamento biológico, a tecnologia de lodo ativado tem sido amplamente utilizada. O método consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques de lodo, com sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbicos, monitorando-se continuamente a temperatura, a demanda química de oxigênio (DQO) e os contaminantes a serem degradados (BRITTO e RANGEL, 2008).

Os microrganismos no sistema de lodo ativado só podem tratar uma concentração relativamente baixa de BTX, geralmente muito menor que 100 mg/L; entretanto, existem vários tipos de efluentes químicos e petroquímicos que contêm concentrações de BTX superiores a estes níveis de concentração.

A incineração é também uma alternativa química possível para o tratamento dos BTX. Este processo é prático e funciona com todos os solventes, mas é considerado muito caro quando comparado com os outros processos.

A oxidação é um processo que possui um grande potencial e merece receber atenção. O método de oxidação *wet air oxidation* (WAO) é um método capaz de oxidar altas concentrações de compostos orgânicos presentes na solução aquosa sob elevadas temperaturas e pressões, sendo este processo considerado rápido e eficiente. No entanto, manter as condições de temperatura e pressão do reator não é uma tarefa fácil, e o seu funcionamento é caro (LIN e HUANG, 1999; TAVARES, 2007; LUZ, 2009).

Uma boa alternativa para remover os compostos BTX de soluções aquosas é fazer uso do processo de adsorção, pois, além disso, é possível recuperar esses compostos, uma vez que este processo é reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST, 1982).

3.7 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno bastante difundido no meio científico e trata da adesão de um soluto (adsorbato) na superfície de um sólido (adsorvente), tendo diversas aplicações, especialmente na purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos (SILVA *et al.*, 2005).

Este fenômeno pode ser classificado de acordo com as forças de interação que o regem, podendo ser denominado como adsorção física, ou fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção. Na adsorção física, as interações são relativamente fracas, possuindo a mesma ordem de grandeza do calor de condensação; portanto, não há formação de ligações químicas entre as moléculas do adsorvente e adsorbato, podendo ocorrer várias camadas de moléculas adsorvidas. Por estas características, este é o fenômeno presente na maioria dos processos de separação, pois há uma maior facilidade de dessorção devido à natureza fraca das interações entre as moléculas do sólido e do fluido. Na adsorção química estão envolvidas interações mais fortes; com isso há a formação de uma união química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície. Neste tipo de adsorção, forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1997).

Comumente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Quanto

maior for a superfície do adsorvente aonde o adsorbato irá se adsorver, maior será a eficiência de adsorção do mesmo (LUZ, 2009).

Vários fatores relacionados ao adsorvente influenciam diretamente em um processo adsorptivo, alguns destes estão listados a seguir (RUTHVEN, 1984):

- **Temperatura:** Geralmente as reações de adsorção são exotérmicas e, portanto, o aumento da temperatura normalmente diminui o grau de adsorção;
- **Área superficial do adsorvente:** Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será sua quantidade de sítios ativos e, desta forma, maior será a sua capacidade de adsorção;
- **Seletividade:** O ideal é que o adsorvente seja seletivo apenas ao componente que se quer separar da mistura. Caso tenha a capacidade de adsorver mais de um dos componentes da mistura igualmente, sua capacidade de adsorção e, conseqüentemente, de separação da mistura serão diminuídos;
- **pH:** O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que os íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;
- **Velocidade de agitação:** Melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

Os processos de separação por adsorção vêm apresentando um crescimento considerável, nos últimos anos; portanto, este processo de forma otimizada, ao lado do desenvolvimento de adsorventes cada vez mais eficientes, pode ocupar um lugar de destaque nos processos de engenharia. Muitos trabalhos foram publicados nos últimos anos sobre a aplicação do processo de adsorção para o tratamento de efluentes aquosos contaminados por compostos orgânicos.

3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator

importante a ser considerado em processos de adsorção, uma vez que a mesma determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente (PAVAN *et al.*, 2004).

O processo de adsorção de um fluido sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (LUZ, 2009):

- Difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do adsorbato no interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

Uma das etapas acima pode ser muito mais lenta que outra e, conseqüentemente, esta irá determinar a taxa de adsorção (CIOLA, 1981). A velocidade de adsorção do adsorbato pode ser afetada pela concentração inicial, agitação, temperatura, pH, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e tipo de efluente. Dependendo do tamanho da partícula, o processo de adsorção se torna muito lento podendo levar algumas semanas para alcançar o equilíbrio (COONEY, 1999).

Vários modelos foram estudados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão abordados neste trabalho são:

- Cinética de Pseudo 1ª Ordem;
- Cinética de Pseudo 2ª Ordem;
- Difusão Intrapartícula.

Cinética de Pseudo 1ª Ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo 1ª ordem apresentada na Equação 1 (GULNAZ *et al.*, 2005; HO e McKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde: k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (L/h); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de compostos BTX no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, dados em (mg/g).

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$ e $q_t = q_e, t = t$, tem-se a Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Através da Equação 2, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_1 e k_1 .

Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da Equação 3 (GULNAZ *et al.*, 2005; HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando, nos mesmos limites utilizados na Equação 1, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 4.

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (4)$$

A Equação 4 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (5)$$

onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem (g/mg h); q_2 é a quantidade de compostos BTX adsorvida no equilíbrio (mg/g). Esses parâmetros podem ser obtidos através do gráfico (t/q_t) versus t .

A velocidade de adsorção inicial (mg/g h) pode ser calculada pela Equação 6.

$$h = k_2 \cdot q_2^2 \quad (6)$$

Difusão Intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (HO e McKAY, 1998; KEITH *et al.*, 2004). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada (Equação 7).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (7)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t = k_{in} t^{1/2}$. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (LUZ, 2009; CHEN *et al.*, 2003).

A Equação 7 considera um transporte difusivo, e a fórmula linearizada é utilizada para calcular o parâmetro da constante de velocidade para difusão dentro da partícula (k_{in}), dado em mg/g.h^(1/2). Através do valor do coeficiente de correlação é que se pode concluir quão bom foi o resultado/ajuste (LUZ, 2009; VASQUES, 2008).

3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas de equilíbrio de fases que mostram a quantidade de gás ou soluto adsorvido ou dessorvido por um sólido no equilíbrio a uma temperatura constante. Esta curva geralmente é apresentada como sendo um gráfico da concentração da fase adsorvida em função da concentração da fase fluida ou da pressão parcial do gás. A isoterma adquire forma de acordo com a porosidade do sólido adsorvente e a partir daí, com modelos matemáticos já pré-estabelecidos empiricamente de isotermas, é feito um ajuste da curva experimental ao modelo matemático e assim é obtida a isoterma de adsorção.

As isotermas de equilíbrio de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a eficiência de separação requerida pode ser obtida, fornecendo uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e as informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a regeneração do efluente líquido.

A isoterma é a maneira mais adequada para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (CASTILLA, 2004).

Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de cinco tipos principais que foram sugeridas por Brunauer *et al.*, em 1938. A Figura 1 mostra os tipos de isotermas.

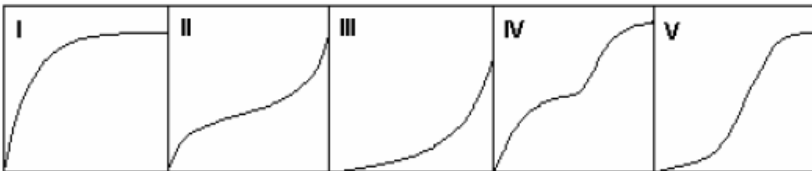


Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938).

A isoterma do tipo I é representada por sólidos microporosos, nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato. Quando os efeitos de atração intermoleculares predominam, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, sendo este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato. Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros.

Estes sistemas são caracterizados pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido (RUTHVEN, 1984).

Algumas equações que descrevem estas isotermas foram desenvolvidas, entre elas tem-se a isoterma de Freundlich, isoterma de Langmuir, isoterma de Langmuir-Freundlich, isoterma de Radke-Prausnitz, isoterma de BET, entre outras. Aqui serão apresentadas algumas delas.

3.9.1 Isotermas de Adsorção para Sistemas Monocomponentes

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. Foi a primeira isoterma na qual se assumiu um modelo de adsorção em monocamada. Esta equação obedece a Lei de Henry em baixas concentrações (IP et al., 2009), e este modelo fundamenta-se nas seguintes hipóteses (LUZ, 2009):

- Todos os sítios do sólido têm a mesma atividade para a adsorção;
- A interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível;
- Toda adsorção segue o mesmo mecanismo, e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura;
- É válida para a adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção.
- Essa isoterma pode ser expressa pela Equação 8:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

$q_{máx}$ = quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg/g);

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L).

As constantes $q_{máx}$ e K_L são estimadas através da linearização da equação de Langmuir apresentada na Equação 9:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} K_L C_e} + \frac{1}{q_{máx}} \quad (9)$$

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela Equação 10. O valor do parâmetro R_L indica a forma da isoterma de adsorção, conforme apresentado na Tabela 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (10)$$

onde:

C_{ref} = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

Tabela 4 - Fator de Separação e tipo de isoterma.

| Fator de Separação, R_L | Tipo de Isoterma |
|---------------------------|------------------|
| $R_L > 1$ | Desfavorável |
| $R_L = 1$ | Linear |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável |
| $R_L = 0$ | Irreversível |

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas

e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. É uma equação empírica que se ajusta a uma faixa estreita de concentrações e não segue a Isoterma de Henry a baixas concentrações. No entanto, ela apresenta uma boa capacidade de se ajustar aos dados experimentais aliada a sua simplicidade e facilidade no ajuste dos parâmetros (FRITZ et al., 1981). É dada pela Equação 11.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (11)$$

onde k_F e n_F são as constantes de Freundlich. A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando n_F está na faixa de 1 a 10; este valor é um indicativo da capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (PERUCH, 1997).

Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo une a equação empírica de Freundlich com o modelo teórico de Langmuir com o intuito de melhor representar os dados de adsorção, sendo representada por:

$$q_e = \frac{q_{m_{LF}} k_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + k_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad (12)$$

onde m_{LF} é uma constante do modelo.

Para todos os casos, a quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio, q_e , em cada sistema, é calculada pela Equação 13 através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (13)$$

onde V (L) é o volume da solução inicial, C_0 (g/L) é a concentração

inicial da solução, C_e (g/L) é a concentração da solução obtida no equilíbrio e M (g) é a massa de adsorvente presente em cada sistema.

3.9.2 Isotermas de Adsorção para Misturas

Quando dois ou mais adsorbatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de adsorbato existentes na fase fluida são de fundamental importância. Entretanto, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas multicomponentes mais simples, as informações necessárias sobre o equilíbrio são, na grande maioria dos casos, conseguidas a partir de isotermas monocomponentes (CHIANG *et al.*, 1996).

Uma extensão do modelo de Langmuir para sistemas multicomponentes é apresentada na Equação 14, que leva em conta a resistência do outro adsorbato presente, a partir dos dados experimentais obtidos:

$$q_{e,i} = \frac{q_{máx,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k K_{L,i} C_{e,i}} \quad (14)$$

onde k e i são os números de componentes e $q_{máx,i}$ e $K_{L,i}$ são obtidos dos dados monocomponentes.

Como se pode observar, o modelo para a adsorção multicomponente é baseado nas mesmas hipóteses do modelo monocomponente. A equação acima foi derivada por Butler e Ockrent, em 1930 (KOUYOUUMDJIEV, 1992). Este modelo é frequentemente utilizado, entretanto estudos mostram que para muitos casos não apresentam boas correlações com os dados experimentais.

Outro modelo é a isoterma de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes, representada pela Equação 15:

$$q_{ei} = \frac{q_{m_{LF,i}} K_{LF,i} C_{e,i}^{m_{LF,i}}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{LF,i} C_{e,i}^{m_{LF,i}}} \quad (15)$$

onde $q_{m_{LF,i}}$ e $K_{LF,i}$ são obtidos dos dados monocomponentes. Embora não sejam termodinamicamente consistentes, essas equações têm mostrado fornecer boa correlação empírica dos dados de equilíbrio binários (RUTHVEN, 1984).

Entretanto, Buarque *et al.* (1998) enfatizam que ainda não há um método de aplicabilidade universal para o equilíbrio de adsorção multicomponente, sendo este fato um dos maiores obstáculos ao desenvolvimento de métodos aprimorados de projeto de processos de adsorção. Portanto, um fator relevante para a obtenção de resultados satisfatórios é a escolha das isotermas monocomponentes corretas. Na predição de dados multicomponentes, isotermas monocomponentes inadequadas são normalmente as causas de erros significativos.

3.10 ADSORVENTES

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente; já o tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente (STANDEKER *et al.*, 2009).

Os adsorventes podem ser higroscópicos, os quais possuem uma superfície polar, com isso tendo afinidade com substâncias polares; são eles os aluminossilicatos, as aluminas porosas, a sílica-alumina, etc. Têm-se também os adsorventes hidrofóbicos que apresentam uma superfície não-polar, podendo-se citar como sendo estes os carbonáceos, os adsorventes poliméricos e silicatos.

Os poros podem ser classificados como (TEIXEIRA *et al.*, 2001):

- Microporosos: $< 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos: $20\text{-}500 \text{ \AA}$
- Macroporos: $> 500 \text{ \AA}$

Nos microporos a adsorção é muito intensa, ou seja, todas as moléculas estão adsorvidas, as quais são fortemente atraídas pelo campo de força eletrostática da superfície sólida; mesmo as moléculas que estão no centro do poro são influenciadas. Entretanto nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro não sofre a ação desse campo de força; assim, há duas fases no adsorvente, aquela adsorvida na sua superfície, e outra fase fluida no interior do poro (LUZ, 2009).

Nos países em desenvolvimento, há grande necessidade de usar materiais de baixo custo nos processos de remoção de contaminantes de águas e efluentes. A escolha do adsorvente adequado depende de vários fatores, como concentração e tipo do contaminante, destino final da água tratada, entre outros fatores técnicos, econômicos ambientais (BARROS, 2001). Os sólidos devem ter, entre outras características já citadas, boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1982).

O carvão ativado é o mais utilizado e recomendado como o melhor na remoção de contaminantes em água. Outros adsorventes como argila, resinas, sílica gel, alumina também são comercializados para uso em adsorção e pesquisam-se novas técnicas para aumentar a capacidade de adsorção desses materiais. A busca de materiais alternativos para serem usados como adsorventes tem motivado pesquisadores, objetivando melhorar as condições ambientais com um menor custo; entretanto, além do custo é preciso avaliar criteriosamente outros fatores como disponibilidade desses materiais no mercado, a regeneração ou destino do adsorvente após seu uso, reações paralelas durante a adsorção, etc. (BARROS, 2001).

3.10.1 Carvão Ativado

Um dos primeiros adsorventes utilizados em escala industrial foi o carvão ativado, que é do tipo microporo carbonáceo e sua história pode ser traçada desde 1600 a.C.

O carvão é um material muito versátil, pois oferece a possibilidade de se poder modificar sua estrutura porosa e a natureza química da superfície, permitindo assim melhorar sua seletividade

(BARROS, 2001). Este adsorvente pode ser usado para remoção de compostos orgânicos presentes na água, tratando efluentes que apresentam altas e baixas concentrações destes compostos, além de ser usado também no tratamento de água para o consumo humano (COONEY, 1999). Caracteriza-se por área específica interna de cerca de 1000 m²/g. A origem do carbono ativado e as condições de ativação determinam suas propriedades. Um carbono é dito ativo, quando materiais como ossos, carvão, casca de amendoim, casca de coco ou madeira são carbonizados à temperatura em torno de 600 °C.

As formas mais comuns em que se comercializam esses adsorventes são carvão ativado em pó (PAC) e carvão ativado granular (GAC), sendo este último o de maior demanda na atualidade, porque permite um processo contínuo mediante sua utilização em colunas, que possibilita a operação de retenção de forma contínua e alternada (BARROS, 2001).

Alguns dos fatores a favor da utilização dos carvões ativados são sua baixa reatividade química, grande estabilidade térmica em ausência do ar, resistência a grandes variações de pH no meio, grande disponibilidade de recurso, baixa relação custo-benefício. Na grande maioria dos casos, possibilidade de regeneração do adsorvente e recuperação do contaminante para a reutilização de ambos.

No trabalho apresentado por Chatzopoulos e Varma (1995), foi realizado um estudo completo da remoção de tolueno de soluções aquosas. Os experimentos de adsorção e dessorção foram realizados com o adsorvente carvão ativado Filtrasorb – 300, e uma variedade de condições de operação foram utilizadas para determinar a eficiência do modelo de difusão interna e obter os parâmetros de transferência de massa.

No estudo realizado por Daifullah e Girgis (2003), foram testados cinco resíduos de origem vegetal como precursores do carvão ativado para a remoção dos compostos BTEX em soluções aquosas, onde todos adsorventes apresentaram ótima captação dos compostos.

Cotoruelo *et al.* (2007) estudaram a adsorção de vários compostos aromáticos de soluções aquosas em carvão ativado, onde este foi preparado a partir de lignina de eucalipto. O benzeno, nitrobenzeno, anilina, p-nitroanilina, tolueno e p-nitrotolueno foram os adsorbatos utilizados neste estudo, sendo que os dados das isotermas foram ajustados aos modelos de Freundlich e Fritz-Schlunder; foram calculados os parâmetros termodinâmicos e os autores concluíram que em todos os casos o processo é exotérmico. A capacidade de adsorção foi na seguinte ordem: tolueno > nitrobenzeno > benzeno > p-

nitrotolueno > p-nitroanilina > anilina.

Wibowo *et al.* (2007) realizaram um estudo da adsorção de benzeno e tolueno a partir de soluções aquosas em carvão ativado. O objetivo foi estudar a influência da superfície química e pH da solução, bem como avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial F-400 fazendo sua ativação ácida com HNO_3 e ativação térmica com fluxo de nitrogênio. O tratamento com ácido nítrico causou a introdução de um número significativo de grupos superficiais oxigenados ácidos na superfície do carbono, enquanto o tratamento térmico aumentou a basicidade do carbono. As características dos poros não foram significativamente alteradas após essas modificações. Os resultados obtidos mostraram que a adsorção do benzeno e tolueno é governada pelas interações dispersivas e que a química de superfície e o pH das soluções desempenham papéis fundamentais sobre o processo de adsorção desses compostos e que a amostra com maior basicidade apresentou melhores resultados na capacidade de adsorção, comprovando então que para melhorar a capacidade de adsorção do benzeno e tolueno o tratamento térmico é o processo mais viável.

Bingzheng *et al.* (2009) investigaram a modificação do carvão ativado comercial através de tratamentos químicos com HNO_3 , HCl e HF e o comportamento da adsorção de compostos aromáticos como anilina, piridina, fenol e benzeno. Os resultados mostraram que as propriedades dos adsorventes mudaram após as modificações, entretanto a maior modificação foi observada para o carvão ativado modificado com HNO_3 , pois neste, ocorreu um maior aumento na acidez, aumentando a superfície hidrofílica do carvão ativado, provocando uma adsorção insignificante dos compostos estudados.

3.10.2 Resinas

Adams e Holmes (1935) produziram a primeira resina de troca iônica sintética por aquecimento de vários fenóis com formaldeído e mostraram que estes materiais poderiam ser usados como adsorventes para purificação de água. A síntese de Adams e Holmes baseia-se na reação de poli-condensação com eliminação de água.

O desenvolvimento de resinas de troca iônica abriu caminho para o desenvolvimento de resinas poliméricas. A utilização de resinas poliméricas macroporosas se iniciou em 1962, quando Kunin e colaboradores relataram uma nova técnica de polimerização, marcando o

início de um importante crescimento na remoção de compostos orgânicos de sistemas gasosos e aquosos nas aplicações industriais e de química analítica (KUNIN *et al.*, 1962). A técnica envolvia a copolimerização em suspensão de estireno com divinilbenzeno em presença de um composto diluente capaz de solubilizar os monômeros e com baixa capacidade para inchar o copolímero obtido (SILVEIRA, 2006).

Essas resinas poliméricas apresentam propriedades totalmente diferentes das resinas tipo gel e estão disponíveis com diferentes graus de hidrofobicidade, tamanho de poros e áreas superficiais (WEBER e VAN VLIET, 1981).

Após anos de desenvolvimento, as resinas porosas tornaram-se adsorventes eficazes não apenas para tratamento de efluentes industriais, mas também para a recuperação dos produtos químicos orgânicos adsorvidos para posterior reutilização (XU *et al.*, 2003).

Como um indicador para a eficiência de resinas poliméricas no tratamento de sistemas gasosos e aquosos, a capacidade de adsorção dessas resinas poliméricas tem sido frequentemente comparada à capacidade dos carvões ativados (QUEIRÓS, 2006).

Os adsorventes poliméricos que têm sido muito utilizados são copolímeros não-iônicos, constituídos de estireno e divinilbenzeno, que apresentam elevado volume de poros. Além dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno, outros adsorventes poliméricos são também obtidos a partir de metacrilatos e acrilatos, divinilbenzeno-etilvinilbenzeno ou vinilpiridina e são algumas vezes sulfonados ou clorometilados. Como resultado, alguns são suficientemente hidrofílicos para serem utilizados como dessecante, enquanto outros são hidrofóbicos. Estes adsorventes poliméricos adsorvem muitas espécies orgânicas solúveis presentes na água residuária durante o tratamento de água (WEBER e VAN VLIET, 1981; QUEIRÓS, 2006).

Gusler *et al.* (1993) investigaram a adsorção de fenol, tolueno, clorobenzeno e ácido benzóico em várias resinas poliméricas e em carvão ativado.

Kikkinides e Yang (1993) empregaram polímeros para adsorção de SO₂. Eles obtiveram as curvas cinéticas e as isotermas de adsorção para a remoção de SO₂, CO₂, e NO nas temperaturas de 25 °C e 60°C. Com os dados obtidos através de simulações, os autores concluíram que com o aumento da temperatura de alimentação, a concentração de SO₂ diminuía significativamente; além disso, o tempo do ciclo tornava-se menor, devido à redução da capacidade de adsorção.

Lin e Huang (1999) efetuaram uma investigação do uso de

resinas para a remoção dos BTEX de soluções aquosas. Os autores observaram que as características de adsorção para benzeno e tolueno eram muito parecidas, como também eram parecidas as características de adsorção do etilbenzeno e xileno; este comportamento foi atribuído à solubilidade dos mesmos, pois o benzeno e o tolueno possuem uma solubilidade em água maior que o etilbenzeno e o xileno.

Bilgili (2006) investigou a adsorção de 4-clorofenol a partir de soluções aquosas sobre a resina Amberlite XAD-4. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich-Peterson. O equilíbrio entre adsorvente e adsorbato foi obtido em cerca de 120 minutos com 90% de remoção. Todos os modelos avaliados exceto o modelo de Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais, sendo o modelo de Redlich-Peterson o que melhor descreveu o processo de adsorção. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem teve a melhor correlação com os resultados experimentais. A partir da análise termodinâmica realizada, os resultados mostraram que a adsorção de 4-clorofenol em Amberlite XAD-4, uma resina polimérica não iônica, foi exotérmica e espontânea.

Zhanwang *et al.* (2010) estudaram o comportamento da resina XDA-200 na adsorção do p-nitrofenol. A adsorção foi otimizada em relação ao pH, tempo de contato e frequência de oscilação. A capacidade máxima de adsorção foi obtida em soluções de pH 3 a 8, após 5,5 horas de agitação. Os dados de adsorção do p-nitrofenol na resina XDA-200 se ajustaram tanto à isoterma de Freundlich quanto a de Langmuir.

3.10.3 Argila

De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (SANTOS, 1989).

Minerais de argila são compostos de pequenas partículas cristalinas que são formadas a partir de folhas tetraédricas contendo normalmente íons de silício ou alumínio tetraedricamente coordenado com quatro átomos de oxigênio e folha octaédrica contendo principalmente íons de alumínio, magnésio ou ferro octaedricamente coordenado com seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (Figura 2) (GITIPOUR *et al.*, 1997).

Durante o processo de formação pode ocorrer a substituição de

sílica por alumínio nas camadas tetraédricas, enquanto o ferro, magnésio, manganês, e outros cátions de tamanho similar podem substituir o alumínio na camada octaédrica. A substituição dos íons na estrutura dos minerais de argila é chamada de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas (FERREIRA *et al.*, 2006; GITIPOUR *et al.*, 1997; AGUIAR *et al.*, 2002).

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. A principal classificação dos argilominerais é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna; há ainda o tipo 2:1:1, onde a quarta folha é do tipo octaédrica (AGUIAR *et al.*, 2002; VARZACACOU, 2009).

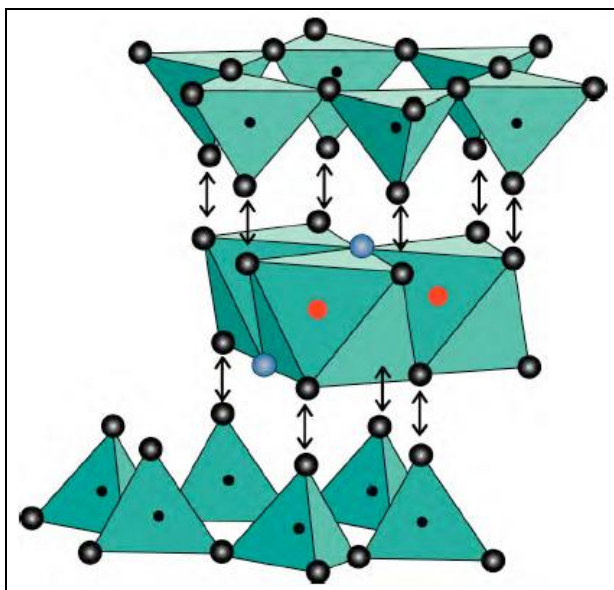


Figura 2 - Poliedro tridimensional de uma estrutura idealizada de um argilomineral 2:1. Esferas azuis grandes representam hidroxilas; esferas pretas grandes são oxigênios; esferas pequenas são cátions nas cavidades tetraédricas; esferas vermelhas grandes são cátions nas cavidades octaédricas.

Fonte: (VARZACACOU, 2009).

Nos últimos anos, o interesse no estudo em torno das argilas tem crescido de forma considerável, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos (AGUIAR *et al.*, 2002).

Devido ao seu baixíssimo custo, elas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais; também são utilizadas como adsorventes de contaminantes orgânicos, metais pesados e na remediação de derrames de óleo (AGUIAR *et al.*, 2002; BRAGA, 2008).

Essas diversas aplicações ocorrem devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas (BERGAYA e LAGALY, 2001, PAIVA *et al.*, 2008a). A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite expandir as aplicações das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações (PAIVA *et al.*, 2008a).

Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, tratamentos físicos por liofilização, ultra-som e plasma, entre outras (LOPES, 2006; PAIVA *et al.*, 2008b).

3.10.3.1 Argila Organofílica

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios-X em 1913. A introdução de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, o que muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA *et al.*, 2008b).

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas (PAIVA *et al.*, 2008b). O termo Bentonita é

empregado atualmente para designar argilas constituídas principalmente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes: em contato com a água expandem o seu volume formando géis tixotrópicos (SUMÁRIO MINERAL, 2009).

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O empilhamento dessas lâminas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. Entre lâminas existem lacunas chamadas de galerias nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado (PAIVA *et al.*, 2008a,b).

A preferência quanto ao uso de esmectitas na preparação das argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada capacidade de troca de cátions, e à capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa (SANTOS, 1992; SILVA e FERREIRA, 2008). Além disso, a expansão ocorre na distância interplanar basal que passa de valores geralmente entre 12 e 16 Å para valores situados entre 20 e 40 Å, permitindo seu estudo por técnicas como difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho, obtendo-se informação sobre a forma como os íons das argilas organofílicas estão orientados entre suas lamelas (LAGALY, 1986).

A síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons (SILVA e FERREIRA, 2008). Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa.

A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente para que ocorra a delaminação; com isso, as camadas encontram-se totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Em seguida, adiciona-se o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e mantém-se em agitação sob determinado período; lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu,

filtrar, secar e desagregar o material obtido. Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 3 (PAIVA *et al.*, 2008a; SILVA e FERREIRA, 2008).

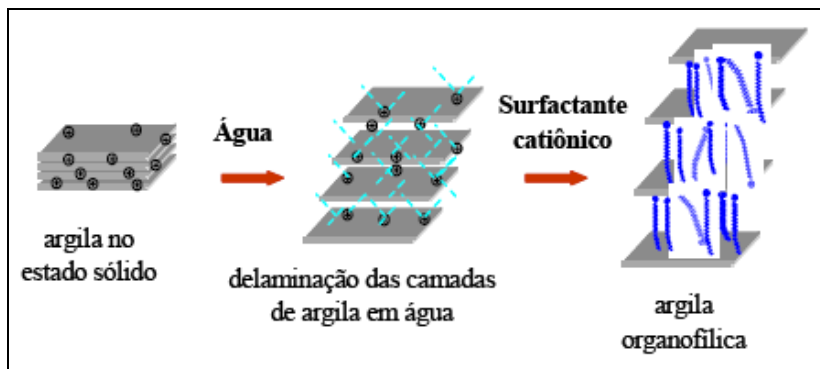


Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila.

Fonte: (PAIVA *et al.*, 2008a; SILVA e FERREIRA, 2008).

Os sais quaternários de amônio são, desde os anos 20 do século passado, os principais compostos utilizados para transformação das argilas esmectíticas em organofílicas (DÍAZ, 1994). Os sais quaternários de amônio representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 4 (MORRISON e BOYD, 1996).

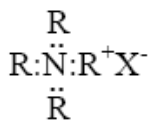


Figura 4 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X = halogênio

Atualmente, existe uma extensa literatura que descreve a modificação de argilas com diversos tipos de sais quaternários de amônio, em escala de laboratório. Um resumo de trabalhos nacionais e internacionais que envolvem a síntese e uso de argilas organofílicas foi apresentado por Paiva *et al.* (2008b). Os trabalhos mostram os diferentes tipos de argilas que são utilizadas, metodologias de preparação e tipos de sais quaternários de amônio e outros compostos orgânicos na

obtenção desse tipo de argila, bem como as aplicações que são propostas.

O estudo de Gitipour *et al.* (1997), relata o uso de argilas orgânicas para a remoção dos BTEX em solução aquosa. Os autores afirmam que para existir afinidade das argilas orgânicas com os compostos orgânicos foi necessária a sua modificação com um sal quaternário de amônio. Quanto à taxa de adsorção, observou-se que era maior para o etilbenzeno e menor para o benzeno, sendo a remoção de etilbenzeno mais eficiente (92,05 %) do que a do benzeno (88,67 %).

Yilmaz e Yapar (2004) realizaram um estudo de adsorção de fenol em uma argila modificada com brometo de tetradeciltrimetil amônio e brometo de hexadeciltrimetil amônio. Um considerável aumento na eficiência de adsorção de fenol foi observado com a montmorilonita modificada com brometo de hexadeciltrimetil amônio.

Cavalcanti *et al.* (2009) realizaram uma pesquisa cujo objetivo foi elaborar e utilizar uma argila organofílica esmectítica capaz de adsorver fenol. A argila natural chamada de Chocolate, de Campina Grande - PB (Brasil), foi modificada com um sal quaternário de amônio. O estudo de adsorção foi realizado em diferentes valores de pH e temperatura. Os resultados indicaram que a diminuição do pH favoreceu o processo adsorptivo, e a diminuição da temperatura do sistema reduziu a solubilidade do fenol na água, favorecendo a interação superficial argila/fenol, portanto, deslocando o equilíbrio no sentido adsorptivo. A isoterma de Langmuir-Freundlich ajustou-se de forma satisfatória aos dados experimentais. Portanto, para os resultados obtidos no processo adsorptivo, pôde-se concluir que a argila Chocolate organofílica é um material adsorvente com potencial elevado para a remoção do fenol em soluções aquosas, com eficiência superior a 80%.

Bertagnolli *et al.* (2009) prepararam argilas organofílicas a partir de esmectita natural da Paraíba e dos sais quaternários de amônio cloreto de benzalcônio e cloreto de cetilpiridínio, as quais foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A afinidade pelos derivados de petróleo: gasolina, querosene e óleo diesel, foi investigada por ensaios de adsorção e expansão. Os resultados mostraram que houve um aumento no espaçamento basal das argilas, o que confirmou a intercalação das cadeias orgânicas provenientes do sal quaternário de amônio e que as argilas modificadas podem ser usadas para adsorção de derivados de petróleo.

3.11 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O processo de adsorção em escala industrial geralmente se dá em colunas de leito fixo. Nestas o adsorvente é utilizado na forma de pellets, em equilíbrio com a fase fluida, com o intuito de reduzir a perda de carga ao longo da coluna. No estudo destas colunas, objetiva-se a determinação do perfil de concentração do componente químico, na fase fluida, em função do tempo e da posição no interior do leito, a partir de um instante inicial onde o leito é alimentado com uma corrente fluida, na presença de substâncias que podem ser adsorvidas (TAVARES, 2007). Quando o fluxo de efluente atravessa a coluna de adsorção, contaminantes são, então, progressivamente removidos e o efluente fica regenerado. O movimento da zona de adsorção pode ser graficado e é denominado Curva de *Breakthrough* ou Curva de Ruptura conforme mostra a Figura 5.

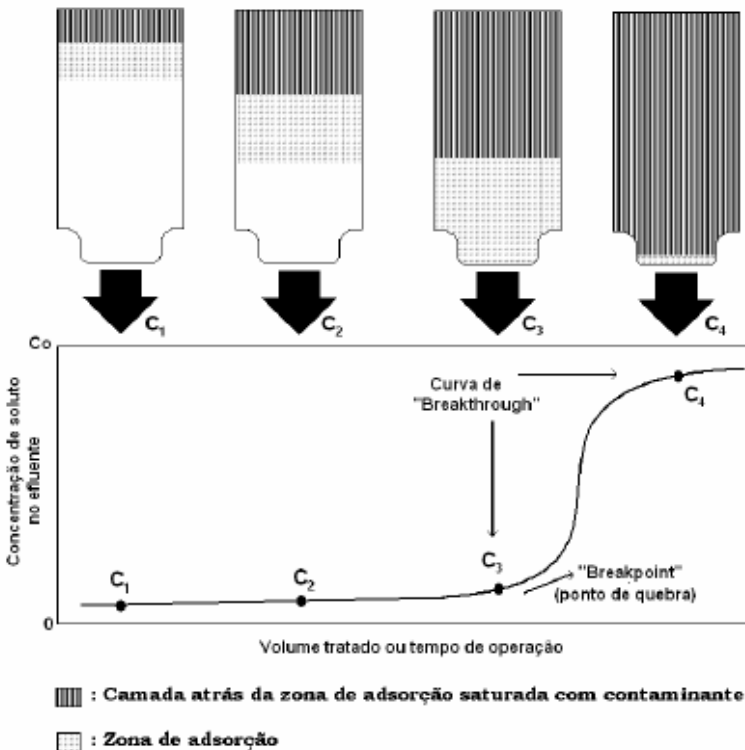


Figura 5 - Curva de Breakthrough em coluna de leito fixo.

Inicialmente o efluente que alimenta a coluna entra apresentando o contaminante e então esse contaminante é adsorvido para dentro do adsorvente, e aos poucos o contaminante que fica no líquido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito. Conforme o líquido continua o fluxo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo; ao atingir o ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com contaminante. A parte da curva entre C_3 e C_4 é denominada de curva de ruptura (SOUZA, 2009).

Segundo Cooney (1999), quando a concentração de ruptura é alcançada, ou seja, atinge-se um nível de concentração de contaminante máximo, então a operação desse sistema é encerrada. É muito comum industrialmente operar esses sistemas com duas colunas de adsorção ligadas em série, pois quando se chega à concentração máxima na primeira coluna, inicia-se a zona de adsorção na segunda coluna, evitando assim, interrupções do processo e contaminação dos corpos da água.

3.12 ESTUDO DA ADSORÇÃO PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Estudos relacionados à remoção de compostos orgânicos têm sido feitos especialmente para compostos puros. Porém, muitos problemas de adsorção envolvem misturas de compostos, o que torna o procedimento muito mais complexo. Portanto, esses problemas enfrentados na engenharia têm se tornado motivo de pesquisas nos últimos anos, e pesquisadores estão investigando a adsorção multicomponente e modelos para descrever o equilíbrio de adsorção.

Digiano (1978) estudou o equilíbrio de sistemas líquidos multicomponentes para os compostos p-nitrofenol, p-clorofenol e ácido benzóico. Foi apresentado um modelo simplificado para a predição da adsorção competitiva de equilíbrio, com dados somente de soluto monocomponentes em um dado intervalo de concentração.

Muller *et al.* (1985) propuseram um modelo termodinâmico molecular para descrever um sistema com dois ou mais solutos em solução aquosa diluída. Os resultados obtidos concordaram com os dados de adsorção experimental para o sistema bicomponente p-nitrofenol/ ácido benzóico e anilina/ácido benzóico.

Com o passar dos anos, cada vez mais vêm crescendo os estudos relacionados a sistemas multicomponentes. Yun *et al.* (1999) estudaram a adsorção de vapores dos compostos BTX e suas misturas binárias e

ternárias utilizando carvão ativado como adsorvente. Durante a adsorção, a concentração na saída do leito foi monitorada por um cromatógrafo a gás equipado com um detector de ionização de chama. Os resultados mostraram que a ordem de capacidade máxima de adsorção é a seguinte: tolueno > benzeno > p-xileno. A equação de Langmuir estendida e o modelo IAST se ajustaram bem aos dados das isotermas experimentais relativos a misturas binárias e ternárias.

Singh *et al.* (2002) investigaram o comportamento de adsorção dos compostos n-hexano e benzeno e de suas misturas binárias, utilizando carvão ativado como adsorvente. A capacidade de adsorção foi comparada com as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. O adsorvente mostrou-se eficiente para a mistura n-hexano/benzeno. A adsorção de n-hexano foi maior quando comparada com a do benzeno. Os resultados mostraram que a difusão interna controlou a adsorção dos compostos orgânicos voláteis na fibra de carvão ativado.

Chern e Chien (2003) realizaram uma série de experimentos para determinar as isotermas de adsorção da mistura binária de ácido benzóico e p-nitrofenol em carvão ativado granular. Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo da isoterma de Langmuir. O adsorvente utilizado neste estudo tem uma maior afinidade pelo p-nitrofenol. Comportamentos competitivos de adsorção foram observados, sendo que o p-nitrofenol reduziu a adsorção do ácido benzóico, enquanto que este teve um efeito menos marcante na adsorção do p-nitrofenol.

Mohan e Chander (2006) investigaram a adsorção dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e seus sistemas binários, ternários e multicomponentes, utilizando lignite, um adsorvente de baixo custo, em diferentes pH. Os dados de adsorção são correlacionados com isotermas de Freundlich e Langmuir em cada sistema. Ambas as isotermas se ajustaram aos dados experimentais. Estudos de adsorção em diferentes temperaturas para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos também foram realizados. A adsorção de Fe^{2+} aumentou com o aumento da temperatura, enquanto que a adsorção de Mn^{2+} diminuiu com o aumento da temperatura.

Duong *et al.* (2006) estudaram um sistema binário de adsorção de Na^+ e Ca^{2+} em polpas kraft, onde a troca dos íons foi altamente dependente do pH. O modelo seguiu uma cinética de segunda ordem, e a

isoterma de Langmuir se ajustou aos resultados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção é exotérmica e espontânea. Em sistema monocomponente, a capacidade de adsorção para o Na^+ e Ca^{2+} na polpa kraft aumentou com o grau de dissociação e ionização dos componentes celulósicos das fibras.

Unuabonah *et al.* (2007) investigaram a modificação da argila caulinita com tripolifosfato (TPP-Caulinita). A eficiência da argila caulinita modificada na adsorção de íons de chumbo e cádmio foi investigada determinando sua isoterma de adsorção de equilíbrio. O pré-tratamento da argila caulinita com tripolifosfato aumentou a sua capacidade de troca catiônica, refletindo no aumento da seletividade do adsorvente para Pb^{2+} e Cd^{2+} em solução aquosa. O aumento do pH aumentou a quantidade de íons metálicos adsorvidos. Misturas binárias de Pb^{2+} e Cd^{2+} em solução aquosa em várias concentrações causaram uma diminuição na capacidade de adsorção da TPP-Caulinita para qualquer um dos íons metálicos.

Yanxu *et al.* (2008) realizaram estudos sobre a adsorção de tolueno, acetato de etila e benzeno e suas misturas binárias e ternárias em semi-coque a 25°C. As concentrações dos compostos foram obtidas por um cromatógrafo a gás. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção foi tolueno > acetato de etila > benzeno. Na coluna de leito fixo, para as misturas binárias e ternárias o fenômeno *roll-up* foi observado, uma pequena inflexão nas curvas de ruptura. A equação de Langmuir estendida se ajustou bem aos dados das isotermas experimentais na mistura binária e ternária. Foi utilizado também H_2O_2 para ativar o adsorvente com o intuito de reforçar a sua capacidade de adsorção. Com o processo de ativação utilizando H_2O_2 observou-se que houve melhora na capacidade de adsorção do tolueno.

Luz (2009) realizou um estudo do processo de adsorção mono e multicomponente em solução aquosa dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno em carvão ativado. Foram obtidos resultados cinéticos e de equilíbrio, bem como um estudo da competitividade por sítio ativo de adsorção. Os dados experimentais obtidos da cinética de adsorção ajustaram-se bem ao modelo de difusão homogênea. O modelo de Langmuir descreveu o equilíbrio monocomponente. O autor descreve que as isotermas de adsorção são favoráveis, sendo que o o-xileno adsorveu em maior quantidade quando comparado ao tolueno e benzeno. Entretanto, os modelos de isotermas utilizados na adsorção

multicomponente não apresentaram resultados satisfatórios. A comparação dos resultados experimentais com os modelos teóricos mostrou que a capacidade de adsorção obtida experimentalmente para o caso bicomponente é menor do que a prevista pelos modelos monocomponentes e que o desvio entre o resultado experimental e o resultado de ajuste usando os dados de adsorção monocomponente é elevado. Estes desvios podem ser atribuídos a efeitos interativos e competitivos dos contaminantes pela superfície do sólido, sendo que a transferência de massa interna é maior nos experimentos monocomponentes do que bicomponentes.

CAPÍTULO IV - MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos e materiais utilizados, bem como os procedimentos experimentais adotados para a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico de adsorção dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, conhecidos por BTX.

Apresentam-se, também, os métodos adotados para a análise das amostras e a caracterização dos adsorventes utilizados.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1 MATERIAL

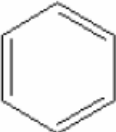
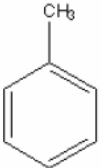
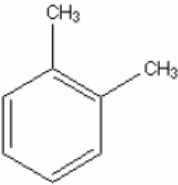
4.1.1 Adsorbatos e Solventes

Dentre os vários componentes do petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno e o-xileno, gerados nas refinarias, apresentam maior potencial de contaminação e elevada toxicidade; sendo assim, foram selecionados estes compostos orgânicos para o estudo. Para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizado benzeno para HPLC (99,5%), marca Fluka; tolueno para UV/HPLC – espectroscópico, marca Vetec; e o-xileno para HPLC (98%), marca Sigma-Aldrich.

Para o preparo das soluções foram utilizados os compostos orgânicos puros misturados com água destilada. Para o uso no HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), foram utilizados: água deionizada que foi produzida em um sistema Milli-Q (Milipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18 M Ω cm e metanol para HPLC, série Gold da Carlo Erba.

A Tabela 5 apresenta a estrutura e massa molar dos compostos BTX.

Tabela 5 - Estrutura e massa molar dos compostos BTX.

| Adsorbato | Fórmula Estrutural | Massa Molar (g/mol) |
|-----------|---|---------------------|
| Benzeno |  | 78,1 |
| Tolueno |  | 92,1 |
| o-Xileno |  | 106,2 |

4.1.2 Adsorventes

4.1.2.1 Carvão Ativado

Um dos carvões ativados, utilizado como adsorvente, foi obtido da indústria Carbomafra; a especificação é o carvão granulado “Carbano 119”, de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco. Esse carvão ativado é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas. Este carvão foi desenvolvido para ser utilizado em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos (CARBOMAFRA, 2010).

Outro carvão ativado utilizado foi obtido da indústria PeligriniCarbon; a especificação é o carvão ativado CD 500, sendo este fabricado com matérias primas 100% vegetais de fonte renovável a partir da casca de dendê, possuindo altíssima dureza mecânica, proporcionando ao produto excelente performance nas diversas aplicações as quais é submetido. O dendê é uma palmácea, cujo fruto – dado em cachos – tem aproveitamento múltiplo, sendo utilizado na fabricação de azeites, óleo para as indústrias química, cosmética e

alimentícia, sabões e carvão ativado.

Os dois carvões ativados utilizados neste trabalho foram ativados fisicamente pelas empresas. Na etapa de ativação dos carvões ativados, são injetados no material os agentes ativantes, normalmente ar, vapor ou gás carbônico, à temperatura de 800 a 1000°C. Nesta fase ocorrem reações e a produção de uma mistura de gases, composta principalmente de monóxido de carbono e hidrogênio. Os gases são produzidos como consequência da reação do agente ativante com o material carbonáceo, sendo que o consumo de carbono resultante produz a estrutura porosa. Após a ativação, o Carbono Ativado é submetido a etapas subsequentes, como resfriamento, peneiramento, lavagem, secagem, moagem, polimento, separação granulométrica até a embalagem.

A partir desse momento, o carvão ativado fornecido pela empresa Carbomafra será chamado de carvão ativado A, e o carvão ativado fornecido pela empresa PelegriniCarbon será chamado de carvão ativado B, para facilitar a leitura.

As propriedades físicas dos carvões ativados são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades dos carvões ativados utilizados na adsorção dos compostos BTX.

| Parâmetros | Carvão Ativado A* | Carvão Ativado B** |
|----------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Tamanho de partícula | 841 – 595 µm | 841 – 595 µm |
| Cinza | Máx. de 10% | Máx. de 10% |
| Umidade | Máx. de 10% | Máx. de 8% |
| Dureza | Min. 90% | Min. 95% |
| Densidade Aparente | 0,5 ± 0,05 g/cm ³ | 0,45-0,55 ± 0,05 g/cm ³ |

*Fonte: Carbomafra (2010); **Fonte: PelegriniCarbon (2010)

4.1.2.2 Resina

A resina utilizada para realizar este trabalho foi fornecida pela empresa Purolite. A resina macronet® MN-202 (nome comercial) possui uma estrutura polimérica baseada em poliestireno com macroporos de divinilbenzeno, sem grupos funcionais e possui a forma de grânulos esféricos. Ela apresenta uma distinta estrutura macro e microporosa com uma alta área específica (Purolite, 2010).

As resinas macronet® são similares fisicamente às resinas de troca iônica, pois são manufaturadas de maneira semelhante. A resina MN-202 será citada apenas como resina na sequência deste trabalho.

A Tabela 7 apresenta algumas características da resina.

Tabela 7 - Características da Resina.

| Características | Resina * |
|-------------------------------------|------------------------------|
| Tamanho de partícula | 535 ± 85 µm |
| Retenção de umidade | 50 -60 % |
| Coefficiente de uniformidade (max.) | 1,4 max |
| Volume de poros | 1 -1,1 mL/g |
| Área superficial | 700 m ² /g (min.) |
| Meso e macroporos, d50 | 600 – 900 Å |
| Microporos, d50 | 15 Å |
| Gravidade específica | 1,04 |

*Fonte: Purolite (2010).

4.1.2.3 Argila Modificada

A bentonita modificada (nome comercial Claytone-40) utilizada neste estudo foi fornecida pela empresa Southern Clay Products (SCP) localizada em Gonzales, Texas. Segundo o fabricante, este adsorvente foi modificado para adsorver especificamente compostos orgânicos aromáticos com baixa para média polaridade em soluções líquidas. A bentonita foi modificada organicamente com cloreto de dimetil di(hidrogenado) de amônio, através da técnica de troca de íons. A argila Claytone-40 apresenta uma estabilidade térmica de 220 °C, um teor de umidade de 2% e tamanho de partícula de 74 µm. A argila Claytone-40 será citada neste trabalho apenas como argila modificada.

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.2.1 Caracterização dos Adsorventes

Foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para a caracterização da superfície dos carvões ativados, da

resina e da argila. Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC utilizando o aparelho JEOL JSM-6390LV. O objetivo desta análise é obter informações estruturais, bem como a composição química elementar das amostras.

A caracterização textural foi realizada com o objetivo de obter a área superficial, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidade da partícula dos materiais estudados. Estas análises foram realizadas no adsorptômetro automático Autosorb 1C (Quantachrome, EUA), na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm, onde 1 g de amostra do adsorvente foi colocado em contato com 50 mL das seguintes soluções 0,1 mol/L: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram selados e agitados em shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10 mL foi filtrada, onde o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl (0,1 mol/L) ou NaOH (0,1 mol/L), respectivamente. O número de grupos ácidos presentes na superfície do sólido foi determinado, considerando-se que NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e NaHCO₃ neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado considerando-se a quantidade de HCl que reagiu com o adsorvente.

4.2.2 Análises Cromatográficas

A determinação das concentrações dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno foi realizada através de análise utilizando-se cromatografia líquida. As análises foram realizadas em um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência, HPLC, da marca Shimadzu composto de uma bomba modelo LC-10AT VP, conectada a um detector UV/visível modelo SPD-10A VP e coluna Nucleosil C18 fase reversa de 250 mm, diâmetro interno de 4,6 mm. Junto ao sistema, está acoplado um microcomputador que monitora a resposta de saída da coluna cromatográfica através de um programa de aquisição de dados.

No HPLC, a fase móvel é uma variável de grande importância. Dentre as suas propriedades, a fase móvel deve possuir alta pureza, compatibilidade com o detector e baixa viscosidade, dentre outras. Os eluentes utilizados nas corridas experimentais foram o metanol para HPLC (marca Carlo Erba) e água deionizada que foi produzida em um

sistema Milli-Q (Milipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18 M Ω cm. Estocados individualmente em recipientes de vidro com capacidade de 1 litro, os eluentes foram previamente filtrados em membranas de nylon (metanol) e de acetato de celulose (água Milli-Q), com diâmetro de 47 mm e poro de 0,45 μ m. A fase móvel (eluyente) foi preparada diariamente, nas proporções de 80:20 vol/vol (metanol/água) e então desaerada em ultrassom por 40 minutos, para evitar a formação de bolhas de ar no cabeçote da bomba ou na saída do detector. A vazão da fase móvel foi de 1,0 mL/min (MELLO, 2007; LUZ, 2009).

A injeção das amostras foi realizada através de uma válvula de duas posições. A amostra coletada em uma seringa foi previamente filtrada em uma unidade filtrante em poliéster, com carcaça em polipropileno, com diâmetro de 25 mm e poro de 0,20 μ m, sendo transferida para um *loop*, em posição “LOAD”. Através da ação manual da válvula para a posição “INJECT”, o *loop* conectava-se à corrente que conduzia a fase móvel à coluna. A quantidade de amostra que o “INJECT” carregava era de 20 μ L.

O detector utilizado opera nas regiões ultravioleta e visível. Os compostos BTX foram identificados na região ultravioleta no comprimento de onda de $\lambda = 254$ nm. Um microcomputador fazia a aquisição dos dados através do programa CLASS-VP, sendo que este permite processar análises de picos cromatográficos.

Para a obtenção das curvas de calibração dos compostos BTX, foram realizadas leituras com variação na concentração de 10 a 150 mg/L. Para cada ponto obteve-se a leitura da área correspondente à concentração da amostra. Com os valores obtidos, elaborou-se um gráfico da área *versus* a concentração do composto, obtendo-se a curva de calibração para cada um dos compostos estudados. Com as curvas de calibração, a concentração do composto de cada alíquota pôde ser facilmente determinada. As curvas de calibração estão apresentadas no Apêndice A.

No Apêndice B, é apresentado um cromatograma obtido para os compostos BTX.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Preparação dos adsorventes

Os carvões ativados A e B foram peneirados para se obter uma granulometria entre 20 a 30 mesh, que foi a faixa escolhida para o

trabalho. O ajuste granulométrico foi realizado através de peneiramento em peneiras da marca BRONZINOX. Posteriormente foram lavados com água destilada e depois secos em estufa, a 105 °C por um período de 24 horas e armazenados. Com o objetivo de eliminar a umidade, os carvões utilizados foram inicialmente secos em estufa a 120°C por no mínimo 2 horas antes de cada análise.

A resina foi retirada da embalagem e lavada imediatamente antes dos ensaios laboratoriais com água destilada como sugerido pelo fabricante.

A argila modificada foi seca em estufa, a 100 °C até a obtenção de massa constante.

4.3.2 Cinética de Adsorção

Os adsorventes utilizados foram pesados em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AW 220, sendo cerca de 1 g do carvão ativado A, 2 g do carvão ativado B, 2 g da resina e 6 g da argila modificada, todos com precisão de 0,1 mg.

Cada solução com as diferentes concentrações iniciais de BTX, contendo o adsorbato de interesse, foi preparada e colocada em frasco erlenmeyer de 250 mL, com volume de solução de 275 mL, fechado com uma tampa de teflon para evitar volatilização do adsorbato e então colocado em um shaker com banho termostático da marca DIST, sob temperatura de 26 °C ± 2, agitação de 120 rpm para os carvões ativados A e B e para a resina, porém se utilizou uma agitação de 150 rpm para a argila modificada, com o objetivo de se obter uma maior dispersão de partículas homogêneas.

As curvas cinéticas foram obtidas até atingir a concentração de equilíbrio de contato adsorbente-solução. Em intervalos regulares de tempo eram retiradas alíquotas de 0,5 mL. As curvas cinéticas monocomponentes foram determinadas em concentrações iniciais de 60 e 150 mg/L, para os componentes puros. Para o estudo tricomponente foram utilizadas as combinações ternárias com concentrações iniciais de 60/60/60 e 150/150/150 mg/L de BTX.

O pH inicial de adsorção foi medido num pHmetro da marca QUIMIS e estava em torno de 6,65 para o carvão ativado A, 7,17 para o carvão ativado B, 5,43 para a resina e 6,43 para a argila modificada. Todos os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata. Os métodos utilizados para o ajuste das cinéticas foram apresentados no Capítulo III.

A Figura 6 apresenta o aparato experimental empregado para a

obtenção das cinéticas monocomponentes e tricomponentes dos compostos BTX.

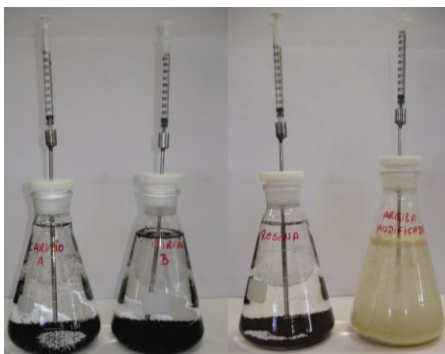


Figura 6 - Aparato experimental utilizado para o estudo da adsorção dos compostos BTX.

4.3.3 Cinética de Dessorção e Ensaios de Reúso

A dessorção foi realizada adicionando-se uma solução de 50% de metanol a 2 g de resina saturada em frasco erlenmeyer de 250 mL, com volume de solução de 275 mL. Os frascos foram agitados em um shaker com banho termostático da marca DIST, sob temperatura de $26\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, agitação de 120 rpm.

As curvas cinéticas de dessorção foram obtidas até atingir a concentração de equilíbrio de contato adsorvente-solução. Em intervalos regulares de tempo eram retiradas alíquotas de 0,5 mL. Todos os ensaios cinéticos de dessorção foram realizados em duplicata.

Após cada ensaio de dessorção, filtrou-se o adsorvente e este foi lavado com água destilada várias vezes para retirar o excesso de solvente (metanol). Após este processo, o mesmo foi submetido novamente ao processo de adsorção.

4.3.4 Isoterma de Adsorção

Os estudos de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e o adsorbato, relativos aos compostos orgânicos estudados, foram realizados em batelada, para cada composto isoladamente, utilizando todos os adsorventes e tricomponente utilizando a argila modificada. Os

ensaios foram realizados à temperatura de $26\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e 120 rpm ou 150 rpm, sendo adicionado de 1 a 6 g dependendo do adsorvente, pesado com precisão de 0,1 mg, em erlenmeyers de 250 mL. A cada erlenmeyer foi adicionado 275 mL de solução aquosa de cada um dos componentes dos BTX, com a concentração inicial previamente conhecida. Para garantir que o equilíbrio da solução fosse atingido, foi utilizado um banho termostatzado da marca DIST, durante 24 horas para os carvões ativados, 30 horas para a resina e 3 horas para argila modificada. Para os ensaios de equilíbrio monocomponente, as soluções foram preparadas com os compostos BTX puros e água destilada nas seguintes concentrações: 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 150 mg/L.

Para os ensaios de equilíbrio tricomponente, as soluções foram preparadas com os componentes e água destilada em proporções iguais de cada adsorbato; a relação utilizada foi: 20/20/20, 40/40/40, 60/60/60, 80/80/80, 100/100/100 e 150/150/150 mg/L.

A quantidade de BTX adsorvido no equilíbrio, q_e (mg/g), em cada erlenmeyer, foi calculada pela Equação 13 apresentada no Capítulo III, obtida através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida. Todos os ensaios de equilíbrio foram realizados em triplicata. Os métodos utilizados para o ajuste das isotermas foram apresentados no Capítulo III.

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos do estudo da remoção dos compostos BTX em diferentes adsorventes. Serão apresentados os resultados da caracterização dos adsorventes utilizados, bem como as cinéticas e o estudo de equilíbrio termodinâmico, mono e multicomponente.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O trabalho experimental desenvolvido teve como objetivo a caracterização dos adsorventes e a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio da adsorção dos compostos BTX. Os parâmetros foram obtidos em reatores em batelada no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, EQA/UFSC, com carvão ativado, resina e argila modificada.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1 Análises Físicas e Químicas

A Tabela 8 apresenta a composição química obtida no SEM dos diferentes adsorventes utilizados neste trabalho.

Através da análise elementar, é confirmado que o elemento carbono é encontrado em maior porcentagem nos carvões ativados, superior a 99% em massa. Na resina uma quantidade superior a 75% em massa de carbono e 14% em massa de nitrogênio foi observada, além de uma pequena quantidade de oxigênio, bismuto e cloro. Já para argila modificada pela análise química verificam-se picos de Si e Al, base das esmectitas. A presença de carbono confirma o caráter organofílico desta argila.

Tabela 8 - Composição química dos adsorventes utilizados na adsorção dos compostos BTX.

| | Carvão Ativado A | Carvão Ativado B | Resina | Argila Modificada |
|-------------------|------------------|------------------|--------------|-------------------|
| Análise Elementar | %BS | %BS | %BS | %BS |
| C | 99,27 ± 0,59 | 99,55 ± 0,54 | 75,83 ± 2,14 | 37,43 ± 1,29 |
| Si | 0,73 ± 0,08 | --- | --- | 28,15 ± 0,29 |
| K | --- | 0,45 ± 0,07 | --- | - |
| O | --- | --- | 2,35 ± 0,29 | 13,78 ± 0,38 |
| Fe | --- | --- | --- | 3,24 ± 0,57 |
| Mg | --- | --- | --- | 0,85 ± 0,06 |
| Al | --- | --- | --- | 8,57 ± 0,21 |
| Ca | --- | --- | --- | 0,47 ± 0,10 |
| Cu | --- | --- | --- | 3,66 ± 0,57 |
| Zn | --- | --- | --- | 3,84 ± 0,75 |
| N | --- | --- | 14,64 ± 3,44 | --- |
| Bi | --- | --- | 5,26 ± 0,51 | --- |
| Cl | --- | --- | 1,92 ± 0,17 | --- |

BS base seca.

Nas Figuras 7 a 10 encontram-se os espectros dos adsorventes obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDAX) no SEM.

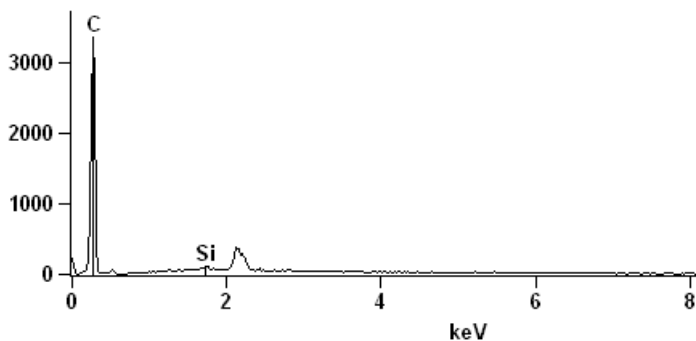


Figura 7 - Espectro da amostra de carvão ativado A obtido por EDAX.

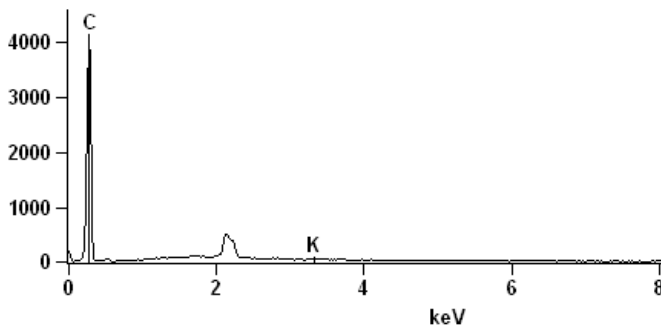


Figura 8 - Espectro da amostra de carvão ativado B obtido por EDAX.

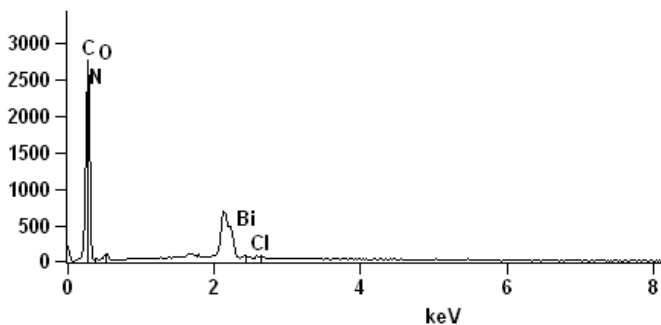


Figura 9 - Espectro da amostra de Resina obtido por EDAX.

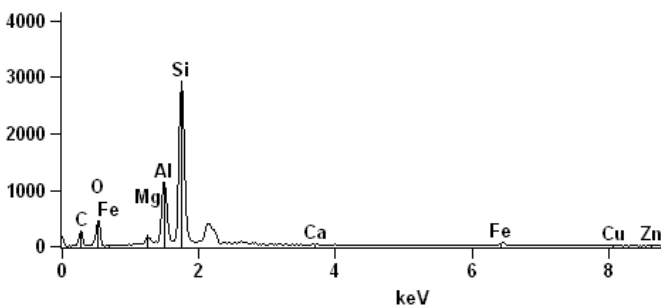


Figura 10 - Espectro da amostra da argila modificada obtido por EDAX.

A determinação dos grupos funcionais de superfície seguiu o método titulométrico de Boehm, conforme apresentado no Capítulo IV.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos da determinação dos grupos superficiais, sendo que cada resultado é a média aritmética de

três determinações e a precisão é expressa através do desvio padrão.

Com relação aos grupos funcionais, resultados apresentados na Tabela 9, tanto o carvão ativado A e B utilizados, apresentaram maior quantidade de grupos funcionais básicos. Em relação à argila modificada, esta apresentou praticamente a mesma quantidade de grupos ácidos e básicos. A resina, segundo o fabricante não apresenta grupos funcionais.

Tabela 9 - Determinação dos grupos superficiais dos carvões ativados e da argila através do método de Boehm.

| Grupos Funcionais | Carvão Ativado A (mEq/g) | Carvão Ativado B (mEq/g) | Argila Modificada (mEq/g) |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Básicos Totais | 0,132 ± 0,040 | 0,157 ± 0,026 | 0,096 ± 0,028 |
| Ácidos Totais | 0,088 ± 0,036 | 0,120 ± 0,033 | 0,092 ± 0,021 |
| Ácidos Carboxílicos | 0,045 ± 0,032 | 0,086 ± 0,006 | 0,041 ± 0,018 |
| Lactonas | 0,052 ± 0,044 | n.d | 0,052 ± 0,037 |
| Fenólicos | n.d | 0,041 ± 0,022 | n.d |

5.1.2 Caracterização Textural

A análise das propriedades estruturais dos adsorventes utilizados (carvão ativado A, carvão ativado B e argila modificada) envolve a determinação da área superficial, extensão da microporosidade e a distribuição do tamanho dos poros. Para a resina, a determinação dos parâmetros citados acima foi realizada pela empresa Purolite.

As Figuras 11, 12 e 13 representam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K do carvão ativado A, carvão ativado B e argila, respectivamente.

Através da classificação das isotermas propostas por BET, a isoterma que representa a curva encontrada nas Figuras 11 e 12 através da adsorção de N₂ é do tipo I, sendo que esta forma de isoterma é típica de sólidos com alta microporosidade. Já para a argila modificada a isoterma que representa a curva da Figura 13 é a isoterma do tipo II que é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido.

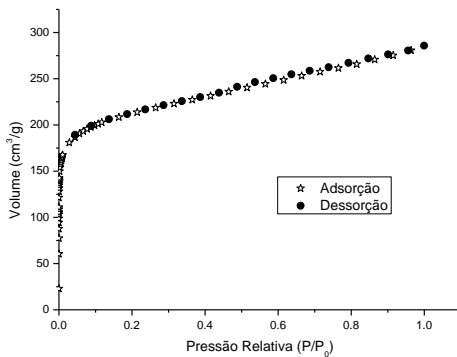


Figura 11 - Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para o carvão ativado A.

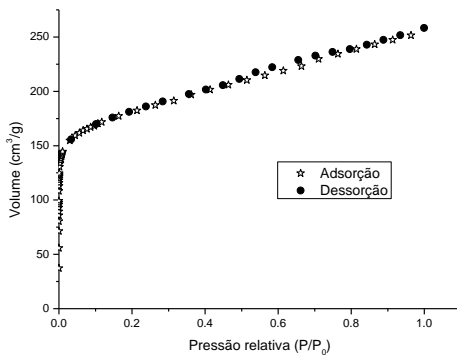


Figura 12 - Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para o carvão ativado B.

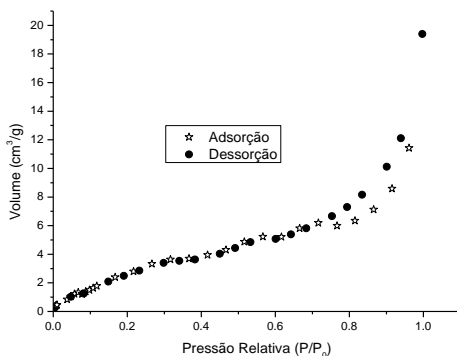


Figura 13 - Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para a argila modificada.

A Tabela 10 apresenta as características texturais dos adsorventes utilizados no estudo de adsorção.

Tabela 10 - Características texturais dos adsorventes utilizados na adsorção dos compostos BTX.

| Características Texturais | Carvão Ativado A | Carvão Ativado B | Resina * | Argila Modificada |
|--|-------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------|
| Área superficial (m ² /g) | 775,29 | 657,13 | 700 | 14,27 |
| Volume de poros (cm ³ /g) | 0,40 | 0,36 | 1 | 0,023 |
| Diâmetro médio dos poros (Å) | 20,53 | 17,53 | 15 | 14,86 |
| Volume do microporo (cm ³ /g) | 0,30 | 0,26 | - | 0,008 |
| Área do microporo (m ² /g) | 591,3 | 451,3 | - | 10,29 |
| Distribuição dos poros da Partícula (Å) | 6,86 - 360 | 7,18 - 360 | - | 9,84 - 360 |

*Informação obtida através do fabricante.

Através da Tabela 10, é possível verificar que ambos os carvões ativados utilizados na adsorção dos compostos BTX apresentam uma grande área superficial e um vasto volume de poros, sendo estes, alguns parâmetros que os caracterizam como ótimos adsorventes para adsorção dos compostos BTX. A resina utilizada também apresenta uma grande área superficial, comparável as obtidas para os carvões ativados.

A argila modificada apresenta-se com uma pequena área superficial em virtude do tamanho do espaço ocupado pelas moléculas do sal utilizado no processo de organofilização, sendo que este valor está próximo ao encontrado na literatura (CESSA *et al.*, 2009).

5.1.3 Caracterização Morfológica

A Figura 14 apresenta as imagens do carvão ativado A obtidas nas ampliações de 30, 100, 150, 300, 1000 e 4000 vezes. Ao analisar as imagens obtidas através de SEM, pode-se observar que o carvão A apresenta uma superfície irregular com uma grande porosidade, apresentando morfologia com poros em formato de crateras.

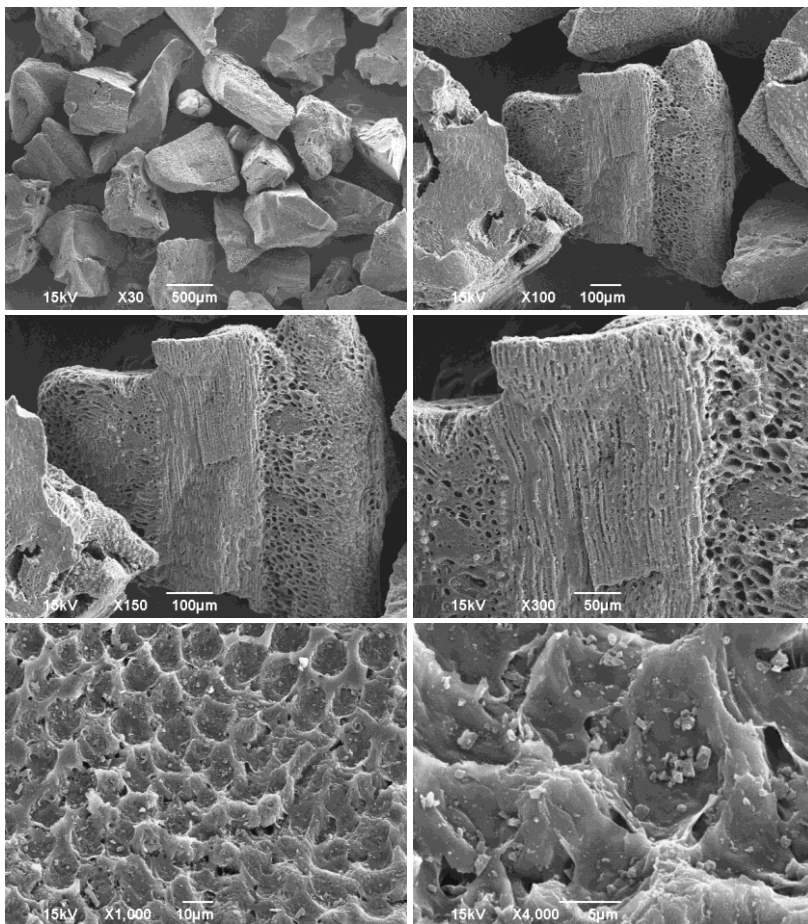


Figura 14 - Micrografias do carvão ativado A.

Na Figura 15 encontram-se as imagens do carvão ativado B obtidas nas ampliações de 30, 150, 300, 1000 e 4000 vezes. Analisando as imagens pode-se observar uma superfície irregular e este também apresenta uma grande porosidade e uma morfologia com cavidades.

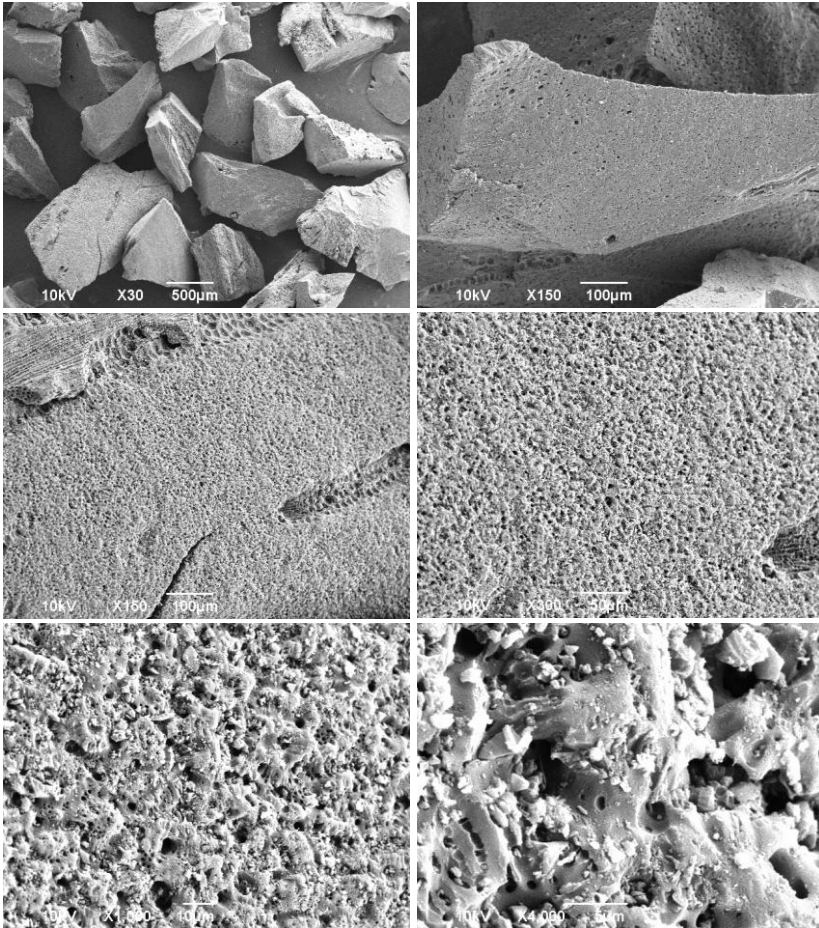


Figura 15 - Micrografias do carvão ativado B.

A Figura 16 apresenta as imagens da resina obtidas nas ampliações de 30, 50, 150, 1000 e 10000 vezes. Analisando as imagens fica evidenciada a tendência não associativa da resina, formando partículas não aglomeradas. Pode-se observar também uma microestrutura das resinas, com partículas de tamanhos variados, geometria esférica. Na imagem com ampliação de 10000 vezes pode-se visualizar uma pequena superfície porosa.

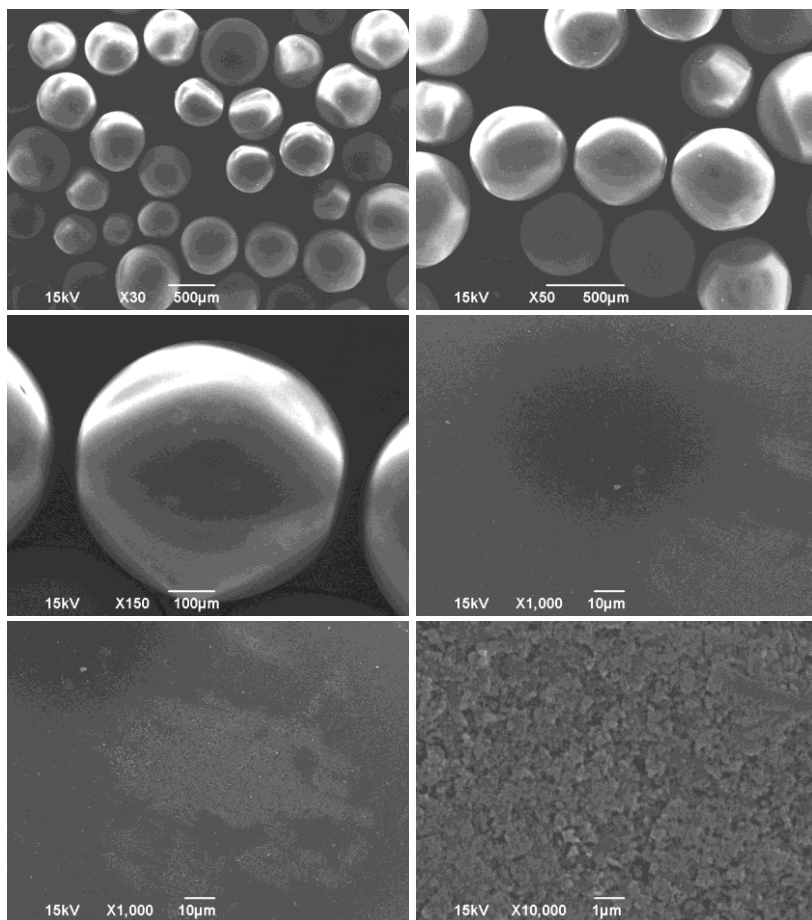


Figura 16 - Micrografias da Resina.

A Figura 17 apresenta as imagens da argila modificada obtidas nas ampliações de 100, 300, 1000, 2000, 4000 e 8000 vezes. Pode-se observar, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, que a argila modificada apresenta uma morfologia de folhas com área grande e com baixa espessura.

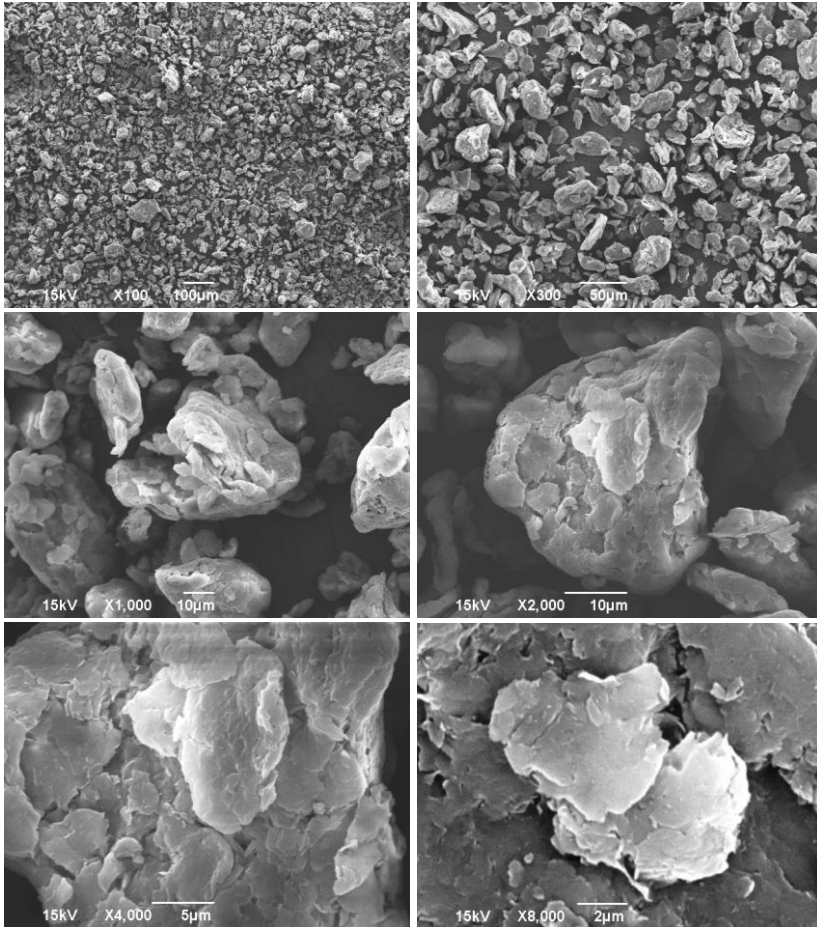


Figura 17 - Micrografias da argila modificada.

5.2 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 dos compostos BTX na fase líquida em função do tempo.

5.2.1 Cinética de adsorção para Sistema Monocomponente

Os ensaios monocomponentes foram realizados com as concentrações de 60 e 150 mg/L dos compostos BTX, à temperatura de $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e 120 rpm de agitação para o carvão ativado A, B e a resina; e para a argila a agitação utilizada foi de 150 rpm.

5.2.1.1 Cinética de Adsorção para o Carvão Ativado A

A Figura 18 (a)-(c) apresenta as cinéticas de adsorção para sistemas monocomponentes, realizadas com os compostos orgânicos benzeno, tolueno e o-xileno sobre o adsorvente carvão ativado A. Para cada composto, variou-se a concentração de 60 a 150 mg/L; a temperatura foi mantida constante em $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e o pH inicial foi de 6,65; para o carvão ativado A utilizou-se 1 grama para realizar os ensaios cinéticos. Devido ao o-xileno apresentar uma solubilidade em água de aproximadamente 175 mg/L, optou-se por trabalhar nas cinéticas, com todos os compostos, perto do limite máximo de solubilidade do o-xileno, 150 mg/L. Comparando os compostos a 150 mg/L, percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do o-xileno. A concentração do contaminante remanescente no equilíbrio para o benzeno a esta concentração foi de 22,8 mg/L, 18,0 mg/L para o tolueno e para o o-xileno foi de 14,38 mg/L.

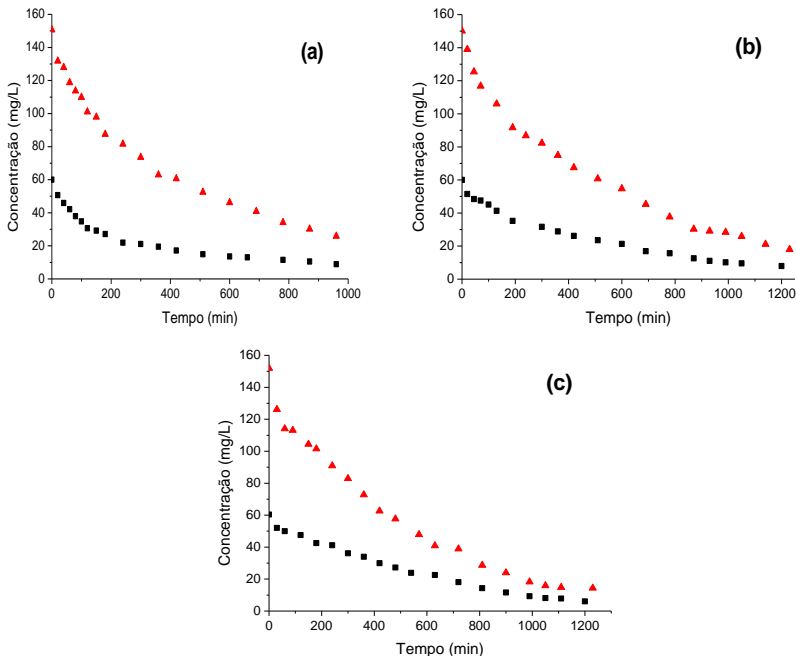


Figura 18 - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g).

Segundo Al-Duri e McKay (1992), a concentração inicial do soluto é de suma importância, pois certa quantidade de massa de adsorvente pode adsorver somente uma quantidade limitada do contaminante. Assim sendo, quanto maior a concentração inicial da solução, menor será o volume de efluente que uma dada massa de adsorvente pode regenerar.

Na Figura 18, observa-se que no início dos ensaios cinéticos ocorreu um rápido decaimento sendo este provocado pela difusão na camada limite e, com o passar do tempo, a velocidade vai diminuindo e passa-se a ter a influência da difusão interna, onde a difusão dos solutos ocorre dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão. Esse comportamento foi observado em diversos processos de adsorção para diferentes compostos orgânicos sobre carvão ou outros adsorventes porosos (AL-DURI e MCKAY, 1992).

O tempo de equilíbrio para os ensaios cinéticos utilizando o carvão ativado A não ultrapassou 1080 minutos (18 horas) para o benzeno, 1140 minutos (19 horas) para o tolueno e 1050 minutos (17,5 horas) para o o-xileno, para a maior concentração estudada.

5.2.1.2 Cinética de Adsorção para o Carvão Ativado B

A Figura 19 (a)-(c) apresenta o estudo de cinética de adsorção para sistemas monocomponentes, realizadas com os compostos benzeno, tolueno e o-xileno sobre o adsorvente carvão ativado B. Para cada composto, variou-se a concentração de 60 a 150 mg/L; a temperatura foi mantida constante em $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e o pH inicial foi de 7,17; para o carvão ativado B utilizou-se 2 gramas para realizar os ensaios cinéticos.

Comparando os compostos a 150 mg/L percebe-se também uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do o-xileno. A concentração do contaminante remanescente no equilíbrio para o benzeno a esta concentração foi de 15,5mg/L, 10,5 mg/L para o tolueno e para o o-xileno foi de 7,7 mg/L.

O tempo de equilíbrio para os ensaios cinéticos utilizando o carvão ativado B não ultrapassou 720 minutos (12 horas) para o benzeno, 1050 minutos (17,5 horas) para o tolueno e 930 minutos (15,5 horas) para o o-xileno, para a maior concentração estudada.

O tempo de equilíbrio e a concentração dos contaminantes remanescente no equilíbrio obtidos utilizando o carvão ativado B foram menores que os obtidos com o carvão ativado A; entretanto, os ensaios cinéticos com o carvão ativado A foram realizados somente com 1 grama de adsorvente, já para o carvão ativado B utilizou-se 2 gramas.

Como observado neste trabalho e em estudos anteriores, a adsorção dos compostos BTX acontece na seguinte ordem: xileno > tolueno > benzeno, sendo que esta ordem pode ser explicada com a diminuição da solubilidade e aumento da massa molecular dos compostos, de modo que as moléculas preferem sair da solução e serem adsorvidas na superfície do adsorvente (LUZ 2009; LU *et al.*, 2008; DAIFULLAH e GIRGIS, 2003; MANGUN *et al.*, 2001).

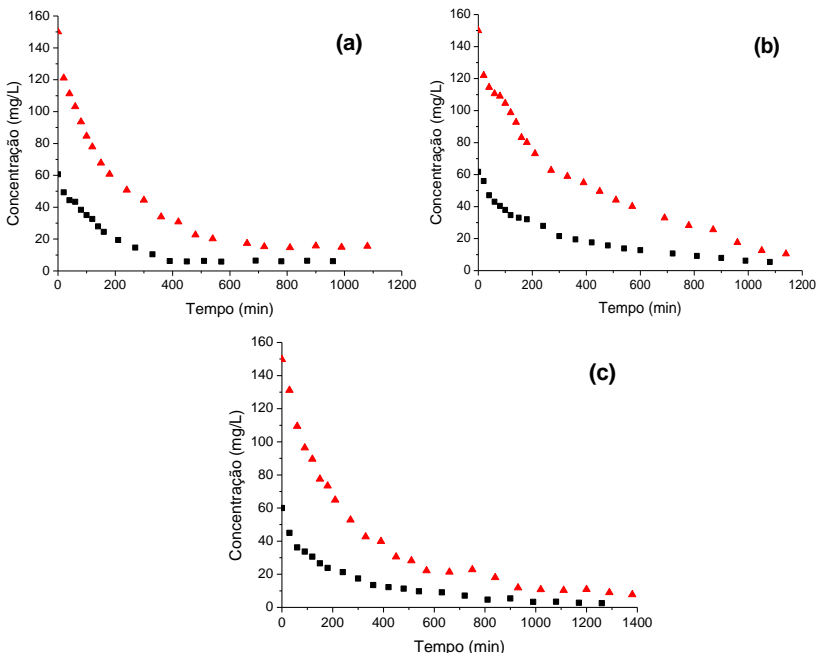


Figura 19 - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com o carvão ativado B ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 2$ g).

As cinéticas obtidas com o carvão ativado B (Figura 19) apresentaram o mesmo comportamento das obtidas com o carvão ativado A, ou seja, inicialmente obteve-se uma etapa de rápido decaimento que é governada pela difusão na camada limite, seguido pela difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão.

5.2.1.3 Cinética de Adsorção para a Resina

A Figura 20 (a)-(c) apresenta as cinéticas de adsorção para sistemas monocomponentes, realizadas com os compostos orgânicos benzeno, tolueno e o-xileno sobre a resina. Para cada composto, variou-se a concentração de 60 e 150 mg/L; a temperatura foi mantida constante em $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e o pH inicial foi de 5,43; para a resina utilizou-se 2 gramas para realizar os ensaios cinéticos.

Como o o-xileno é o composto menos solúvel, sua preferência em sair da solução e ser adsorvido na superfície do adsorvente também

prevaleceu nos estudos realizados com a resina, onde comparando os compostos a 150 mg/L percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do o-xileno. A concentração do contaminante remanescente no equilíbrio para o benzeno a esta concentração foi de 13,8 mg/L, 8,7 mg/L para o tolueno e para o o-xileno foi de 6,0 mg/L.

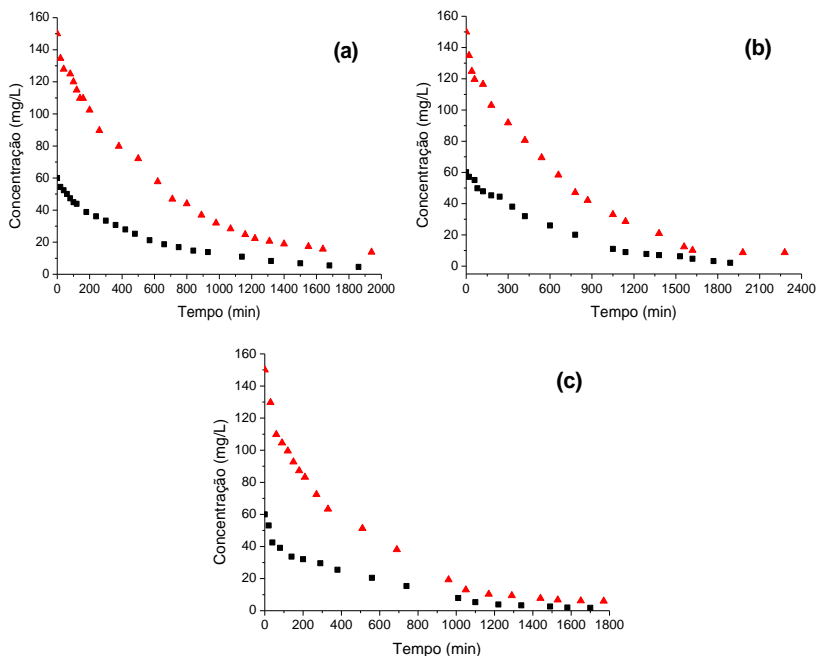


Figura 20 - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 2$ g).

A etapa de rápido decaimento das cinéticas também foi observada com esse adsorvente, sendo que o tempo de equilíbrio para o benzeno foi de aproximadamente 1640 minutos (27,3 horas), 1700 minutos (28,3 horas) para o tolueno e 1440 minutos (24 horas) para o o-xileno, para a maior concentração estudada.

Comparando as cinéticas obtidas utilizando a resina com as obtidas utilizando os carvões ativados, observa-se que o tempo de equilíbrio obtido para todos os compostos estudados foi muito maior com a resina. Já a concentração do contaminante remanescente no equilíbrio em relação ao carvão ativado B ficou muito próxima, sendo

que foi utilizado o mesmo valor de massa (2 gramas) para os ensaios cinéticos destes dois adsorventes.

O carvão ativado é o adsorvente comumente mais utilizado no tratamento de efluentes industriais, devido à sua grande área superficial e afinidade por vários compostos orgânicos; entretanto, as resinas vêm se destacando não apenas para tratamento de efluentes industriais, mas também para a recuperação dos produtos químicos orgânicos. Essas resinas são fisicamente e quimicamente estáveis, e têm uma vasta área superficial comparável ao carvão ativado. Conforme apresentado na Tabela 10, a área superficial da resina utilizada neste trabalho é muito próxima às áreas superficiais dos carvões ativados A e B.

A adsorção de compostos orgânicos em resinas porosas ocorre por dois mecanismos: adsorção pela superfície dos poros e adsorção pelo inchaço da matriz polimérica (XU *et al.*, 2003). Segundo Streat e Sweetland (1998b), a adsorção dos compostos orgânicos em resinas pode ser atribuída a vários tipos de interações moleculares, incluindo a interação hidrofóbica, ligações de hidrogênio, atração iônica e formação de complexos.

5.2.1.4 Cinética de Adsorção para a Argila Modificada

A Figura 21 (a)-(c) apresenta as cinéticas de adsorção para sistemas monocomponentes, realizadas com os compostos orgânicos benzeno, tolueno e o-xileno sobre a argila modificada. Para cada composto, variou-se a concentração de 60 e 150 mg/L; a temperatura foi mantida constante em $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e o pH inicial foi de 6,43.

Como descrito no Capítulo III, as argilas naturais não adsorvem compostos orgânicos, sendo que para obter essa capacidade é necessário mudar sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica. Sabendo-se disso, antes de realizar os ensaios cinéticos foi feito um estudo de massa da argila modificada, para tentar obter a melhor capacidade de remoção. Em estudos realizados com o composto benzeno, observou-se uma remoção de 69% para uma massa de 6 g e que, a partir de 10 g, o aumento de massa não contribuirá de maneira expressiva para o aumento da remoção do composto benzeno. Desta forma, ficou estabelecido trabalhar com 6 g de argila modificada para realizar os ensaios cinéticos.

Comparando os ensaios cinéticos a 150 mg/L realizados com a argila modificada, obteve-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do o-xileno. A concentração do contaminante remanescente no

equilíbrio para o benzeno a esta concentração foi de 46,1 mg/L, 24,7 mg/L para o tolueno e para o o-xileno foi de 12,1 mg/L.

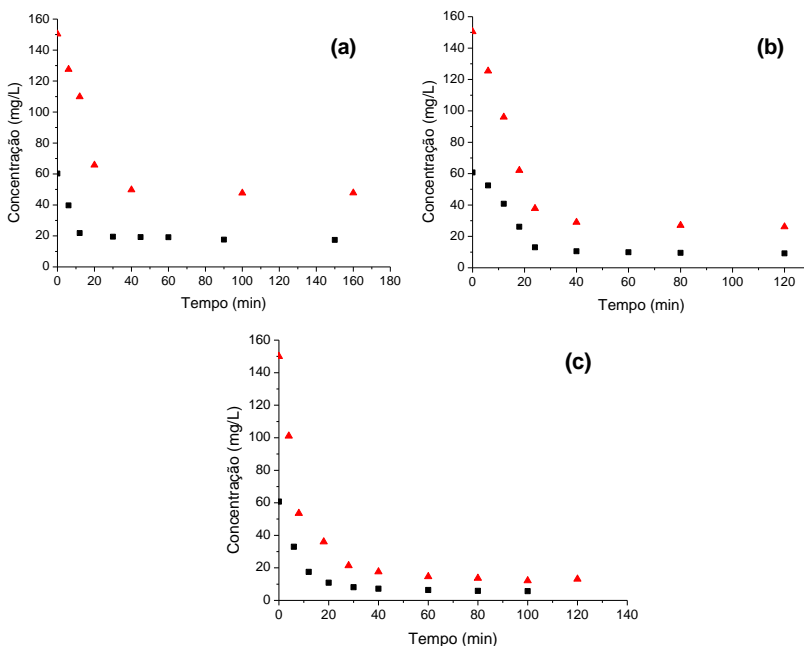


Figura 21 - Efeito das diferentes concentrações (60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L) nas cinéticas de adsorção dos compostos (a) benzeno, (b) tolueno e (c) o-xileno com a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

Devido a sua menor capacidade de adsorção, a massa utilizada de argila foi maior que as utilizadas para os outros adsorventes, porém, as concentrações obtidas de tolueno e o-xileno remanescente no equilíbrio não ficaram muito acima das obtidas com os outros adsorventes. Para o benzeno, a concentração remanescente no equilíbrio foi mais elevada. A menor adsorção de benzeno sobre a argila modificada pode ser atribuída à presença de uma longa cadeia de surfactante catiônico alquilado usado para modificar a bentonita (GITIPOUR *et al.*, 1997). De acordo com Cadena (1989), a adsorção do benzeno por bentonitas modificadas diminui com o aumento no comprimento da cadeia de carbono do agente organofilizante.

Uma grande diferença obtida para os ensaios cinéticos utilizando a argila modificada foi o tempo de equilíbrio, sendo que estes foram bem inferiores do que os obtidos com os outros adsorventes. Para todos

os compostos BTX o tempo de equilíbrio não ultrapassou 50 minutos, para a maior concentração estudada.

Gitipour *et al.* (1997) utilizaram a mesma argila modificada usada neste trabalho; eles apresentaram a análise da expansão da distância interplanar basal da argila, que foi determinada por difração de raios-X após sua modificação com o surfactante catiônico. Os resultados obtidos indicaram um drástico aumento (de 12,41 Å para 27,17 Å, uma mudança de 119%) no espaçamento basal da bentonita como resultado de sua interação com o sal quaternário de amônio. Esta é uma indicação clara da intercalação das cadeias orgânicas provenientes do sal na estrutura da bentonita. Sendo assim, o tratamento realizado na argila pela empresa forneceu um desempenho satisfatório deste adsorvente, reduzindo significativamente as concentrações dos compostos BTX.

Devido à capacidade de adsorção adquirida com argilas organofílicas, como pode ser observado neste estudo, vários mecanismos ou combinações de mecanismos vêm sendo propostos por serem responsáveis pela adsorção de compostos orgânicos em partículas de argila, entre eles a adsorção física e adsorção química. (MORTLAND, 1970).

Para todos os adsorventes estudados, a maior capacidade de adsorção foi obtida para: o-xileno > tolueno > benzeno.

5.2.2 Estudo cinético monocomponente

Os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula foram testados para todas as cinéticas obtidas. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através das Equações 12, 15 e 17, apresentadas no Capítulo III.

Nas Figuras 22 (a)-(d) e 23 (a)-(d), encontram-se os gráficos obtidos com a aplicabilidade dos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para o composto o-xileno em diferentes adsorventes. Foi escolhido este composto para representar os ajustes cinéticos, pois com este obteve-se a maior capacidade de adsorção sobre todos os adsorventes.

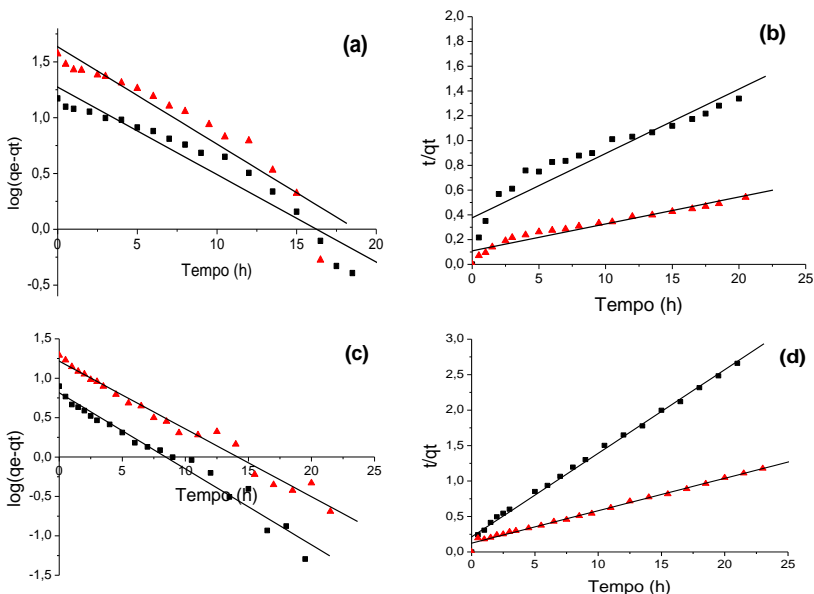


Figura 22 - Ajuste das cinéticas de adsorção nas concentrações de 60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L, **(a)** pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado A, **(b)** pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado A, **(c)** pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado B e **(d)** pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com o carvão ativado B.

Como se pode observar nas Figuras 22 e 23, as cinéticas de pseudo-primeira ordem para todos os adsorventes estudados não possuem o comportamento linear esperado, resultando em coeficientes de correlação inferiores aos obtidos para as cinéticas de pseudo-segunda ordem. Portanto, foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem que melhor se ajustou aos dados obtidos neste trabalho, apresentando bons coeficientes de correlação linear para as concentrações estudadas.

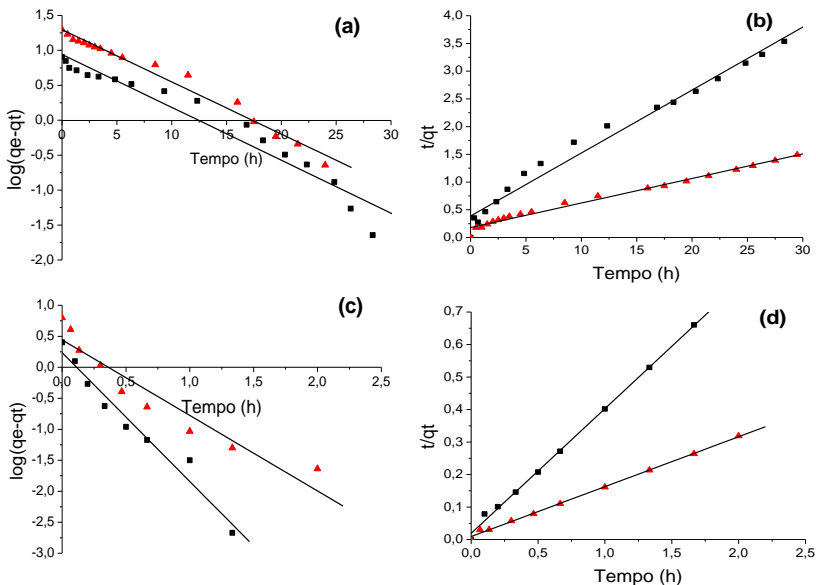


Figura 23 - Ajuste das cinéticas de adsorção nas concentrações de 60 mg/L (■) e (▲) 150 mg/L, (a) pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com a resina, (b) pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com a resina, (c) pseudo-primeira ordem obtida para o composto o-xileno com a argila modificada e (d) pseudo-segunda ordem obtida para o composto o-xileno com a argila modificada.

Nas Tabelas 11, 12 e 13 são apresentados os resultados das constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os ensaios realizados com os compostos BTX em diferentes concentrações dos contaminantes, bem como a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente e os coeficientes de correlação linear.

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é um modelo empírico, não apresentando um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e se aplicou bem aos dados cinéticos obtidos para os compostos BTX em diferentes concentrações sendo adequado para descrever o processo de adsorção em questão. Isto pode ser confirmado pelos valores dos coeficientes de correlação linear apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14 os quais variaram entre 0,960 e 0,999 para todos os compostos estudados.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o composto benzeno.

| Adsorvente | Pseudo 1ª ordem | | | | | Pseudo 2ª ordem | | | |
|------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------|
| | C _o (mg/L) | q _{e(exp.)} mg/L | k ₁ (g/mg h) | q ₁ (mg/g) | R ² | k ₂ (g/mg h) | q ₂ (mg/g) | h ₂ (mg/g h) | R ² |
| Carvão | 60 | 14,053 | 0,216 | 10,710 | 0,985 | 0,031 | 15,625 | 7,576 | 0,998 |
| Ativado A | 150 | 34,980 | 0,189 | 34,435 | 0,986 | 0,007 | 35,714 | 9,259 | 0,996 |
| Carvão | 60 | 7,411 | 0,451 | 7,780 | 0,981 | 0,068 | 8,547 | 5,000 | 0,984 |
| Ativado B | 150 | 18,494 | 0,414 | 21,528 | 0,967 | 0,027 | 20,833 | 11,765 | 0,992 |
| Resina | 60 | 7,617 | 0,127 | 7,447 | 0,983 | 0,017 | 9,174 | 1,404 | 0,995 |
| | 150 | 19,042 | 0,122 | 19,231 | 0,994 | 0,005 | 22,727 | 3,472 | 0,994 |
| Argila | 60 | 1,966 | 3,480 | 1,197 | 0,929 | 9,960 | 2,004 | 40,000 | 0,999 |
| Modificada | 150 | 4,762 | 2,602 | 4,018 | 0,960 | 1,329 | 4,926 | 32,258 | 0,996 |

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o composto tolueno.

| Adsorvente | Pseudo 1ª ordem | | | | | Pseudo 2ª ordem | | | |
|------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------|
| | C _o (mg/L) | q _{e(exp.)} (mg/L) | k ₁ (g/mg h) | q ₁ (mg/g) | R ² | k ₂ (g/mg h) | q ₂ (mg/g) | h ₂ (mg/g h) | R ² |
| Carvão | 60 | 14,603 | 0,168 | 15,170 | 0,956 | 0,014 | 16,667 | 3,205 | 0,985 |
| Ativado A | 150 | 36,300 | 0,164 | 38,106 | 0,960 | 0,004 | 43,478 | 7,692 | 0,980 |
| Carvão | 60 | 7,510 | 0,242 | 6,982 | 0,973 | 0,044 | 8,696 | 3,311 | 0,985 |
| Ativado B | 150 | 19,178 | 0,179 | 17,824 | 0,924 | 0,015 | 21,277 | 6,667 | 0,972 |
| Resina | 60 | 7,961 | 0,117 | 8,810 | 0,973 | 0,011 | 10,870 | 0,955 | 0,981 |
| | 150 | 19,470 | 0,157 | 26,607 | 0,925 | 0,007 | 22,727 | 3,676 | 0,960 |
| Argila | 60 | 2,360 | 4,034 | 2,065 | 0,920 | 8,162 | 2,415 | 47,619 | 0,997 |
| Modificada | 150 | 5,876 | 1,858 | 4,581 | 0,936 | 1,162 | 5,988 | 41,667 | 0,997 |

Analisando as Tabelas 11, 12 e 13, para os ensaios realizados em diferentes concentrações para os compostos BTX, observa-se que a constante k_2 (g/mg h) diminui à medida que a concentração dos compostos BTX nos ensaios adsorptivos aumenta, indicando que o parâmetro concentração influencia no comportamento da constante k_2 .

Observa-se também que a adsorção é mais rápida, ou seja, que h_2 é maior, quanto menor for a constante da velocidade inicial de adsorção (k_2).

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o composto o-xileno.

| Adsorvente | Pseudo 1ª ordem | | | | | Pseudo 2ª ordem | | | |
|------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------|
| | C _o (mg/L) | q _{e(exp.)} (mg/L) | k ₁ (g/mg h) | q ₁ (mg/g) | R ² | k ₂ (g/mg h) | q ₂ (mg/g) | h ₂ (mg/g h) | R ² |
| Carvão | 60 | 14,845 | 0,179 | 18,749 | 0,932 | 0,007 | 19,231 | 1,825 | 0,980 |
| Ativado A | 150 | 37,290 | 0,200 | 43,053 | 0,902 | 0,004 | 47,619 | 10,000 | 0,977 |
| Carvão | 60 | 7,910 | 0,221 | 6,530 | 0,937 | 0,063 | 8,550 | 4,587 | 0,994 |
| Ativado B | 150 | 19,570 | 0,198 | 16,482 | 0,980 | 0,016 | 22,222 | 8,064 | 0,991 |
| Resina | 60 | 8,030 | 0,173 | 8,750 | 0,947 | 0,033 | 8,850 | 2,577 | 0,979 |
| | 150 | 19,786 | 0,170 | 19,770 | 0,941 | 0,011 | 22,727 | 5,587 | 0,986 |
| Argila | 60 | 2,521 | 4,786 | 1,722 | 0,965 | 7,720 | 2,611 | 52,632 | 0,997 |
| Modificada | 150 | 6,298 | 3,586 | 3,673 | 0,947 | 2,601 | 6,536 | 111,111 | 0,998 |

A ordem de grandeza da velocidade inicial de adsorção para os carvões ativados A e B foi benzeno > o-xileno > tolueno para a maior concentração estudada; já para a resina e argila modificada a ordem foi o-xileno > tolueno > benzeno. Comparando-se todos os adsorventes estudados, as maiores velocidades iniciais de adsorção foram obtidas com a argila modificada, o que era esperado, pois os tempos de equilíbrio obtidos para os compostos BTX, utilizando argila modificada, foram bem inferiores aos obtidos com os outros adsorventes.

A fim de realizar um estudo mais detalhado dos ensaios cinéticos, outro modelo aplicado para todas as cinéticas obtidas foi o modelo de difusão intrapartícula, pois através deste é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada por três estágios, sendo o primeiro estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula, o segundo estágio linear que começa com uma adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante e o estágio final que começa no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução, bem como devido a uma menor disponibilidade de sítios para adsorção.

As cinéticas de difusão intrapartícula obtidas para os adsorventes utilizados mostraram que a adsorção acontece em três estágios como apresentado nas Figuras 24, 25 e 26. Para cada estágio é realizado o ajuste, sendo que aquele que apresentar melhores valores para os coeficientes de regressão linear é o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente.

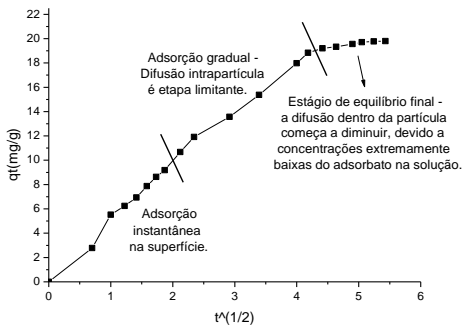


Figura 24 - Ajuste da cinética de difusão intrapartícula para o composto xileno com a resina na concentração de 150 mg/L ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 2$ g).

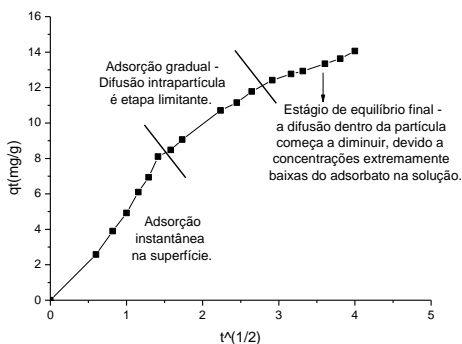


Figura 25 - Ajuste da cinética de difusão intrapartícula para o composto benzeno com o carvão ativado A na concentração de 60 mg/L ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g).

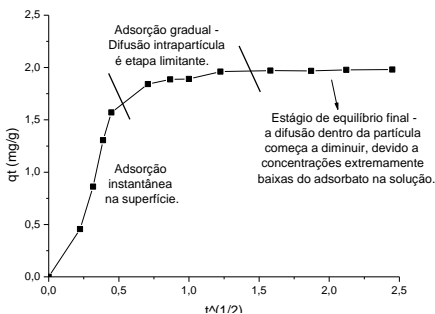


Figura 26 - Ajuste da cinética de difusão intrapartícula para o composto benzeno com a argila modificada na concentração de 60 mg/L ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

Os ensaios cinéticos realizados com os carvões ativados e a resina apresentaram a segunda etapa como predominante no processo, ou seja, a etapa de adsorção gradual, que foi a que apresentou maiores valores para os coeficientes de regressão linear. Entretanto, os ensaios realizados com a argila modificada deram como resultado o primeiro estágio como predominante do processo, sendo assim, para a argila a adsorção ocorre instantaneamente na superfície.

Na Tabela 14 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula para os compostos BTX em diferentes adsorventes.

Através da Tabela 14, verifica-se uma boa correlação para os ensaios cinéticos realizados, os quais apresentaram bons coeficientes de regressão linear para a segunda etapa do processo para os carvões ativados e para a resina; e o mesmo ocorreu para a primeira etapa do processo para a argila modificada. Pode-se observar que a velocidade de adsorção intrapartícula (k_{in}), na maioria dos casos é maior para o o-xileno. Os dados da Tabela 14 também indicam que, para um aumento da concentração nos ensaios adsorptivos, há um aumento nos valores de k_{in} .

Tabela 14 - Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para os compostos BTX.

| Adsorvente | C_o (mg/L) | k_{in} Bezeno (mg/g h ^(1/2)) | R^2 | k_{in} Tolueno (mg/g h ^(1/2)) | R^2 | k_{in} o-Xileno (mg/g h ^(1/2)) | R^2 |
|------------|-----------------|---|-------|--|-------|---|-------|
| Carvão | 60 | 3,060 | 0,995 | 3,232 | 0,991 | 4,461 | 0,989 |
| Ativado A | 150 | 9,095 | 0,981 | 8,435 | 0,994 | 11,170 | 0,996 |
| Carvão | 60 | 2,864 | 0,993 | 1,975 | 0,977 | 1,211 | 0,945 |
| Ativado B | 150 | 4,509 | 0,990 | 3,984 | 0,983 | 5,041 | 0,976 |
| Resina | 60 | 1,744 | 0,994 | 2,018 | 0,995 | 1,571 | 0,996 |
| | 150 | 4,107 | 0,983 | 3,866 | 0,989 | 3,843 | 0,995 |
| Argila | 60 | 3,515 | 0,941 | 2,720 | 0,911 | 4,083 | 0,990 |
| Modificada | 150 | 6,091 | 0,920 | 6,911 | 0,887 | 10,010 | 0,953 |

5.2.3 Cinética de Adsorção para Sistema Tricomponente

No item anterior centrou-se a atenção sobre a adsorção de um único componente. O sistema tricomponente requer uma análise mais aprofundada uma vez que se um segundo componente for adsorvido ele

também poderá afetar a adsorção dos outros componentes.

A Figura 27 (a)-(b) apresenta as cinéticas de adsorção para os compostos BTX, para o sistema tricomponente utilizando como adsorvente a argila modificada. Pode-se observar que na mistura tricomponente a adsorção do o-xileno também prevalece em relação ao tolueno e ao benzeno, o que pode ser explicado pela diminuição da solubilidade e aumento da massa molar.

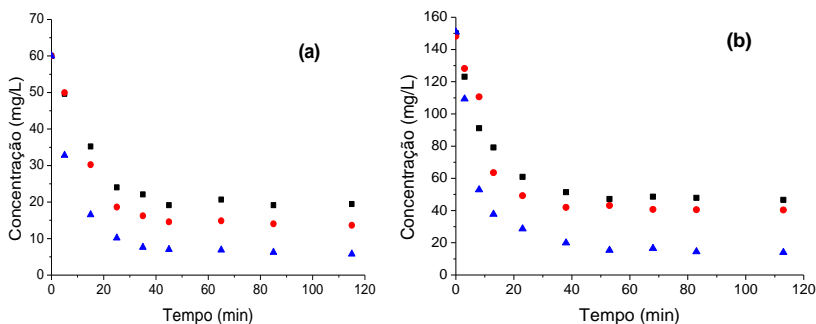


Figura 27 - Cinética de adsorção da mistura tricomponente dos compostos (■) benzeno, (●) tolueno e (▲) o-xileno sobre a argila modificada avaliando as diferentes concentrações (a) 60 mg/L e (b) 150 mg/L de cada composto.

Na mistura tricomponente o tempo de equilíbrio para todos os compostos BTX também não ultrapassou 50 minutos.

As Figuras 28 (a)-(c) e 29 (a)-(c) apresentam as cinéticas de adsorção mono e tricomponente entre as misturas benzeno, tolueno e o-xileno.

Para as Figuras 28 (a) e 29 (a), é analisada a adsorção do benzeno, na presença de tolueno e o-xileno e verifica-se que não há competitividade pelo sítio ativo de adsorção, entre estes compostos.

Através da análise das Figuras 28 (b) e 29 (b), onde se tem a adsorção do tolueno, na presença do benzeno e o-xileno, verifica-se que há um leve efeito de competitividade pelo sítio ativo de adsorção.

Nas Figuras 28 (c) e 29 (c), é avaliada a adsorção do o-xileno, na presença de benzeno e tolueno e verifica-se que não há competitividade pelo sítio ativo de adsorção, entre estes compostos.

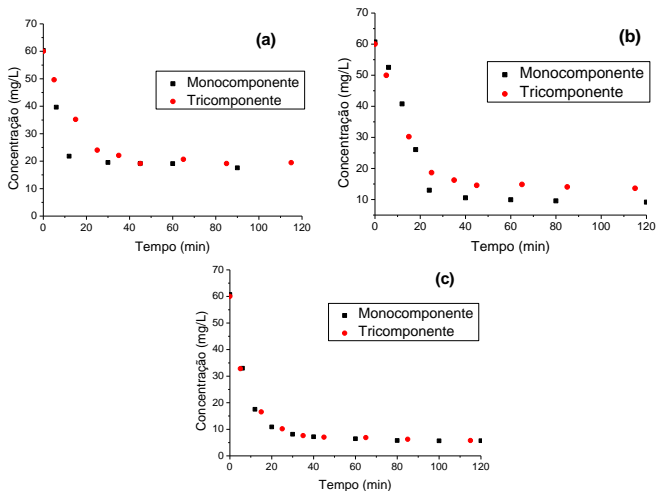


Figura 28 - Comparação entre as cinéticas de adsorção monocomponente e tricomponente sobre a argila modificada na concentração de 60 mg/L, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura com tolueno e o-xileno, (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura com benzeno e o-xileno e (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura com benzeno e tolueno.

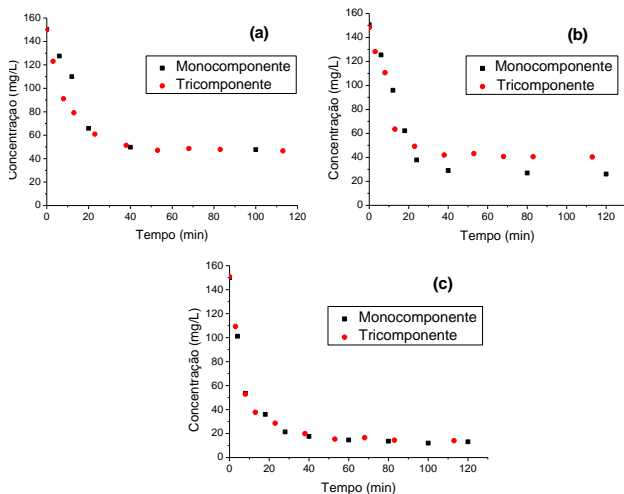


Figura 29 - Comparação entre as cinéticas de adsorção monocomponente e tricomponente sobre a argila modificada na concentração de 150 mg/L, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura com tolueno e o-xileno, (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura com benzeno e o-xileno e (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura com benzeno e tolueno.

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes dos compostos BTX foram obtidas através de experimentos com agitação em shaker por 24 horas para os carvões ativados, 30 horas para a resina e 3 horas para a argila, para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. A quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da Equação 13.

Todos os resultados experimentais dos compostos BTX foram ajustados pelo Software STATISTICA 7.0, seguindo os modelos de Langmuir (Equação 8), Freundlich (Equação 11) e Langmuir-Freundlich (Equações 12) como apresentado no Capítulo III.

5.3.1 Isoterma de Adsorção para o Carvão Ativado A

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes utilizando o carvão ativado A foram obtidas para todos os compostos BTX. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de $26^{\circ}\text{C} \pm 2$, 120 rpm, utilizando-se 1,0 g de carvão ativado A. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam os resultados das isotermas de adsorção, ajustadas pelos três modelos para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

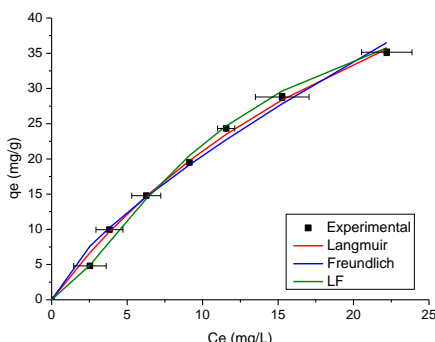


Figura 30 - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g).

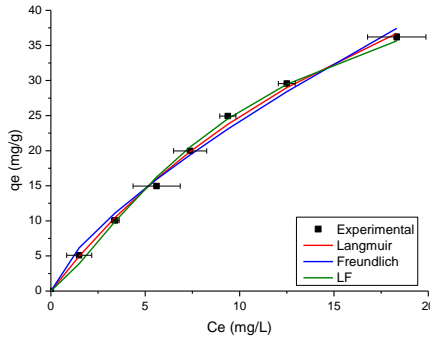


Figura 31 - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g).

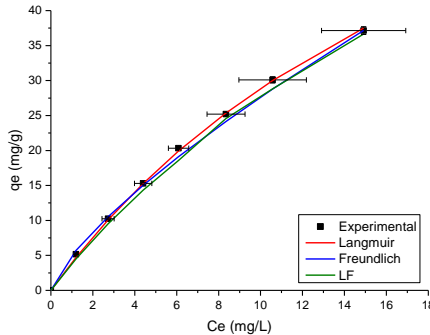


Figura 32 - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre o carvão ativado A ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,65, 120 rpm e $m = 1$ g).

Os parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para os compostos BTX sobre o carvão ativado A foram obtidos por meio dos dados das isotermas experimentais apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , obtido pela Equação 3. Para os ensaios adsortivos realizados com o carvão ativado A, o fator de separação adimensional variou de 0,5611 a 0,6110, indicando que essas isotermas são favoráveis.

O parâmetro n_F (Freundlich) revelou valores entre 1 e 10, conforme apresentado na Tabela 16, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios adsortivos para os compostos em estudo.

Os parâmetros dos modelos para os compostos BTX sobre o carvão ativado A foram calculados e são apresentados na Tabela 15.

Ao avaliar os parâmetros obtidos (Tabela 15), através da linearização da equação de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção dos compostos BTX utilizando o carvão ativado A é obtida para o o-xileno, que apresenta maior estrutura, maior massa molar e menor solubilidade em água. A capacidade máxima de adsorção foi seguida pelo tolueno e benzeno.

Tabela 15 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando o carvão ativado A.

| Modelo | Composto | | |
|----------------------------|----------|---------|----------|
| | Benzeno | Tolueno | o-Xileno |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg/g) | 74,0225 | 87,1269 | 95,8918 |
| K_L (L/g) | 0,0301 | 0,0415 | 0,0431 |
| R_L | 0,5611 | 0,5718 | 0,6110 |
| R^2 | 0,9800 | 0,9829 | 0,9983 |
| Freundlich | | | |
| n_F | 1,3907 | 1,3893 | 1,3642 |
| k_F | 3,8967 | 4,6000 | 4,9655 |
| R^2 | 0,9744 | 0,9777 | 0,9959 |
| Langmuir-Freundlich | | | |
| q_{mLF} (mg/g) | 50,5250 | 52,7768 | 88,7107 |
| k_{LF} (L/g) | 0,0265 | 0,0467 | 0,0425 |
| M | 1,4568 | 1,3074 | 0,9672 |
| R^2 | 0,9852 | 0,9830 | 0,9982 |

Segundo Mattson *et al.* (1969), a adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas sobre carvão ativado é resultado de propriedades hidrofóbicas do adsorvente e/ou da alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente. Os compostos aromáticos são adsorvidos sobre carvão ativado através de um mecanismo que envolve grupos carbonílicos da superfície do carvão, que agem como doadores de elétrons, e os anéis aromáticos do adsorbato, agem como receptores de elétrons.

Os valores encontrados para R^2 indicam que todos os modelos para as isotermas de adsorção monocomponente, obtidos com o carvão ativado A, apresentaram bons ajustes com os dados experimentais, sendo que a melhor média do R^2 dos compostos foi obtida pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

5.3.2 Isoterma de Adsorção para o Carvão Ativado B

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes utilizando o carvão ativado B foram obtidas para todos os compostos BTX. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de $26^\circ\text{C} \pm 2$, 120 rpm, utilizando-se 1,0 g de carvão ativado B. As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os resultados das isotermas de adsorção, ajustadas pelos três modelos, para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

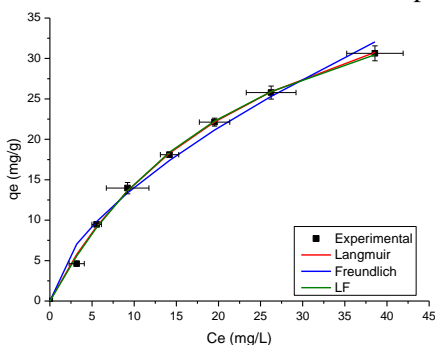


Figura 33 - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre o carvão ativado B ($T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 1$ g).

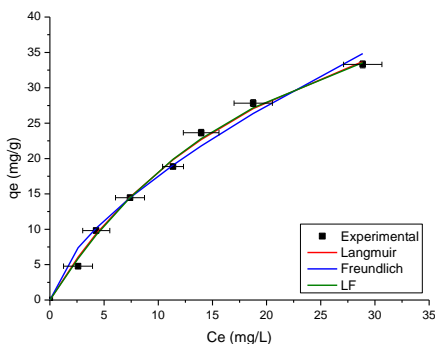


Figura 34 - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre o carvão ativado B ($T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 1$ g).

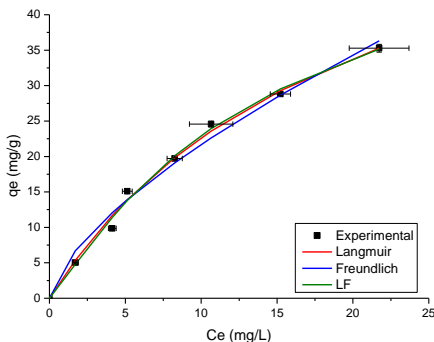


Figura 35 - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre o carvão ativado B ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 7,17, 120 rpm e $m = 1$ g).

Os parâmetros dos modelos para os compostos BTX sobre o carvão ativado B foram calculados e são apresentados na Tabela 16.

Ao avaliar os parâmetros obtidos (Tabela 16), através da linearização da equação de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, verifica-se que para os ensaios adsorptivos realizados com o carvão ativado B, o fator de separação adimensional (R_L) variou de 0,4036 a 0,5187, indicando que essas isotermas também são favoráveis e o parâmetro n_F (Freundlich) revelou valores entre 1 e 10, indicando adsorção favorável para todos os ensaios adsorptivos para os compostos em estudo, realizados com o carvão ativado B.

Verifica-se que a capacidade máxima de adsorção dos compostos BTX utilizando o carvão ativado B também foi obtida para o o-xileno. A capacidade máxima de adsorção foi seguida pelo tolueno e benzeno. Como se pode observar, o carvão ativado B teve uma menor capacidade de adsorção para todos os compostos BTX em comparação ao carvão ativado A. Isso pode ser explicado pelo fato de o carvão ativado A apresentar uma área superficial maior, com isso ele tem uma maior quantidade de sítios ativos, e desta forma, maior será sua capacidade de adsorção.

Os valores encontrados para R^2 indicam que todos os modelos para isoterma de adsorção monocomponente, obtidos com o carvão ativado B, apresentaram bons ajustes com os dados experimentais, sendo que a melhor média do R^2 dos compostos foi obtida pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

Tabela 16 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando o carvão ativado B.

| Modelo | Composto | | |
|----------------------------|----------|---------|----------|
| | Benzeno | Tolueno | o-Xileno |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg/g) | 52,5458 | 62,6760 | 68,0614 |
| K_L (L/g) | 0,0415 | 0,0422 | 0,0510 |
| R_L | 0,4036 | 0,4574 | 0,5187 |
| R^2 | 0,9933 | 0,9785 | 0,9874 |
| Freundlich | | | |
| n_F | 1,6590 | 1,5549 | 1,5095 |
| k_F | 3,5179 | 4,0016 | 4,7101 |
| R^2 | 0,9844 | 0,9719 | 0,9783 |
| Langmuir-Freundlich | | | |
| q_{mLF} (mg/g) | 49,4213 | 60,7231 | 79,500 |
| k_{LF} (L/g) | 0,0402 | 0,0394 | 0,0428 |
| m | 1,0560 | 1,0582 | 1,1416 |
| R^2 | 0,9946 | 0,9801 | 0,9905 |

5.3.3 Isoterma de Adsorção para a Resina

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes utilizando a resina foram obtidas para todos os compostos BTX. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de $26^\circ\text{C} \pm 2$, 120 rpm, utilizando-se 1,0 g da resina. As Figuras 36, 37 e 38 apresentam os resultados das isotermas de adsorção, ajustadas pelos três modelos para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

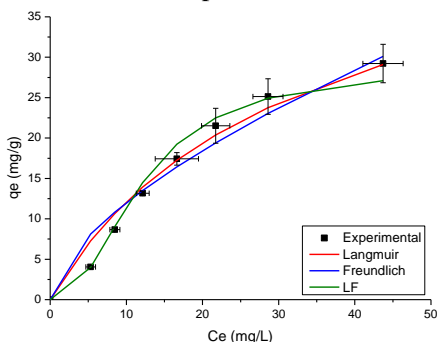


Figura 36 - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre a resina ($T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 1$ g).

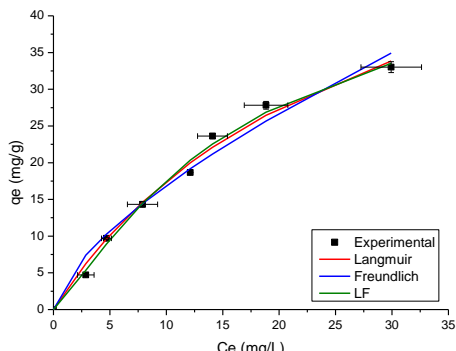


Figura 37 - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 1$ g).

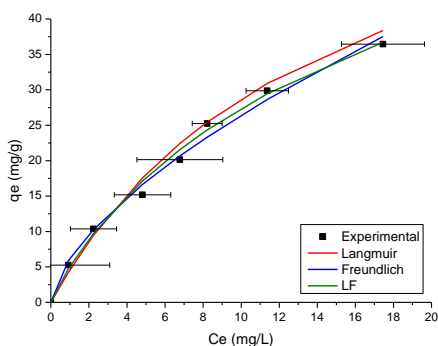


Figura 38 - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre a resina ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $m = 1$ g).

A resina utilizada neste estudo não possui grupamentos funcionais em sua estrutura. Apresenta apenas uma distinta estrutura macro e microporosa, com uma alta área superficial específica ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) e sítios para atuarem na adsorção.

Os parâmetros dos modelos para os compostos BTX sobre a resina foram calculados e são apresentados na Tabela 17.

Ao avaliar os parâmetros obtidos utilizando a resina (Tabela 17), verifica-se que o fator de separação adimensional (R_L) variou de 0,4274 a 0,4563, indicando que essas isotermas também são favoráveis e o parâmetro n_F (Freundlich) revelou valores entre 1 e 10, indicando adsorção favorável para todos os ensaios adsorptivos para os compostos em estudo, realizados com este adsorvente.

A capacidade máxima de adsorção utilizando a resina também foi obtida para o o-xileno, seguida pelo tolueno e benzeno. A capacidade máxima de adsorção utilizando a resina ficou muito próxima das obtidas com o carvão ativado B para todos os compostos BTX. Este comportamento poderia ser explicado devido à sua elevada área superficial e volume de poros, propiciando um contato suficientemente elevado capaz de adsorver uma grande quantidade de moléculas de afinidade semelhante, mantendo-as presas dentro dos poros.

Tabela 17 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando a resina.

| Modelo | Composto | | |
|----------------------------|----------|---------|----------|
| | Benzeno | Tolueno | o-Xileno |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg/g) | 51,9492 | 65,8398 | 70,3106 |
| K_L (L/g) | 0,0338 | 0,0386 | 0,0699 |
| R_L | 0,4274 | 0,4749 | 0,4563 |
| R^2 | 0,8885 | 0,9792 | 0,9894 |
| Freundlich | | | |
| n_F | 1,6473 | 1,5230 | 1,5852 |
| k_F | 2,9577 | 3,7291 | 5,9591 |
| R^2 | 0,8628 | 0,9655 | 0,9890 |
| Langmuir-Freundlich | | | |
| q_{mLF} (mg/g) | 28,7872 | 57,2076 | 81,3451 |
| k_{LF} (L/g) | 0,0040 | 0,0298 | 0,0669 |
| m | 2,2442 | 1,2286 | 0,8944 |
| R^2 | 0,9183 | 0,9841 | 0,9925 |

Através da Tabela 17, conclui-se também que todos os três modelos de adsorção descreveram o comportamento satisfatoriamente, o que pode ser observado pelos valores de R^2 , sendo que a melhor média do R^2 dos compostos foi obtida pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

5.3.4 Isoterma de Adsorção para a Argila Modificada

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes utilizando a argila modificada foram obtidas na temperatura de $26^\circ\text{C} \pm 2$, agitação de 150 rpm, utilizando-se 6,0 g de adsorvente. As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os resultados das isotermas de adsorção, ajustadas pelos três modelos para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

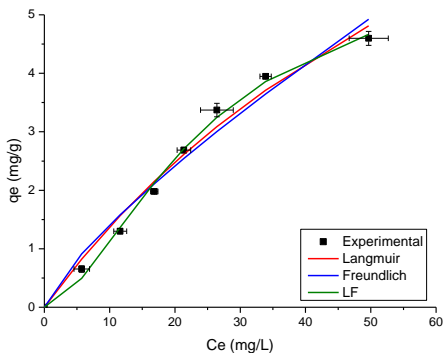


Figura 39 - Isotermas de adsorção para o composto benzeno sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

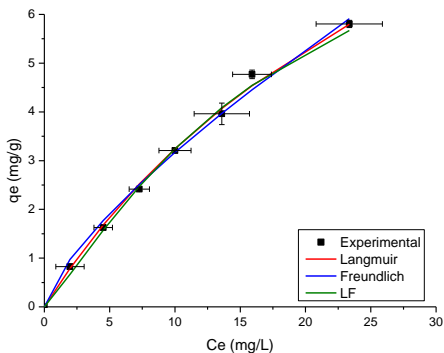


Figura 40 - Isotermas de adsorção para o composto tolueno sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

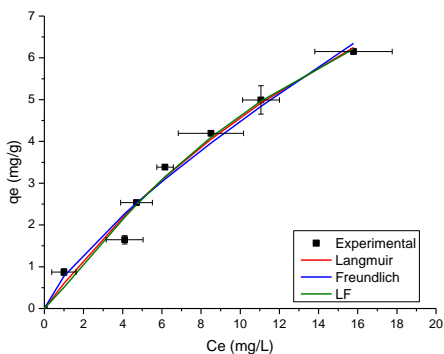


Figura 41 - Isotermas de adsorção para o composto o-xileno sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

Os parâmetros dos modelos para os compostos BTX sobre a argila modificada foram calculados e são apresentados na Tabela 18.

Para os ensaios adsorptivos realizados com a argila modificada, o fator de separação adimensional variou de 0,5944 a 0,6357, indicando que essas isotermas são favoráveis. O parâmetro n_F (Freundlich) revelou valores entre 1 e 10, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios adsorptivos para os compostos em estudo.

A capacidade máxima de adsorção utilizando a argila modificada novamente foi obtida para o o-xileno, seguida pelo tolueno e benzeno. Pode-se observar que a capacidade máxima de adsorção obtida para os compostos BTX com a argila modificada foi bem menor que as obtidas com os outros três adsorventes, o que era esperado, pois a área superficial da argila é muito inferior a dos outros adsorventes.

Através da Tabela 18, observa-se que todos os três modelos de adsorção descreveram o comportamento satisfatoriamente, o que pode ser observado pelos valores de R^2 , sendo que a melhor média do R^2 dos compostos foi obtida pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

Tabela 18 - Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção obtidos para os BTX utilizando a argila modificada.

| Modelo | Composto | | |
|----------------------------|----------|---------|----------|
| | Benzeno | Tolueno | o-Xileno |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg/g) | 14,1854 | 15,1760 | 17,0403 |
| K_L (L/g) | 0,0120 | 0,0311 | 0,0367 |
| R_L | 0,6357 | 0,5944 | 0,6330 |
| R^2 | 0,9759 | 0,9753 | 0,9836 |
| Freundlich | | | |
| n_F | 1,2857 | 1,3785 | 1,3114 |
| k_F | 0,2365 | 0,5982 | 0,7742 |
| R^2 | 0,9652 | 0,9735 | 0,9806 |
| Langmuir-Freundlich | | | |
| q_{mLF} (mg/g) | 6,0943 | 9,8894 | 12,6069 |
| k_{LF} (L/g) | 0,0048 | 0,0330 | 0,0420 |
| m | 1,6851 | 1,2070 | 1,1420 |
| R^2 | 0,9876 | 0,9788 | 0,9840 |

5.3.5 Isotermas de Adsorção Tricomponente

As isotermas de adsorção dos sistemas tricomponentes foram obtidas para o sistema ternário dos compostos BTX. O experimento foi realizado na temperatura de $26 \pm 2^\circ\text{C}$, 150 rpm utilizando-se 6 g de argila modificada.

As Figuras 42, 43 e 44 representam as isotermas de adsorção do benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente, obtidas para a mistura tricomponente dos compostos BTX sobre a argila modificada.

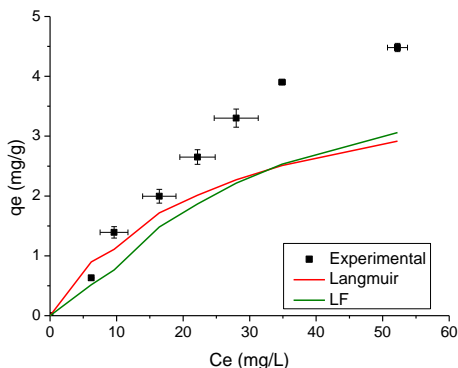


Figura 42 - Isoterma de adsorção obtida para o benzeno na mistura tricomponente de BTX sobre a argila modificada ($T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

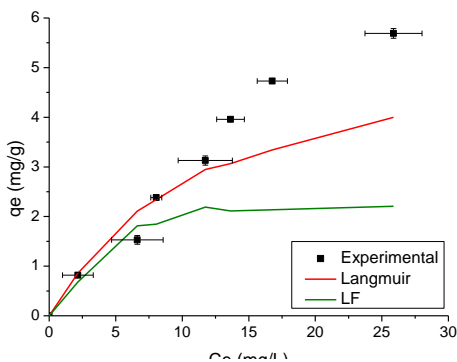


Figura 43 - Isoterma de adsorção obtida para o tolueno na mistura tricomponente de BTX sobre a argila modificada ($T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

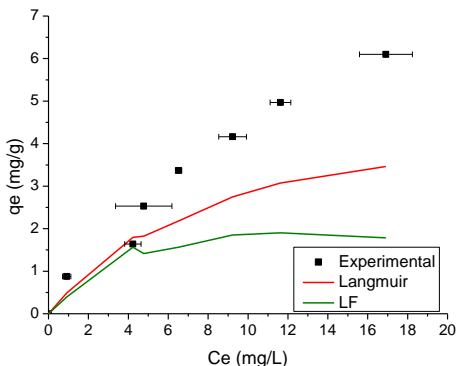


Figura 44 - Isoterma de adsorção obtida para o o-xileno na mistura tricomponente de BTX sobre a argila modificada ($T = 26^{\circ}\text{C} \pm 2$, pH inicial 6,43, 150 rpm e $m = 6$ g).

Através das Figuras 42, 43 e 44, pode-se verificar que os modelos apresentados para a adsorção de três componentes não se ajustaram aos dados experimentais, especialmente quando a concentração é elevada. Isso pode ter ocorrido devido ao uso dos dados monocomponentes para o ajuste tricomponente.

Na Figura 45 (a)-(c), é apresentada a comparação entre as isotermas de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX sobre argila modificada, e verifica-se que as isotermas tricomponentes ficaram sobrepostas nas isotermas monocomponentes, o que comprova que as equações utilizadas para os ajustes dos sistemas tricomponentes não iriam fornecer bons ajustes.

Através dos experimentos tricomponentes, verificou-se que a influência de mais de um soluto sobre um único composto não interfere no processo de adsorção utilizando como adsorvente a argila modificada, ou seja, não se observa competição expressiva pelo sítio ativo entre os compostos BTX nas concentrações estudadas.

Na mistura tricomponente, o benzeno é o composto que menos é adsorvido na fase sólida, seguido do tolueno e posteriormente o o-xileno.

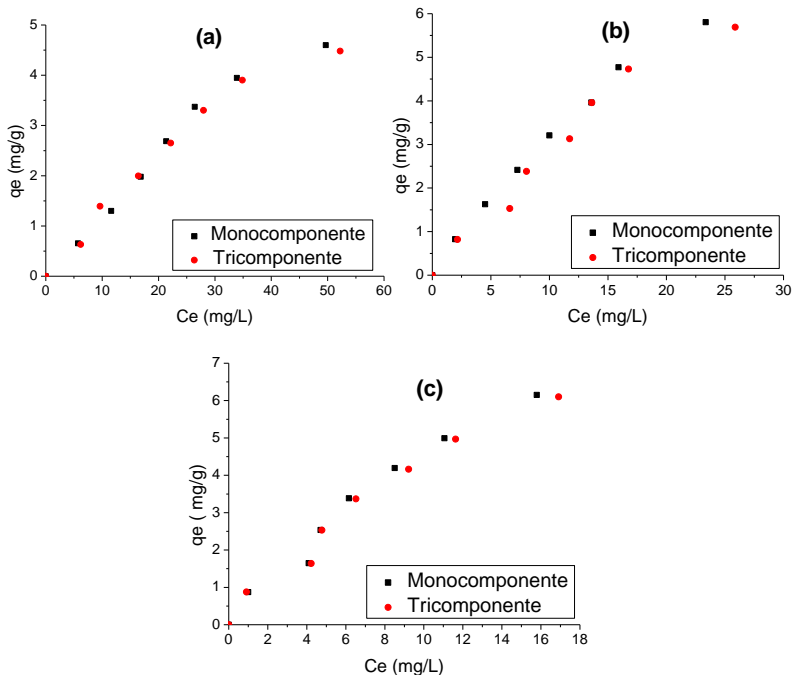


Figura 45 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX sobre a argila modificada, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura tolueno e o-xileno; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e o-xileno e; (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e tolueno.

Na Tabela 19 são apresentados os percentuais de remoção dos compostos BTX para os quatro adsorventes estudados (carvão ativado A, carvão ativado B, resina e argila modificada) para as melhores condições experimentais de adsorção de cada adsorvente na concentração inicial de compostos BTX de 150mg/L.

Através da análise da Tabela 19 pode-se observar que com todos os adsorventes utilizados neste trabalho obteve-se remoção superior a 83% para todos os compostos BTX, exceto para o composto benzeno sobre a argila modificada, onde a capacidade de adsorção foi de 69,3%. Deste modo, todos os adsorventes reduziram significativamente as concentrações dos compostos BTX, sendo a maior diferença entre eles, o tempo de equilíbrio obtido no processo de adsorção. Verifica-se também, na Tabela 19, que no estudo de adsorção tricomponente realizado com a argila modificada, a remoção dos compostos benzeno e

o-xileno não diminuiu em relação à porcentagem de remoção nos estudos monocomponentes e, para o composto tolueno, houve uma redução de aproximadamente 10%.

Tabela 19 - Percentuais de remoção dos compostos BTX para os quatro adsorventes estudados.

| | | Carvão Ativado A* | Carvão Ativado B* | Resina* | Argila Modificada** |
|---|----------|--------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------|
| Massa (g) | | 1 | 2 | 2 | 6 |
| Tempo (h) | Benzeno | 18 | 12 | 27,3 | 0,83 |
| % Remoção | | 84,8 | 89,7 | 90,8 | 69,3 |
| Tempo (h) | Tolueno | 19 | 17,5 | 28,3 | 0,83 |
| % Remoção | | 88,0 | 93,0 | 94,2 | 83,5 |
| Tempo (h) | o-Xileno | 17,5 | 15,5 | 24 | 0,83 |
| % Remoção | | 90,4 | 94,9 | 96,0 | 91,9 |
| Adsorção tricomponente dos compostos BTX sobre a argila modificada – 6 gramas** | | | | | |
| | | Benzeno | Tolueno | o-Xileno | |
| Tempo (h) | | 0,83 | 0,83 | 0,83 | |
| % Remoção | | 68,1 | 73,8 | 90,3 | |

*Temperatura de $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e agitação de 120 rpm; ** Temperatura de $26^{\circ}\text{C} \pm 2$ e agitação de 150 rpm.

Como apresentado na Tabela 19 e na discussão deste trabalho, com a argila modificada obteve-se o menor tempo de equilíbrio, o que pode ser explicado pelo tamanho de partícula desta ($74 \mu\text{m}$), que é muito menor que a dos outros adsorventes, com isso aumentando a área de contato superficial para que os contaminantes sejam adsorvidos mais rapidamente, fazendo com que a velocidade inicial de adsorção (h_2) seja maior.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, pois apresenta resultados satisfatórios na remoção de compostos orgânicos, porém este é pouco eficiente para a remoção de alguns compostos orgânicos de baixa massa molar e este adsorvente é de difícil regeneração. Uma grande vantagem é a baixa relação custo-benefício.

Já as resinas apresentam uma grande vantagem, sendo que pelo próprio ajuste do processo de fabricação, a estrutura dos poros e a polaridade da superfície das resinas podem ser controladas para que determinados grupos de produtos químicos orgânicos possam ser

preferencialmente adsorvidos (XU *et al.*, 2003). As resinas são facilmente regeneradas e, após a regeneração, os produtos químicos são desorvidos e podem ser reutilizados.

A argila, por ser um material natural e considerado barato, está sendo muito estudada nos últimos anos como adsorvente alternativo ao carvão ativo. A inserção de moléculas orgânicas em argilas tornando-as organofílicas está proporcionando diversas possibilidades de aplicações das mesmas. O estudo de argilas organofílicas é um campo bastante amplo e mostra que tem grande potencial a ser explorado.

Antes de se escolher um adsorvente, considerando o preço de mercado do mesmo, é importante saber qual (ou quais) composto (s) se deseja remover, inclusive sobre as características químicas e como ele interage com os diversos adsorventes disponíveis. As principais características referem-se ao tamanho molecular e à polaridade dos compostos, pois a forma de ação dos diferentes adsorventes varia segundo essas características. Um bom adsorvente deve reter o máximo de adsorbato no menor tempo possível.

5.4 CINÉTICA DE DESSORÇÃO

Os testes cinéticos de dessorção 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 dessorção e a quantidade máxima de adsorbato desorvido. Os resultados cinéticos de dessorção serão apresentados em curvas de concentração dos compostos benzeno e tolueno na fase líquida em função do tempo.

5.4.1 Cinética de Dessorção para a Resina e seu Reuso

Para a realização dos ensaios de dessorção monocomponentes, o adsorvente foi primeiramente submetido ao processo de adsorção conforme descrito no item 4.3.2 do Capítulo 4 para os compostos benzeno e tolueno com concentração inicial de 150 mg/L.

A resina utilizada neste estudo foi desenvolvida especialmente para a remoção de compostos orgânicos, e este adsorvente é facilmente regenerado usando-se uma variedade de solventes como metanol, etanol, álcool isopropílico, ácidos e soda cáustica, sendo que a escolha do agente dessorvente depende do composto orgânico adsorvido

(SILVEIRA, 2006).

Para os ensaios de dessorção realizados neste trabalho foi escolhido o metanol como solvente. Desta forma, nos ensaios de dessorção com a resina, misturou-se 2 gramas de resina saturada a uma solução 50% de metanol.

As Figuras 46 e 47 apresentam as cinéticas de dessorção para sistemas monocomponentes, realizadas com os compostos orgânicos benzeno e tolueno adsorvido na resina, respectivamente.

Comparando-se os ensaios cinéticos de dessorção para os compostos benzeno e tolueno (Figuras 46 e 47) realizados com a resina, a concentração do contaminante remanescente no equilíbrio para o benzeno foi de 101,6 mg/L e para o tolueno foi de 89,2 mg/L.

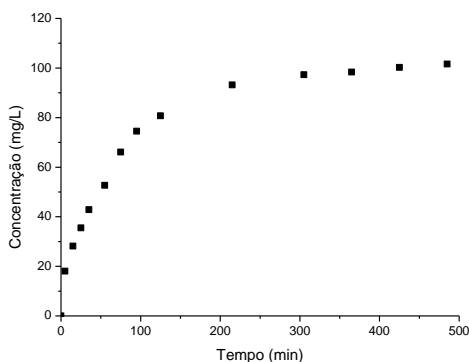


Figura 46 - Cinética de dessorção para o composto benzeno adsorvido na resina ($C_i = 140,2$ mg/L, $T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $M = 2$ g).

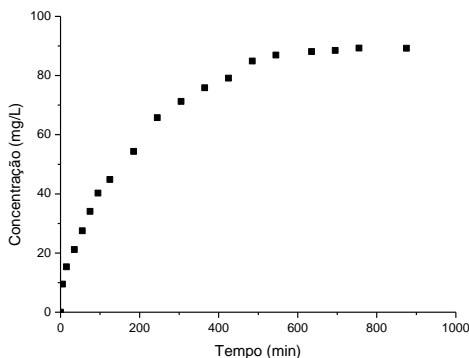


Figura 47 - Cinética de dessorção para o composto tolueno adsorvido na resina ($C_i = 141,4$ mg/L, $T = 26^\circ\text{C} \pm 2$, pH inicial 5,43, 120 rpm e $M = 2$ g).

O tempo de equilíbrio para os ensaios cinéticos de dessorção utilizando a resina não ultrapassou 365 minutos (6,1 horas) para o benzeno e 635 minutos (10,6 horas) para o tolueno; sendo assim, a dessorção do benzeno foi mais rápida que a do tolueno utilizando como dessorvente uma solução 50% de metanol.

Na Tabela 20 são apresentados os percentuais de dessorção dos compostos benzeno e tolueno adsorvidos na resina para as melhores condições experimentais de adsorção, bem como a capacidade de adsorção da resina após ser submetida novamente ao processo de adsorção.

Tabela 20 - Percentuais de remoção e recuperação dos compostos benzeno e tolueno utilizando-se o adsorvente resina.

| Composto | 1º Adsorção | Dessorção | 2º Adsorção |
|----------|-------------|---------------|-------------|
| | % Remoção | % Recuperação | % Remoção |
| Benzeno | 93,5 | 72,5 | 77,1 |
| Tolueno | 94,3 | 63,1 | 73,2 |

Através dos resultados apresentados na Tabela 20, pode-se observar que foi obtida uma capacidade de dessorção considerada satisfatória; entretanto, a capacidade de adsorção da resina, após ser submetida ao processo de dessorção, diminuiu 16,4% para o benzeno e 21,1% para o tolueno. Esta diminuição pode ser atribuída ao efeito acumulativo dos compostos benzeno e tolueno no adsorvente, já que o processo de dessorção não foi completo.

Acredita-se que, com a realização de um estudo mais detalhado sobre o processo de dessorção na resina, atinjam-se maiores eficiências de dessorção utilizando diferentes concentrações de metanol ou até mesmo outro solvente, garantindo uma máxima dessorção dos compostos estudados, e com isso, conseguir que o reuso da resina seja mais eficiente quanto à capacidade de adsorção.

A facilidade de regeneração torna uma grande vantagem das resinas poliméricas em relação ao carvão ativado, pois, o carvão ao invés de ser regenerado, é preferencialmente substituído, tornando o processo oneroso, além de causar diversos problemas ambientais associados ao acúmulo de adsorventes descartados.

Devido à sua pureza relativa, as resinas poliméricas são altamente duráveis. Streat e Sweetland (1998a) relataram que não houve

degradação aparente de resinas adsorventes após dois anos e 1.300 ciclos de operação para a recuperação de fenol de águas residuárias. De acordo com The Dow Chemical Company (2001), menos de 5% de substituição do adsorvente anual foi necessária para uma operação de adsorção em leito fluidizado. Experiências em grande escala na China também confirmaram que a vida útil de resinas pode ser superior a cinco anos com mais de 2000 ciclos de regeneração (XU *et al.*, 2003).

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados cinéticos e de equilíbrio termodinâmico mono e multicomponente obtidos do estudo da adsorção e dessorção dos compostos BTX em solução aquosa em sistema batelada utilizando diferentes adsorventes, bem como sugestões para trabalhos futuros.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que há uma grande diferença no tempo de equilíbrio de adsorção dos compostos BTX entre os adsorventes estudados. Para a argila modificada obteve-se um tempo de equilíbrio bem inferior a todos os outros adsorventes, não ultrapassando 50 minutos, sendo a adsorção dos compostos BTX extremamente rápida. Mesmo que cada adsorvente tenha apresentado um tempo de equilíbrio diferente, e tenha-se usada uma massa diferente para os ensaios experimentais, com os quatro adsorventes utilizados obteve-se uma remoção superior a 83% dos compostos BTX, exceto para o benzeno sobre a argila modificada.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para todos os adsorventes estudados, apresentando bons coeficientes de correlação linear. Através do ajuste cinético comprova-se que a adsorção do benzeno é mais rápida sobre os carvões ativados A e B, seguida do o-xileno e tolueno para maior concentração estudada; já para a resina e argila a adsorção do o-xileno foi a mais rápida seguida do tolueno e benzeno. As maiores velocidades iniciais de adsorção foram obtidas com a argila modificada, o que era esperado, pois os tempos de equilíbrio obtidos para os compostos BTX, utilizando argila modificada, foram bem inferiores aos obtidos com os outros adsorventes.

Os modelos de isotermas de adsorção utilizados para o sistema monocomponente se ajustaram bem aos resultados experimentais e, portanto, descrevem com boa precisão o equilíbrio termodinâmico do sistema estudado. No sistema monocomponente, o modelo que melhor descreveu o equilíbrio foi o modelo de Langmuir-Freundlich, pois apresentou a maior média do R^2 . As isotermas de adsorção são favoráveis, sendo que a capacidade máxima de adsorção foi obtida para

o o-xileno quando comparada ao tolueno e benzeno com todos os adsorventes estudados. Com o carvão ativado A obteve-se o maior valor de $q_{\text{máx}}$ (mg/g) para todos os compostos.

Para os modelos de isoterma utilizados na adsorção tricompente, não se obteve bons ajustes com os dados experimentais, principalmente para concentrações elevadas. Quanto à competitividade por sítio ativo de adsorção, verificou-se que a presença de mais de um soluto sobre um único composto não interferiu no processo de adsorção utilizando como adsorvente a argila modificada.

Nos ensaios de dessorção foram obtidos resultados considerados satisfatórios, sendo que 72,5% de benzeno e 63, 1% de tolueno foram dessorvidos utilizando uma solução 50% de metanol. Deste modo, a resina utilizada neste trabalho pode ser regenerada e reutilizada tornando o processo de adsorção mais econômico.

De forma geral, pode-se concluir que todos os adsorventes apresentam boa eficiência de remoção dos compostos BTX. Cada adsorvente possui características próprias e apresentam suas vantagens e desvantagens, que devem ser levadas em consideração para posterior escolha do melhor adsorvente a ser usado para a adsorção dos compostos BTX.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar estudos de adsorção dos compostos BTX em efluentes “reais” da indústria petroquímica;
- ✓ Realizar experimentos de dessorção dos contaminantes adsorvidos na resina com diferentes solventes, de modo a garantir uma máxima dessorção dos compostos estudados;
- ✓ Realizar estudos sobre a dessorção dos contaminantes adsorvidos no carvão ativado e na argila modificada;
- ✓ Desenvolver uma argila organofílica para a adsorção seletiva de compostos orgânicos e/ou metais presentes em efluentes petroquímicos;
- ✓ Criar rotas alternativas de preparação de argilas organofílicas, e estudar melhorias nas propriedades dos materiais obtidos através da comparação de diferentes compostos de modificação e metodologias de preparação em função da aplicação requerida;
- ✓ Avaliar parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs e entropia determinando, assim, a direção na qual os processos físicos e químicos irão ocorrer;
- ✓ Realizar um estudo dinâmico, como adsorção em leito fixo, simulando um processo de tratamento de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS

ADAMS, B. A., HOLMES, E. L. Synthetic ions-exchange resins. **Journal Society Chemical Industry**, Vol. 54, 1935.

AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Vol. 25, Nº. 6B, p. 1145 -1154, 2002.

AL-DURI, B., McKAY, G. Pore diffusion: dependence of the effective diffusivity on the initial sorbate concentration in single and multisolute batch adsorption systems. **Journal of Chemical Technology e Biotechnology**, Vol. 55, p. 245-250, 1992.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=36548&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1290014061546>>. Acesso em 17 novembro de 2010.

BARBOSA, F. L. **Regulamentação do reúso da água em refinarias – análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BERGAYA, F., LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, Vol. 19, p. 1-3, 2001.

BERTAGNOLLI, C., KLEINÜBING, S. J., SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas verde-lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, Vol. 5, p. 074202, 2009.

BILGILI, M. S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 137, p. 157–164, 2006.

BINGZHENG, L., ZHIPING, L., ZHANGGEN, H. Surface – treated

activated carbon for removal of aromatic compounds from water.

Chemical Engineering and Technology, Vol. 32, p. 763-770, 2009.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, Vol. 31, Nº. 1, p. 114-122, 2008.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, Vol. 60, p. 309 – 319, 1938.

BUARQUE, H. L. B., CAVALCANTE JR, C. L., CHIAVONE FILHO, O., SILVA, N. M. Termodinâmica da adsorção multicomponente: revisão dos conceitos e modelos fundamentais, In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 1998.

CADENA, F. Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants. **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 115, p. 756 – 767, 1989.

CARBOMAFRA. Boletim técnico carvão ativado 119 granulado. 2010.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CAVALCANTI, J. V. F. L., ABREU, C. A. M., MOTTA, M. A., BARAÚNA, O. S., PORTELA, L. A. P. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, Vol. 32, Nº. 8, p. 2051-2057, 2009.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CESSA, R. M. A., CELI, L., VITORINO, A. C. T., NOVELINO, J. O., BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Vol. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experiments and model. **Chemical Engineering Science**, Vol. 50, p. 127-141, 1995.

CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, Vol. 41, p. 1979-1986, 2003.

CHERN, J. M., CHIEN, Y. W. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. **Water Research**, Vol. 37, p. 2347 - 2356, 2003.

CHIANG, A. S. T., LEE, C. K., WU, F. Y. Theory of adsorbed solutions: analysis of one-dimensional systems. **Journal American Chemical Engineering**, Vol. 42, Nº. 8, p. 2155-2161, 1996.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora Moderna, São Paulo, 1981.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº. 357, de 17 de março de 2005.

CONCAWE. Environmental classification of petroleum substances: summary data and rationale. **European Oil Companies Organization for Environmental and Health Protection**. Report Nº 01/54, Brussels, 2001.

COONEY, D.O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Lewis Publishers, USA, 1999.

COTORUELO, L. M., MARQUÉS, M. D., MIRASOL, J. R., CORDERO, T., RODRIGUÉZ, J. J. Adsorption of aromatic compounds on activated carbons from lignin: equilibrium and thermodynamic study. **Industrial & Engineering Chemistry**, Vol. 46, p. 4982-4990, 2007.

DAIFULLAH, A. A. M., GIRGIS, B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces**, Vol. 214, p. 181-193, 2003.

DÍAZ, F. R. V. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas asmetcticas organofílicas**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

DIGIANO, F. A. A Simplified competitive equilibrium adsorption model. **Chemical Engineering Science**, Vol. 33, p. 1667-1673, 1978.

DUONG, T. D., NGUYEN, K. L., HOANG, M. Competitive sorption of Na^+ and Ca^{2+} ion on unbleached kraft fibres – a kinetics and equilibrium study. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 301, p. 446 - 451, 2006.

FATORELLI, L. **Proposta de avaliação de risco ecológico para contaminações de petróleo e derivados – estudo de caso**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A. Uso da difração de raios-x para controle do processo de organofilização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Vol. 1, p. 28 – 36, 2006.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 670, 1982.

FRITZ, W., MERK, W., SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – II. Adsorption kinetics in batch reactors. **Chemical Engineering Science**, Vol. 36, p. 721-730, 1981.

GITIPOUR, S., BOWERS, M. T., HUFF, W., BODOCSI, A. 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.

GOBATO, E. A. A. F., LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de

benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. **Química Nova**, Vol. 24, Nº. 2, p. 176-179, 2001.

GULNAZ, O., SAYGIDEGER, S., KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, B120, p. 193–200, 2005.

GUSLER, G. M., BROWNE, T. E., COHEN, Y. Sorption of organics from aqueous solution onto polymeric resins. **Industrial Engineering Chemistry**, Vol. 32, p. 2727-2735, 1993.

HO, S. Y., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 70, p. 115-124, 1998.

HO, S. Y., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, Vol. 34, p. 451-465, 1999.

IP, A. W. M., BARFORD, J. P., MCKAY, G. Reactive black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 337, p. 32–38, 2009.

KEITH, K. H., CHOY, J. F., POTER, G. M. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from waste water onto carbon. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 103, p. 133-145, 2004.

KIKKINIDES, E. S., YANG, R. T. Gas separation and purification by polymeric adsorbents: flue gas desulfurization and SO₂ recovery with styrenic polymers. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Vol. 32, p. 2365-2372, 1993.

KOUYOUMDJIEV, M. S. Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon. Thesis, University of Technology, 1992.

KUNIN, R., MEITZNER, E., BORTNICK, N. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 84, p. 305, 1962.

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

- LIN, S. H., HUANG, C. Y. Adsorption of BTEX from aqueous solutions by macroreticular resins. **Journal of Hazardous Material**, Vol. 70, p. 21-37, 1999.
- LOPES, T. J. **Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- LU, C., SU, F., HU, S. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, Vol. 254, p. 7035–7041, 2008.
- LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- MANGUN, C. L., YUE, Z., ECONOMY, J. Adsorption of organic contaminants from water using tailored ACFs. **Chemistry of Materials**, Vol. 13, p. 2356-2360, 2001.
- MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- MATTSON, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 31, p.116, 1969.
- MELLO, J. M. M., BRANDÃO, H. L., SOUZA, A. A. U., SILVA, A., SOUZA, S. M. A. G. U. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor - modeling and simulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Vol. 70 p. 131–139, 2010.
- MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000. Portaria Nº. 1469, de 29 de dezembro de 2000.
- MOHAN, D., CHANDER, S. Single, binary, and multicomponent

sorption of iron and manganese on lignite. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 299, p. 76 – 87, 2006.

MORRISON, R., BOYD, R. **Química orgânica**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.

MORTLAND, M. M. Clay-organic complexes and interactions. **Advanced Agronomy**, Vol. 22, p. 75-117, 1970.

MULLER, G., RADKE, C. J., PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon – part II: multisolute systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 103, p. 484 - 491, 1985.

MUSTAFA, G. S. **Reutilização de efluentes líquidos em indústria petroquímica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1998.

NETO, A. A. D. **Refino de petróleo e petroquímica**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível <http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/Curso_de_Refino_de_Petroleo_e_Petroquimica.pdf>. Acesso em 24 Setembro 2009.

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

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

PAVAN, F. A., COSTA, T. M. H., BENVENUTTI, E. V., JACQUES, R. A., CÓRDOVA, M. C. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina propilsílica. **Química Nova**, Vol. 27, Nº. 5, p. 730-733, 2004.

PEDROZO, M. F. M., BARBOSA, E. M., CORSEUIL, H. X., SCHNEIDER, M. R., LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002.

PELEGRINICARBON. Boletim técnico carvão ativado cd 500 granulado. 2010

PERUCH, M. G. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

PUROLITE. www.purolite.com.br 2010.

QUEIRÓS, Y. G. C. **Avaliação de resinas poliméricas no processo de purificação de água contaminada com componentes aromáticos.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** John Wiley & Sons, New York, 1984.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of separation technology, a Kirk-Othmer Encyclopedia.** 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas,** Editora Edgard Blücher, Vol. 1, São Paulo, 1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas,** Editora Edgard Blücher, Vol. 3, São Paulo, 1992.

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

SILVA, R. L. B., BARRA, C. M., MONTEIRO, T. C. N., BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública,** Rio de Janeiro, Vol. 18 N^o. 6, p. 1599 -1607, 2002.

SILVA, A., MARIANI, V. C., ULSON DE SOUZA, A. A., GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Numerical study of n-pentane separation using adsorption column. **Brazilian Archives of Biology and Technology,** Vol. 48, p. 267-274, 2005.

SILVEIRA, V. R. **Estudo do desempenho de resinas poliméricas para remoção de H₂S do gás natural.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SINGH, K. P., MOHAN, D., TANDON, G. S., GUPTA, G. S. D. Vapor-phase adsorption of hexane and benzene on activated carbon fabric cloth: equilibria and rate studies. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Vol. 41, p. 2480 - 2486, 2002.

SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos seqüenciais e simultâneos de ozonização e adsorção.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

STANDEKER, S., NOVAK, Z., KNEZ, Z. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 165, p. 1114–1118, 2009.

STREAT M., SWEETLAND L. A. Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymer phases: part I - physical and chemical characterization of adsorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, Vol. B76, p. 115-126, 1998a.

STREAT M., SWEETLAND L. A. Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymer phases: part II - sorption studies. **Process Safety and Environmental Protection**, Vol. B76, p. 127-134, 1998b.

SUMÁRIO MINERAL de 2009. Disponível <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4544>.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas á base de divinilbenzeno. **Química Nova**, Vol. 24, N^o. 6, p. 808-818, 2001.

The Dow Chemical Company. Dowex optipore adsorbents: fluidized

bed properties of dow polymeric adsorbents, 2001.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, Vol. 27, Nº. 3, p. 441 - 446, 2004.

UNUABONAH, E. I., OLU-OWOLABI, B. I., ADEBOWALE, K. O., OFOMAJA, A. E. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated kaolinite clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Vol. 292, p. 202 – 211, 2007.

VARZACACOU, N. N. **Interação de gasolina, benzeno, tolueno e xilenos com argilominerais esmectíticos da formação Resende, bacia de São Paulo**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WEBER, W. J. J., VAN VLIET, B. M. Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons. **Journal American Water Works Association**, Vol. 73, p. 420-426, 1981.

WIBOWO, N., SETYADHI, L., WIBOWO, D., SETIAWAN, J., ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 146, p. 237–242, 2007.

YANXU, L., JIANGYAO, C., YINGHUANG, S. Adsorption of multicomponent volatile organic compounds on semi-coke. **Carbon**, Vol. 46, p. 858 - 863, 2008.

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

YUN, J. H., CHOI, D. K., KIM, S. H. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. **AIChE Journal**, Vol. 45, N^o. 4, 1999.

XU, Z., ZHANG, Q., FANG, H. H. P. Applications of porous resin sorbents in industrial wastewater treatment and resource recovery. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Vol. 33, p. 363-389, 2003.

ZHANWANG, Z., CHUNHUA, X., CAIPING, Y. Adsorption behaviour of XDA-200 resin toward p-nitrophenol in aqueous solution. **Asian Journal of Chemistry**, Vol. 22, p. 2003-2012, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX

Neste Apêndice são apresentados os valores utilizados para construção das curvas de calibração para os compostos BTX (Tabela A.1).

Tabela A.1 - Dados para construção das curvas de calibração dos compostos BTX.

| Ponto | Concentração (mg/L) | Área (Mv/s) | Área (Mv/s) | Área (Mv/s) |
|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Benzeno | Tolueno | o-Xileno |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 10 | 12,473 | 16,498 | 13,368 |
| 2 | 20 | 29,268 | 35,103 | 35,263 |
| 3 | 40 | 59,283 | 52,901 | 66,511 |
| 4 | 60 | 83,034 | 74,921 | 102,844 |
| 5 | 80 | 113,442 | 114,926 | 125,942 |
| 6 | 100 | 135,465 | 139,022 | 178,537 |
| 7 | 120 | 153,547 | 173,183 | 196,233 |
| 8 | 140 | 185,924 | 194,637 | 235,021 |
| 9 | 150 | 209,618 | 209,744 | 253,445 |

Nas Figuras A.1, A.2, A.3 estão representadas as curvas de calibração obtidas para os compostos benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

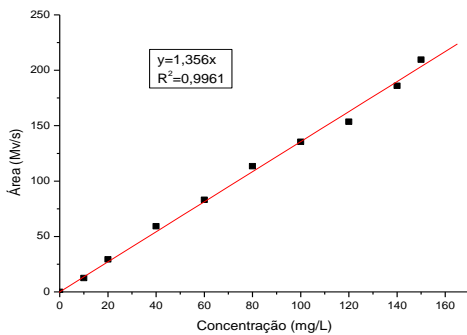


Figura A1 - Curva de calibração do benzeno.

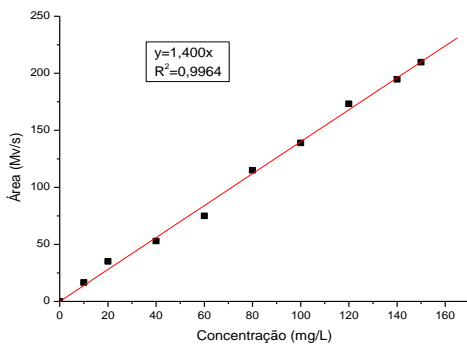


Figura A2 - Curva de calibração do tolueno.

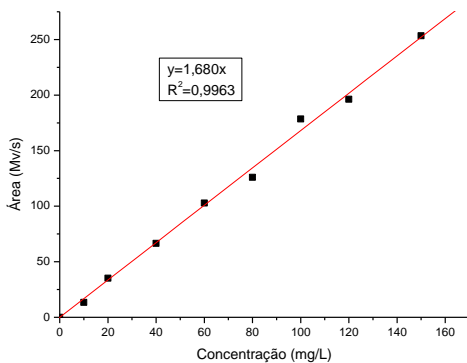


Figura A3 - Curva de calibração do o-xileno.

APÊNDICE B - CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS BTX

A Figura B.1 representa um cromatograma dos compostos BTX obtido no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).

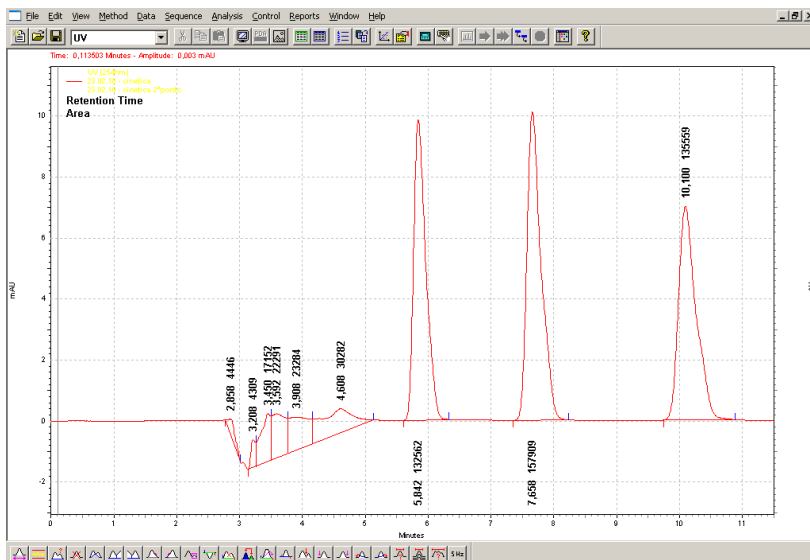


Figura B1 - Cromatograma dos compostos BTX.

Na Figura B.1 é apresentado um cromatograma obtido para os compostos BTX, onde é apresentado o tempo de retenção e a área obtida para cada composto. Para determinar a concentração de cada contaminante é utilizada a curva de calibração relativa a cada composto apresentada no Apêndice A.