



## VI-072 – MAXIMIZAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO DE FENOL POR UMA ARGILA ORGANICAMENTE MODIFICADA

**Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Aluno de Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Livia Aristela Pereira Portela**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Osmar Souto Baraúna<sup>(1)</sup>**

Geólogo pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Geologia e Tecnologia de argilas pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas-SP. Pesquisador da Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

**César Augusto Moraes de Abreu<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Físico-Química aplicada pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutor em Génie de Procédés Industriels pela Université de Technologie de Compiègne, França. Pós Doutor pelo Centre National de la Recherche Scientifique, França. Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

**Maurício Alves da Motta Sobrinho<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande-PB. Doutor em Engenharia Química pelo Institut National Polytechnique de Lorraine, França. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Rua Professor Arthur de Sá, s/n - Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50.740-521 - Brasil - Tel: (81) 2126-7268 - e-mail: jorgevcavalcanti@ig.com.br, mottas@ufpe.br, cesar@ufpe.br, osmar@itep.br

### RESUMO

Esta pesquisa teve como principal objetivo a preparação e a utilização de uma argila organofílica com capacidade de promover a separação do composto fenol, encontrado em larga escala nos efluentes aquosos de indústrias petroquímicas. O trabalho consistiu no preparo de um material adsorvente, partindo-se de cinco tipos diferentes de argilas retiradas de bacias localizadas na Região Nordeste do Brasil, sendo elas: Verde Lodo, Bofe e Chocolate, retiradas do Município de Campina Grande-PB; Lagoa de Dentro e São Jorge, retiradas do Pólo Gessífero do Araripe-Pe. As argilas *in natura* foram tratadas com uma solução de carbonato de sódio, visando à troca dos poli-cátions existentes em suas regiões intercadas pelo cátion sódio, em um reator de bancada, com diferentes concentrações, tempo de contato e temperatura, de acordo com um planejamento experimental 2<sup>3</sup>. Como resposta ao tratamento com carbonato de sódio, fez-se a leitura das viscosidades plásticas (cP ou mPa.s) das suspensões aquosas desse material com 4,86% em massa. Os resultados mostraram que a argila Chocolate, na melhor condição do planejamento experimental, conseguiu uma viscosidade plástica igual a 4 mPa.s, sendo, portanto, escolhida como material adsorvente para dar continuidade à pesquisa. Em seguida, este material foi submetido a um tratamento com sal quaternário de amônio (SQA), em duas concentrações diferentes, visando à troca catiônica de sódio por cátions amônio quaternário. Após o preparo do material adsorvente, foram realizados ensaios adsorptivos de equilíbrio sendo verificado o efeito da concentração do sal quaternário de amônio no processo adsorptivo de remoção do fenol. Verificou-se também a possibilidade da síntese desse material partindo-se da argila *in natura* tratada diretamente com SQA. Escolhido o material adsorvente, fez-se estudos de equilíbrio verificando-se a influência do pH e da temperatura no processo. Os resultados mostraram que a argila Chocolate, tratada inicialmente com carbonato sódio e em seguida com SQA foi o melhor adsorvente, com eficiência de remoção do efluente de até 80%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argilas Organofílicas, Processos Adsorptivos, Remoção de Fenol.

## INTRODUÇÃO

O uso crescente de compostos e produtos originados do petróleo tem acarretado em problemas sérios à saúde humana e ao meio ambiente. A argila hidrofílica montmorilonita é um adsorvente ineficaz para compostos orgânicos aromáticos que se movem frequentemente dos locais contaminados. Entretanto, pode-se realçar a eficiência adsorviva desta argila pela substituição dos cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original pelos surfactantes catiônicos maiores, como os cátions amônio quaternários, criando adsorventes que retardam a migração de tais poluentes (Nahhal *et al.*, 2004).

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 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. A distância interlamelar ou distância interplanar basal também é utilizada para classificar as diferentes argilas existentes (Santos, 2002; Neumann *et al.*, 2000). A Figura 1 ilustra a estrutura cristalina das esmectíticas.

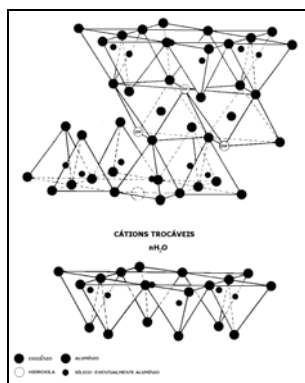


Figura 1: estrutura cristalina das esmectíticas.

Segundo pesquisa realizada, o tratamento de argilas esmectíticas com sais quaternários de amônio em concentrações superiores a sua capacidade de troca de cátions (CTC) corrobora com o aumento da capacidade adsorviva devido à fixação de íons amônio quaternário nas regiões intercamadas e na superfície externa dos argilominerais, bem como aumenta gradativamente a distância interplanar basal (Menezes *et al.*, 2008).

Um trabalho acadêmico desenvolveu um esquema para obtenção da argila organofílica após tratamento com sódio e sal quaternário de amônio, ilustrado na Figura 2. Este grupo de pesquisa baseou-se na substituição dos cátions inorgânicos pelo cátion sódio e em seguida pelo cátion amônio quaternário nas regiões intercamadas (Pereira *et al.*, 2007).

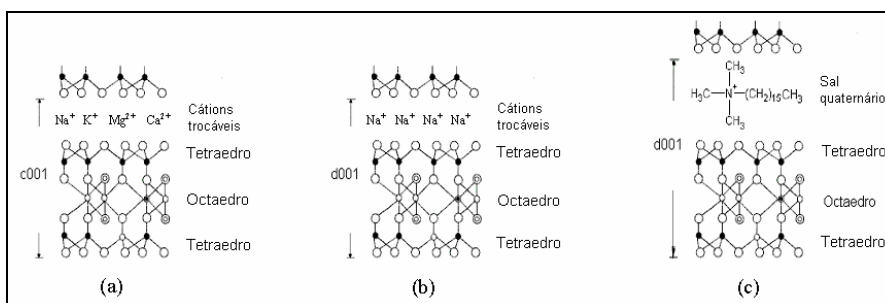


Figura 2: esquema para obtenção de uma esmectita organofílica.

Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica



decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes de baixo custo. A argila montmorilonita, do grupo das esmectitas, é em relação ao carvão ativado bem mais acessível (Rodrigues *et al.*, 2004).

Água misturada com derivados de petróleo é produzida em grandes volumes em muitos processos industriais de produção desses derivados e de refino do óleo. Esta mistura deve ser tratada para separar os derivados de petróleo da água antes que a mesma possa retornar ao meio ambiente ou mesmo ser reutilizada no processo. Geralmente são instalados equipamentos de separação como coalescedores, sedimentadores por gravidade, flotores com ar dissolvido dentre outros, visando reduzir as concentrações dos derivados de petróleo nos efluentes. Os tratamentos com os processos convencionais quando não são economicamente viáveis não apresentam eficiência adequada de separação ou produzem grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (Almeida Neto *et al.*, 2006).

De acordo com uma pesquisa, o fenol aparece nos efluentes de uma refinaria de petróleo oriundo das etapas de craqueamento catalítico, produção de lubrificantes e solventes e nas águas de lavagem da gasolina. Segundo a mesma, a concentração média deste aromático nos efluentes foi  $154 \text{ mg.L}^{-1}$  (Mariano, 2001). Em outro trabalho publicado, a faixa de concentração dos efluentes fenólicos de uma refinaria está entre  $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  (Barros Júnior, 2004).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 357/2005, estabelece parâmetros orgânicos e inorgânicos como padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. Segundo este conselho, a concentração máxima de fenóis totais, em efluentes, não deve exceder  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A presença de grupos hidroxilas confere aos fenóis a capacidade de formar ligações de hidrogênio, o que dá aos mesmos pontos de ebulição acima de compostos orgânicos de massas moleculares próximas. O fenol é um composto sólido de cor branca e aparência cristalina, de fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , massa molar  $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$ , densidade  $1,07 \text{ g.mL}^{-1}$ , ponto de fusão  $40,5^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição  $181,7^\circ\text{C}$  e solubilidade em água a  $20^\circ\text{C}$  igual a 8,3 g para 100 g de água. Apresenta momento dipolar igual a 1,7 D e constante ácida ( $\text{pK}_a$ ) 9,95. É uma molécula com diâmetro igual a 0,62 nm, quando considerada esférica (Solomons *et al.*, 2002; Teng *et al.*, 2000).

Os resíduos líquidos gerados por refinarias possuem diferentes composições químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), amônia, sólidos suspensos, cianetos, sulfetos, compostos nitrogenados e metais pesados, tais como ferro, níquel, cromo, cobre, molibdênio, selênio, vanádio, zinco e cádmio. Buscando-se avaliar e monitorar o impacto ambiental provocado pelo lançamento de efluentes nos corpos hídricos, testes de toxicidade são muito utilizados como indicadores destes danos causados ao ambiente aquático. Os testes realizados em peixes, invertebrados e algas revelaram que a maioria dos efluentes de refinaria é tóxico, provocando nestes organismos, não apenas efeitos letais, como também alterações quanto ao seu crescimento e reprodução (Wake, 2005).

Um estudo afirma que dentre os poluentes orgânicos presentes nos efluentes de refinarias de petróleo em concentrações mais elevadas se destaca o fenol, resíduo que é gerado principalmente no craqueamento catalítico e no fracionamento de óleo cru. Além dessas fontes alguns processos utilizam fenol como solvente, contribuindo para o aumento da concentração de resíduos fenólicos nesses efluentes. Nesta pesquisa, foi avaliado o impacto causado pelo lançamento de efluentes de uma refinaria em um corpo hídrico receptor localizado na Nigéria. Este trabalho verificou que a quantidade de fenol no efluente tratado lançado no delta do rio receptor apresentou um teor de  $1,84 \text{ mg.L}^{-1}$ , valor superior ao máximo permitido pela legislação nigeriana que estabelece  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . O fenol é um dos resíduos mais difíceis de ser removido, normalmente envolvendo processos com eficiência pouco satisfatória e custos operacionais elevados. Além disso, trata-se de uma substância altamente tóxica, que pode provocar mortandade de peixes e outros organismos aquáticos (Otokunefor *et al.*, 2005).

Um grupo de pesquisa utilizou um sistema combinado de adsorção e ultrafiltração de argila caulinita e montmorilonita, concluindo-se que a rejeição à remoção do fenol e do o-cresol estava relacionada com o aumento do pH do sistema. Esta mesma influência pôde ser observada em outros trabalhos científicos (Lin *et al.*, 2005; Irene *et al.*, 1998).

Uma pesquisa observou a eficiência de adsorção do fenol utilizando diferentes tratamentos para ativação de



uma argila bentonita sódica, tais como: surfactante catiônico brometo de cetil-tri-metil-amônio (CTAB), alumínio como pilarizante, CTAB e alumínio combinados (CTAB/Al), ciclohexano, bentonita tratada termicamente a 850 °C durante 30 minutos (tratamento físico isento de agentes químicos) e bentonita *in natura*, tendo os resultados apontado para a argila bentonita CTAB/Al como a mais eficiente e a *in natura* como a menos eficiente. Eles estudaram também a influência da temperatura e verificaram que o aumento da mesma, utilizando 25, 35 e 45 °C, desfavorecia a eficiência adsorptiva (Sameer *et al.*, 2003).

Outro trabalho abordou a influência da modificação das argilas bentonitas nas suas propriedades adsorptivas, tratando-as com brometo de tetra-decil-tri-metil-amônio (TDTAB) e brometo de hexa-decil-tri-metil-amônio (HDTAB), com mudanças em 25%, 50% e 100% da capacidade de troca catiônica desse adsorvente. O tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 7 h e resultados cinéticos indicaram a possível presença de regiões heterogêneas nas superfícies das argilas modificadas com 25% e 50% de sua capacidade de troca catiônica. As argilas modificadas com TDTAB e HDTAB, em 100% da sua CTC, obtiveram os melhores resultados para as eficiências de remoção (Yilmaz *et al.*, 2004).

Avaliando parâmetros termodinâmicos referentes ao estudo da adsorção do p-cloro-fenol na argila montmorilonita TBAM, um pesquisador concluiu que este material pode ser um bom adsorvente para este composto (Akçay, 2005).

Em artigo publicado, foi observada a adsorção do composto fenol e dos isômeros 2, 3 e 4 cloro-fenol, em argilas esmectíticas tratadas com cloreto de tetra-metil-amônio (TMA) e brometo de tetra-metil-fosfônio (TMP). Os experimentos foram realizados com 100 mg de argila em soluções de adsorvato 0,02 a 0,15 mmol.100mL<sup>-1</sup>, em erlenmeyer de 250 mL, a 20 °C. Constatou-se que a argila esmectita tratada com TMP foi melhor adsorvente que a mesma tratada com TMA (Monique *et al.*, 1998).

Outro grupo de pesquisa investigou a adsorção e retenção de hidrocarbonetos presentes na gasolina pelas argilas bentonitas organofílicas modificadas por sais quaternários de amônio, tais como benzil-tri-etil-amônio (BTEA) e hexa-decil-tri-metil-amônio (HDTMA). Os resultados do equilíbrio adsorptivo para o benzeno seguem o modelo de Langmuir, para o BTEA, com capacidade de troca de cátions de 40 a 120%, apresentando uma redução na eficiência de adsorção mediante o aumento da CTC. Já para o HDTMA os resultados apontaram para uma isoterma numa região linear, com CTC de 25 a 100%. Em ambos os casos os resultados para remoção e retenção de contaminantes foram satisfatórios, concluindo que tais materiais podem ser utilizados para conter vazamentos em tanques contendo hidrocarbonetos (Burns *et al.*, 2003).

Tendo em vista a possibilidade da preparação de um material organofílico capaz de provocar a adsorção de fenol em solução aquosa, destacam-se como principais objetivos deste trabalho a preparação e caracterização do material adsorvente, sua utilização para adsorção do fenol, estudo da influência do pH e da temperatura no processo adsorptivo e avaliação estatística do modelo matemático adequado ao processo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 05 amostras de argila *in natura* sendo elas: Verde Lodo, Bofe e Chocolate, originados do Município de Campina Grande, no Estado da Paraíba, e Lagoa de Dentro e São Jorge, oriundas da região conhecida como Pólo Gesseiro do Araripe, no Estado de Pernambuco. As argilas *in natura* foram tratadas com uma solução de carbonato de sódio, visando à troca dos poli cátions existentes em suas regiões intercadas pelo cátion sódio, em um reator de bancada, com diferentes concentrações, tempo de contato e temperatura, de acordo com um planejamento experimental 2<sup>3</sup>, descrito de forma detalhada pela Tabela 1.

**Tabela 1: planejamento experimental para obtenção da argila sódica**

FATORES	NÍVEIS DOS FATORES							
Temperatura (°C)	T <sub>1</sub> = 45				T <sub>2</sub> = 90			
Tempo de contato (h)	t <sub>1</sub> = 3		t <sub>2</sub> = 6		t <sub>1</sub> = 3		t <sub>2</sub> = 6	
Concentração do Na <sup>+</sup> (meq/100 g de argila seca a 300°C)	C <sub>1</sub> =100	C <sub>2</sub> =200	C <sub>1</sub> =100	C <sub>2</sub> =200	C <sub>1</sub> =100	C <sub>2</sub> =200	C <sub>1</sub> =100	C <sub>2</sub> =200
Experimento	T <sub>1</sub> t <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> t <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> t <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> t <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>2</sub> C <sub>2</sub>
Matriz de Planejamento	---	--+	+-	++	+-	++	++	+++



Para conclusão deste estudo foi realizado também um experimento (com repetição) referente ao ponto médio dos fatores, os quais foram:  $T = 67,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4,5\text{ h}$  e  $C = 150\text{ meq.100g}^{-1}$ .

A necessidade de confirmação das respostas induziu a uma ampliação dos estudos calcada na redefinição e minimização de níveis dos fatores. Dando seguimento a este raciocínio foram concebidos oito novos experimentos (também com repetição) resultantes da combinação dos níveis dos fatores temperatura ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), tempo (1,5 horas e 3 horas) e concentração de sódio (50 meq e 100 meq), na construção de um novo planejamento fatorial onde o ponto médio foi o representado pelo experimento  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ horas e } 15\text{ min.}$  e  $C = 75\text{ meq.100g}^{-1}$  de argila. A Tabela 2 mostra como foi realizado este novo planejamento.

**Tabela 2: planejamento experimental para obtenção da argila sódica com diminuição dos fatores**

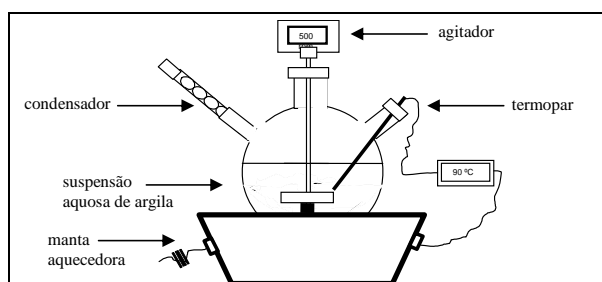
FATORES	NÍVEIS DOS FATORES							
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_0 = 25$				$T_1 = 45$			
Tempo de contato (h)	$t_0 = 1,5$		$t_1 = 3$		$t_0 = 1,5$		$t_1 = 3$	
Concentração do $\text{Na}^+$ (meq/100 g de argila seca a $300^{\circ}\text{C}$ )	$C_0=50$	$C_1=100$	$C_0=50$	$C_1=100$	$C_0=50$	$C_1=100$	$C_0=50$	$C_1=100$
Experimento	$T_0t_0C_0$	$T_0t_0C_1$	$T_0t_1C_0$	$T_0t_1C_1$	$T_1t_0C_0$	$T_1t_0C_1$	$T_1t_1C_0$	$T_1t_1C_1$
Matriz de Planejamento	---	--+	+-	++	+-	++	+-	++

Dentre os cinco tipos de argila *in natura* tratadas com o carbonato de sódio, seguindo os planejamentos representados pelas Tabelas 1 e 2, àquela que revelou melhor propriedade tixotrópica, com viscosidade plástica igual a  $4,0\text{ mPa.s}$ , foi denominada de argila sódica, sendo a mesma submetida a ensaios de ataque com sal quaternário de amônio, tanto na sua versão inicial *in natura* como na nova versão sódica. Para a produção da argila organofílica foram feitos três ensaios, baseados na capacidade de troca catiônica das argilas *in natura* e sódica. A Tabela 3 detalha como foi feita esta parte do experimento.

**Tabela 3: concentração do cátion amônio quaternário para modificação das argilas sódica e *in natura*.**

FATOR DE MODIFICAÇÃO	EXPERIMENTO		
	I (Argila <i>in natura</i> )	II (Argila sódica)	III (Argila sódica)
Concentração do cátion amônio quaternário	Igual a 100% da CTC dessa argila.	Igual a 100% da CTC dessa argila.	Igual a 150% da CTC dessa argila.

O reator utilizado para o preparo destes materiais está mostrado na Figura 3.



**Figura 3: reator com controle e indicação de temperatura e agitação.**

### Preparação da argila sódica

As argilas *in natura* foram secas ao sol, destorroadas em britador de mandíbulas marca Massco Cruscher, modelo 4 x 6 D 1320, moídas em um moinho de disco, marca RENARD, modelo MDA-200, separadas em peneiras ABNT n° 200 (#0,075mm) e calcinadas a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 48h. Foram preparadas dispersões contendo 50 g de argila *in natura* seca a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 500 mL de água deionizada e uma solução de carbonato de sódio, com concentrações do cátion sódio iguais às descritas pelas Tabelas 1 e 2, no reator mostrado na Figura 3. Decorrido o tempo de contato previamente estabelecido no planejamento experimental, as amostras foram filtradas à vácuo e postas para secar a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  em uma estufa com circulação forçada de ar, marca Fanem. Em



seguida as amostras foram destorroadas com auxílio de um almofariz e pistilo e separadas com peneiras ABNT nº 200 (# 0,075mm). Foram preparadas dispersões aquosas desses materiais destorroados e em seguida fez-se as leituras das viscosidades plásticas dessas lamaz, seguindo as recomendações das normas N-2604 e N-2605 da PETROBRAS.

#### **Preparação da argila organofílica**

A argila sódica que apresentou o maior valor da viscosidade plástica foi submetida ao ataque com sal quaternário de amônio, bem como sua versão original *in natura*. Foram postos no reator mostrado na Figura 3 uma massa igual a 32 g de argila *in natura* para o experimento I, 32 g de argila sódica para os experimentos II e III. Em cada experimento utilizou-se 768 mL de água deionizada e uma quantidade de sal quaternário de amônio suficiente para preencher 100% da CTC das argilas *in natura* e sódica (experimentos I e II) e 150% da CTC da argila sódica (experimento III). O sal quaternário de amônio utilizado será o cloreto de hexa-decil-trimetil-amônio. A temperatura do experimento foi 27 °C e o tempo de contato igual a 2 h. Decorrido o tempo necessário para substituição dos cátions inorgânicos pelo amônio quaternário, as três diferentes argilas organofílicas (provenientes dos experimentos I, II e III) foram filtradas à vácuo e secas a 60 °C na estufa com circulação forçada de ar, durante 72 h. Elas foram destorroadas com almofariz e pistilo e separadas com peneiras ABNT nº 200 (# 0,075mm). Elas seguiram então para serem testadas como adsorvente de fenol em soluções aquosas.

#### **Caracterização do Material Adsorvente**

Para caracterização da argila organofílica, foram realizados três ensaios: capacidade de troca de cátions (CTC), realizado no Instituto de Pesquisas Agronômicas (IPA) do Estado de Pernambuco; difratometria de raios-X, realizada em um difratômetro de raios-X marca Rigaku, modelo Ultima; área superficial específica (BET), realizada num analisador de área superficial marca Micromeritics, modelo ASAP 2010; potencial zeta, realizado num medidor de potencial eletroacústico marca MATEC, modelo ESA 9800.

#### **Escolha do material adsorvente por adsorção do fenol**

Para os experimentos de equilíbrio, o tempo de contato foi igual 24 h, para que fosse garantida esta a condição. A mesa agitadora operou com uma rotação igual a 250 RPM. A separação da solução residual fenólica com argila foi realizada através de filtração comum, sendo avaliada a possibilidade de retenção eventual de moléculas deste adsorvato no filtro, algo que não ocorreu.

Foi realizado um estudo de equilíbrio adsorptivo para que fosse escolhida a melhor argila organofílica, entre aquelas correspondentes aos experimentos I, II e III. A faixa de concentração de fenol utilizada correspondeu de 20 mg.L<sup>-1</sup> a 110 mg.L<sup>-1</sup>, com volume igual a 100 mL e massa de argila organofílica igual a 1 g. Obviamente, a argila organofílica que apresentou o melhor resultado no que se refere a menor concentração remanescente de fenol, em solução, no equilíbrio, poderá ser escolhida como material adsorvente, dando continuidade a experimentos futuros.

#### **Variação do pH e da Temperatura no processo adsorptivo**

O estudo adsorptivo foi realizado com diferentes valores de pH, iguais a 7,0, acidificado com ácido sulfúrico, 8,3 representando o estado natural do pH do sistema adsorptivo e 9,0, alcalinizado com hidróxido de sódio. As temperaturas foram iguais a 30 °C e 40 °C, em pH 8,3, utilizando-se uma mesa agitadora com controle de temperatura. A massa de argila organofílica foi igual 2 g e o volume da solução fenólica igual a 100 mL. Foram preparadas 7 soluções analíticas com concentrações iniciais deste aromático entre 20 e 110 mg.L<sup>-1</sup>, suficientemente altas para o efluente de uma refinaria, porém trabalhando-se em condições maximizadas de adversidade e justificando-se o uso dos processos adsorptivos, que não se ajustam bem às baixas concentrações.

#### **Análises das soluções fenólicas**

Em todos os experimentos relacionados ao processo adsorptivo, a metodologia empregada para as análises de fenol na fase líquida foi a cromatografia líquida de alta performance, em um HPLC marca Shimadzu, modelo LC-20A, Prominence, com detector UV ( $\lambda = 270$  nm), utilizando-se uma coluna C-18 Shim-Pack (5  $\mu$ m, 150 x 4,6 mm di) CLC-ODS (M) e fase móvel água 60% e metanol 40%.

#### **Equilíbrio adsorptivo – Isoterma de Langmuir-Freundlich**

O equilíbrio adsorptivo representa o estado de igualdade entre a taxa cinética adsorptiva e dessorptiva. Uma das equações clássicas representantes deste estado é a Isoterma de Langmuir-Freundlich, expressa pela Equação 1:



$$\theta_A = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (1)$$

Nesta equação,  $K_A$  representa a constante de equilíbrio adsorptivo ( $L \cdot mg^{-1}$ ),  $C_A$  a concentração de adsorvato na fase líquida ( $mg \cdot L^{-1}$ ) e  $n$  a intensidade adsorptiva. O valor de  $n$  pode ser igual a 1, descrevendo então a Isoterma de Langmuir, que considera adsorção em monocamadas, ou pode ser diferente de 1, considerando adsorção em multicamadas, previsto pela Isoterma de Freundlich. Defini-se o parâmetro  $\theta_A$  como a fração dos sítios ocupados por adsorção do componente “A” em relação ao total de sítios ocupados na saturação, podendo-se representá-lo de acordo com a Equação 2:

$$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} \quad (2)$$

Sendo  $Q_A$  a concentração de adsorvato na fase sólida ( $mg \cdot g^{-1}$ ) e  $Q_A^{SAT}$  um parâmetro constante que representa a concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente por grama de sólido (grama de adsorvato na saturação por grama de sólido), também denominado de capacidade máxima adsorptiva.

Reescrevendo-se a Equação 1, em função da capacidade máxima adsorptiva e da concentração do adsorvato na fase sólida, obtém-se a Equação 3:

$$\frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (3)$$

Reorganizando-se a Equação 3 e ajustando-se um valor para  $n$ , pode-se obter uma curva linear, conforme expressa a Equação 4:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{K_A Q_A^{SAT}} \left( \frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{Q_A^{SAT}} \quad (4)$$

Os parâmetros  $K_A$  e  $Q_A^{SAT}$  podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear da reta formada. Os valores de  $C_A$  são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de  $Q_A$  podem ser calculados através do balanço geral representado pela Equação 5:

$$Q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (5)$$

Sendo  $C_{A0}$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) a concentração inicial do adsorvato,  $V$  (L) o volume da solução e  $m_s$  (g) a massa do adsorvente.

#### Análise de Variância – ANOVA

A análise de variância (ANOVA) é o método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo (Barros Neto *et al.*, 2002). Esta análise estatística baseia-se na relação existente entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática em torno da média, expressa pela Equação 6:

$$D^2 = \frac{\Sigma(\hat{a} - \bar{a})^2}{\Sigma(a - \bar{a})^2} \quad (6)$$

Sendo  $\hat{a}$  os valores calculados pelo o modelo em relação ao ponto em questão,  $a$  os valores determinados experimentalmente e  $\bar{a}$  a média global.  $D^2$  é chamado de coeficiente de determinação do modelo. O valor máximo de  $D^2$  é 1, e só ocorrerá se não houver resíduo nenhum e, portanto, toda a variação em torno da média for explicada pela regressão. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de  $D^2$ , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas.



## PRIMEIRA ETAPA: OBTENÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Esta etapa da pesquisa consistiu em avaliar qual das argilas seria mais adequada como material adsorvente e qual a concentração ideal de SQA que deveríamos utilizar para sua produção. Avaliou-se também a possibilidade de síntese deste material partindo direto da argila *in natura*, sem a inserção de cátions sódio.

## RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

### *Modificação da Argila In Natura (Síntese das Argilas Sódicas e Organofílicas)*

De acordo com a metodologia descrita, foram obtidos os valores das viscosidades plásticas, das argilas *in natura* e sódica. As argilas de natureza cálcica da região do Araripe-PE (São Jorge e Lagoa de Dentro) não permitiram troca por sódio, após a realização do tratamento com carbonato de sódio, de acordo com o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, descrito pela Tabela 1. Essa extrema dificuldade de capacidade de troca catiônica ficou evidenciada pela invariabilidade dos valores da viscosidade plástica da argila *in natura* tratada com carbonato de sódio. A Tabela 4 sumariza os valores das viscosidades plásticas conseguidas pelas argilas do Araripe-PE.

**Tabela 4: viscosidades plásticas das argilas do Araripe-PE, antes e após tratamento com sódio.**

ARGILAS DA REGIÃO DO ARARIPE-PE	VISCOSIDADE PLÁSTICA (mPa.s)	
	Argila <i>in natura</i>	Argila Tratada com Sódio
São Jorge	2,0	2,0
Lagoa de Dentro	2,0	2,0

Os valores conseguidos para as viscosidades plásticas das argilas da região do Araripe-PE, tratadas com carbonato de sódio, além de serem iguais àqueles apresentados pela argila *in natura*, estão situados muito abaixo do valor de 4 mPa.s, preconizado pela PETROBRAS (Norma N-2604) para argilas sódicas, cujas propriedades as recomendam para uso como agente tixotrópico de fluido de perfuração de poços de petróleo base água. A impossibilidade da permuta cálcio/sódio está provavelmente relacionada à tenacidade com que o cálcio é adsorvido pelas esmectitas, devido à rigidez da camada de água adsorvida por esse cátion. Outra dificuldade de troca relaciona-se à posição particularmente assumida pelo cálcio em relação à estrutura cristalina do argilomineral, quando eventualmente esse cátion, devido à semelhança dimensional do seu diâmetro iônico e os dos vazios existentes na rede cristalina do argilomineral, se encaixa nesses espaços. Em sendo assim, as argilas do Araripe-PE, foram descartadas da condição de matriz para a obtenção da argila organofílica.

Das argilas de Boa Vista-PB, a Verde Lodo revelou comportamento semelhante ao observado com as argilas do Araripe-PE, diferindo, apenas, quanto ao valor da viscosidade proporcionada pelo tratamento T<sub>2</sub>, t<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, conforme pode ser visto na Tabela 5. As argilas Chocolate e Bofe apresentaram valores de viscosidade plástica mais expressivos do que os verificados nos experimentos realizados com a argila Verde Lodo. Em aproximadamente 63% dos experimentos, as viscosidades plásticas das argilas Chocolate e Bofe apresentaram coincidência de valores, em todos os casos abaixo de 4 mPa.s. O maior valor de viscosidade plástica conseguido com a argila Bofe (3,5 mPa.s), foi obtido a partir do experimento em que os maiores níveis dos fatores (T<sub>2</sub>, t<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>) foram considerados. A argila Chocolate revelou viscosidade plástica de 4 mPa.s, na condição experimental em que os fatores envolvidos foram considerados com os seus menores níveis (T<sub>1</sub>, t<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>), como pode ser verificado na Tabela 5.

**Tabela 5: valores das viscosidades plásticas das argilas *in natura* e sódicas de Boa Vista-PB**

EXPERIMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA (mPa.s)		
	Verde-Lodo	Chocolate	Bofe
<i>In natura</i>	2,0	2,5	2,5
T <sub>1</sub> t <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	2,0	4,0	3,0
T <sub>1</sub> t <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	2,0	3,0	3,0
T <sub>1</sub> t <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	2,0	3,0	3,0
T <sub>1</sub> t <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	2,0	3,5	3,0
T <sub>2</sub> t <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	2,0	3,0	3,0
T <sub>2</sub> t <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	2,0	3,0	3,0
T <sub>2</sub> t <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	2,5	3,5	3,5
T <sub>2</sub> t <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	2,0	3,0	3,5

O estudo das repetições autênticas dos experimentos, realizado para a argila Chocolate, demonstrou que ocorreram variações dos valores das respostas (viscosidade plástica) em 44,4%, comparando-se os valores obtidos inicialmente com os valores obtidos pelas repetições. A magnitude dessas variações pode ser desprezada devido à imprecisão de leitura na medição da viscosidade no equipamento viscosímetro FANN 35-A. A Tabela 6 indica os valores das viscosidades plásticas da argila Chocolate, nas condições iniciais (Tabela 5), e da repetição dos experimentos.

**Tabela 6: viscosidades plásticas da argila Chocolate.**

EXPERIMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA (mPa.s)	
	Inicial (Tabela 5)	Repetição
T <sub>1</sub> t <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	4,0	4,0
T <sub>1</sub> t <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	3,0	3,5
T <sub>1</sub> t <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	3,0	3,5
T <sub>1</sub> t <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	3,5	3,5
T <sub>2</sub> t <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	3,0	3,5
T <sub>2</sub> t <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	3,0	3,0
T <sub>2</sub> t <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	3,5	3,0
T <sub>2</sub> t <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	3,0	3,0
Médio (T <sub>m</sub> t <sub>m</sub> C <sub>m</sub> )	3,0	3,0

A resposta da viscosidade plástica da argila Chocolate, após a repetição dos experimentos, demonstrou que a condição experimental (T<sub>1</sub>, t<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>) reproduziu propriedades tixotrópicas na argila tratada equivalente à conseguida no planejamento inicial, atestadas pela viscosidade plástica de 4 mPa.s.

Houve a necessidade de realizar outro planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, descrito pela Tabela 2, devido à condição de tixotropia da argila Chocolate ter sido conseguida com os menores níveis dos fatores do planejamento fatorial descrito pela Tabela 1. Para realização desta etapa, diminuíram-se os níveis de temperatura, tempo de contato e concentração de sódio (T<sub>0</sub>, t<sub>0</sub>, C<sub>0</sub>). Os resultados das viscosidades plásticas para este novo planejamento estão descritos na Tabela 7.

**Tabela 7: viscosidades plásticas da argila Chocolate com níveis dos fatores minimizados.**

EXPERIMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA (mPa.s)	
	Chocolate	Chocolate Repetição
T <sub>1</sub> , t <sub>1</sub> , C <sub>1</sub>	4,0	4,0
T <sub>1</sub> , t <sub>1</sub> , C <sub>0</sub>	2,5	2,5
T <sub>1</sub> , t <sub>0</sub> , C <sub>1</sub>	3,5	3,5
T <sub>1</sub> , t <sub>0</sub> , C <sub>0</sub>	2,5	2,5
T <sub>0</sub> , t <sub>0</sub> , C <sub>0</sub>	2,5	2,5
T <sub>0</sub> , t <sub>0</sub> , C <sub>1</sub>	3,0	3,5
T <sub>0</sub> , t <sub>1</sub> , C <sub>0</sub>	2,5	2,5
T <sub>0</sub> , t <sub>1</sub> , C <sub>1</sub>	3,0	3,5
Médio (T <sub>m</sub> , t <sub>m</sub> , C <sub>m</sub> )	3,0	2,5



Considerando estas premissas, foi admitido que a condição experimental  $T_{1t}C_1$  (45 °C, 3 horas e 100 meq de sódio), que proporcionou viscosidade de 4 mPa.s na argila Chocolate, confirmada na repetição autêntica dos experimentos do planejamento inicial e do planejamento com níveis dos fatores minimizados, poderia representar a condição experimental para replicar satisfatoriamente a argila sódica a ser utilizada na produção da argila organofílica.

Para a produção da argila organofílica, a argila escolhida obviamente pelos valores da viscosidade plástica, foi a argila Chocolate.

#### Caracterização dos Materiais Utilizados

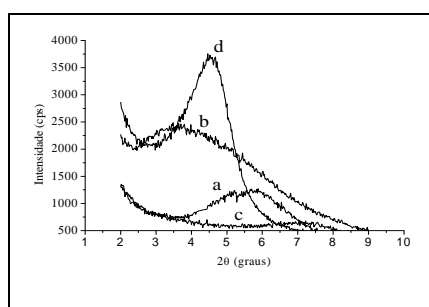
A capacidade de troca de cátions representa o somatório de todos os cátions contidos nas regiões intercamadas do argilomineral. Os resultados desta análise estão descritos na Tabela 8.

**Tabela 8: CTC das argilas *in natura* e chocolate sódica (meq.100 g<sup>-1</sup>).**

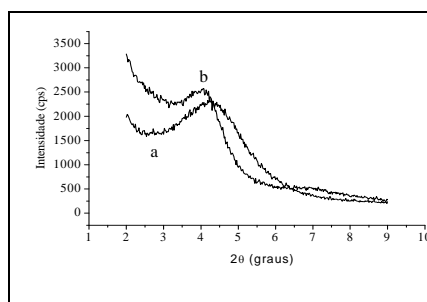
Amostras	Cátions Trocáveis						CTC	pH
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>		
Lagoa de Dentro	67,50	12,80	5,60	1,60	0,00	-	87,5	7,10
São Jorge	21,75	13,65	1,40	0,64	0,00	-	37,44	7,60
Verde	7,40	19,65	6,40	0,62	0,00	1,56	35,6	6,00
Lodo	5,15	17,40	6,60	0,28	0,00	2,39	31,8	5,60
Bofe	17,55	36,20	13,13	0,55	0,10	3,78	71,31	5,90
Chocolate	1,60	2,35	74,74	0,55	0,00	0,00	79,34	10,10
In Natura								
Chocolate Sódica								

Observou-se que a troca de cálcio e magnésio por sódio, na argila Chocolate, foi extremamente bem sucedida. Isto implica numa troca bem mais efetiva com o sal quaternário de amônio uma vez que a argila tratada com sódio é mais suscetível à hidratação.

Os resultados da difração de raios-X para as argilas *in natura* seca a 300°C e hidratada, e sódica seca a 100°C e hidratada estão mostrados na Figura 4. Enquanto que os resultados da difração de raios-X para a argila organofílica antes e após sua utilização como material adsorvente na remoção do fenol estão representados na Figura 5.



**Figura 4: DRX das argilas *in natura* seca (a) e hidratada (b); sódica seca (c) e hidratada (d).**



**Figura 5: DRX da argila organofílica antes da adsorção (a) e a mesma após adsorção do fenol (b).**

Os espaçamentos intercamadas (nm), para as argilas *in natura* seca a 300°C e hidratada, sódica seca a 100°C e hidratada e organofílica antes e após a adsorção do fenol estão mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9: Espaçamentos intercamadas das diferentes formas da argila Chocolate**

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

Os resultados das análises por difração de raios-X mostraram um aumento no espaçamento basal da argila organofílica em relação aos espaçamentos basais das argilas *in natura* e sódica. Também mostraram um leve aumento no pico da argila organofílica após adsorção do fenol quando comparada com a mesma antes da adsorção.

O fato da difração de raios-X da argila sódica ter revelado um pico de 1,260 nm está relacionado a sua secagem realizada após tratamento por sódio. Comparando os raios-X das amostras *in natura* e sódica, ambas sem hidratação, não é possível fazer-se uma análise muito precisa sobre o que aconteceu na região intercamadas da argila sódica nas condições em que elas foram analisadas (por DRX). Isto acontece porque a amostra sódica foi submetida a uma secagem à temperatura de 100 °C por um tempo longo para permitir o peneiramento. Isto provoca uma desidratação da região intercamadas, que é tanto mais severa quanto maior for o tempo de secagem (Souza Santos, 2002). A melhor forma de comparar a eficiência da troca iônica cálcio/sódio corresponde àquela em que se faz um tratamento com água. Neste caso, colocaram-se as duas argilas (*in natura* e sódica) em condições equivalentes de hidratação e a diferença de comportamento adsorptivo entre elas fica evidente. É o que pôde ser visto por comparação entre os DRX das amostras *in natura* e sódica hidratadas, verificado na Figura 4, e ratificado pelos resultados da Tabela 9.

O maior inchamento da argila sódica tratada com água evidencia que houve uma troca cálcio/sódio eficiente. Ou seja, muito cálcio foi trocado por sódio, como ficou visto nos resultados da CTC. A água presente na região intercamadas, notadamente pelo fato de estar associada ao sódio, facilita a posterior troca por sal quaternário.

Os cátions adsorvidos podem se tornar hidratados e se encontrar na forma de íons complexos com água coordenada. No caso do íon cálcio, essa água coordenada ao íon tem uma configuração geométrica octaédrica bem definida e influencia as moléculas de água que se acham próximas. Assim, os íons cálcio diminuem a espessura da camada de água adsorvida pela sua maior carga e pequeno raio iônico, dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. O íon sódio de igual raio iônico e menor carga, com hidratação “frouxa”, permite que a camada de água tenha uma maior espessura a um menor grau de orientação (Souza Santos, 2002).

Foi realizado o ensaio de inchamento Foster com a argila Chocolate *in natura* e sódica. O ensaio de Foster baseia-se no grau de hidratação da argila e é realizado colocando-se 1g de argila em uma proveta de 100 mL contendo 50 mL de água deionizada. Após 24 h em repouso é feita a leitura do inchamento em mL.g<sup>-1</sup>.



Valores iguais ou inferiores a  $2 \text{ mL.g}^{-1}$  são considerados como não inchamento, de 3 a  $5 \text{ mL.g}^{-1}$  como inchamento baixo, de 6 a  $8 \text{ mL.g}^{-1}$  como inchamento médio e acima de  $8 \text{ mL.g}^{-1}$  como inchamento alto (Diaz, 1994). A argila Chocolate *in natura* mostrou inchamento de  $4 \text{ mL.g}^{-1}$ , enquanto que a sódica revelou inchamento de  $15 \text{ mL.g}^{-1}$ .

A área superficial total, que representa a soma entre a área da superfície externa e a área dos poros do material adsorvente, apresentou um valor igual a  $88,70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para a argila organofílica, após a análise de BET.

O potencial zeta, que quantifica a carga superficial da argila organofílica, apresentou os seguintes resultados para suspensões em diferentes valores de pH:  $-7,92 \text{ mV}$  para pH 7,0;  $-36,92 \text{ mV}$  para pH 8,3 e  $-49,79 \text{ mV}$  para pH 9,0.

#### Estudo Adsorativo para Determinação do Material Adsorvente

Os resultados do processo adsorativo estão representados graficamente de acordo com as Figuras 6 e 7. Na Figura 6, os pontos experimentais têm como base a Isoterma de Langmuir-Freundlich, descrita pela Equação 3, enquanto que a Figura 7 tem como referência esta mesma isoterma, porém na sua forma linearizada, como mostra a Equação 4. Puderam-se determinar então  $K_A$  e  $Q^{SAT}$  pelos coeficientes lineares e angulares das retas formadas.

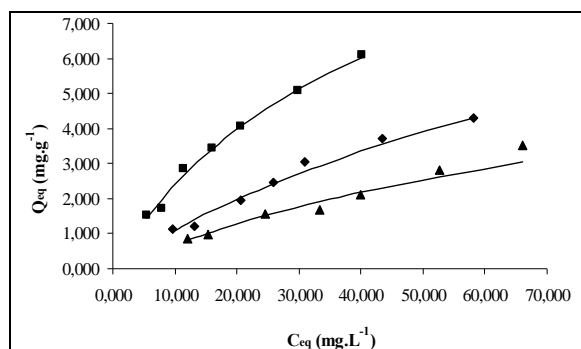


Figura 6: curvas de equilíbrio para diferentes tipos de argila organofílica, provenientes dos experimentos I (▲), II (◆) e III (■).  $T = 27^\circ\text{C}$ ,  $m = 1 \text{ g}$  e  $V = 100 \text{ mL}$ .

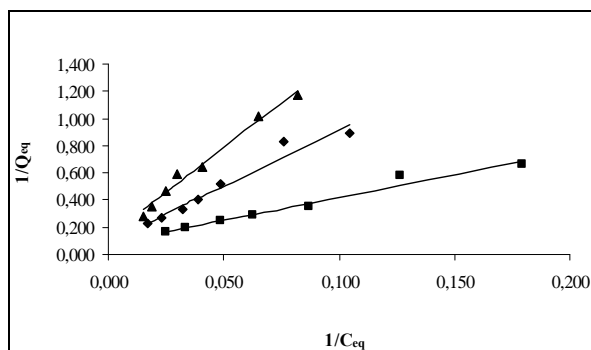


Figura 7: curvas de equilíbrio linearizadas para diferentes tipos de argila organofílica, provenientes dos experimentos I (▲), II (◆) e III (■).  $T = 27^\circ\text{C}$ ,  $m = 1 \text{ g}$  e  $V = 100 \text{ mL}$ .

A Figura 6 indica que a argila que melhor adsorveu o fenol foi organofílica III, resultante da versão sódica tratada com excesso de SQA (150% da CTC). Este resultado converge para a consequência do uso em excesso de SQA em tratamentos que objetivam obtenção de argilas organofílicas, promovendo adsorção do sal, tanto nas regiões intercamadas, quanto nos sítios ativos superficiais dos argilominerais.

A Figura 7, de acordo com os resultados dos coeficientes de regressão linear mostrados na Tabela 10, sugere um valor para a intensidade adsorativa próximo a unidade,  $n \approx 1$ , simplificando o modelo de Langmuir-Freundlich, indicando adsorção em monocamadas. Neste caso o valor da capacidade máxima adsorativa e da constante de equilíbrio independem da massa de adsorvente ou do volume da solução.



Os resultados da capacidade máxima adsortiva ( $Q_A^{SAT}$ ) e da constante de equilíbrio adsorptivo ( $K_A$ ) foram determinados ajustando os dados obtidos experimentalmente à Equação 4. Os valores estão expressos na Tabela 10.

**Tabela 10: capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para diferentes argilas organofílicas.**

Argila Organofílica	Coefficiente de Regressão Linear	Capacidade Máxima Adsorptiva $Q_A^{SAT} (mg.g^{-1})$	Constante de Equilíbrio $K_A (L.mg^{-1})$
I	0,9850±0,0059	7,648±0,102	0,010±0,001
II	0,9582±0,0092	11,004±0,097	0,011±0,001
III	0,9721±0,0062	12,287±0,092	0,024±0,001

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA), desenvolvida para avaliar o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich aos resultados obtidos experimentalmente, pode-se dizer que o mesmo é adequado, pois o coeficiente de determinação do modelo ( $D^2$ ) foi igual a 0,9752 para o experimento I, 0,9812 para o experimento II e 0,9789 para o experimento III, sendo portanto nos três casos próximos à unidade.

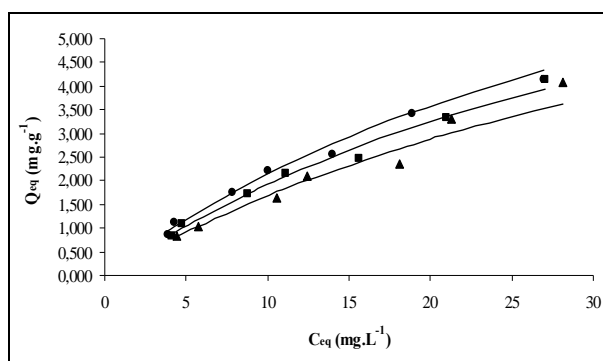
## SEGUNDA ETAPA: INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA

Esta etapa da pesquisa consistiu em avaliar as influências causadas por estes parâmetros físico-químicos dentro do processo adsorptivo. Outras pesquisas, como Lin *et al.*, 2005; Irene *et al.*, 1998 e Sammer *et al.*, 2002, obtiveram resultados semelhantes.

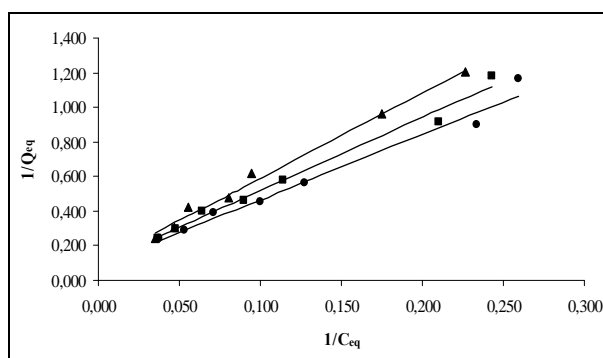
## RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

### Estudo de Equilíbrio Para Variação de pH

Para o estudo de equilíbrio, considerando o efeito provocado pela variação do pH no processo adsorptivo, para valores iguais a 7,0, 8,3 e 9,0, os resultados obtidos encontram-se expressos nas Figuras 8 e 9, que representam a curva de Equilíbrio (Q versus C) e sua respectiva linearização (1/Q versus 1/C).



**Figura 8: curvas de equilíbrio para diferentes valores de pH, 7,0 (●), 8,3 (■) e 9,0 (▲), curva do modelo (linha contínua), T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.**



**Figura 9: curvas de equilíbrio linearizada para diferentes valores de pH, 7,0 (●), 8,3 (■) e 9,0 (▲), curva do modelo (linha contínua), T = 30°C, m = 2 g e V = 100 mL.**

Observou-se que o decréscimo do pH favoreceu ligeiramente a adsorção do fenol, de acordo com os resultados experimentais esboçados. O fenol apresenta  $pK_A$  igual a 9,95, portanto quando seu pH for igual ao  $pK_A$ , ele estará completamente dissociado com carga negativa. Entretanto, entre pH 7 e 9, o mesmo estará parcialmente dissociado com carga negativa. Considerando que os valores obtidos do potencial zeta da argila organofílica, em suspensões aquosas com pH 7,0, 8,3 e 9,0 obtiveram cargas cada vez mais negativas quando do aumento do pH, a afinidade superficial do sistema argila/fenol é mais acentuada em pH 7,0 do que do sistema água/fenol, favorecendo o processo adsorptivo, deslocando naturalmente o equilíbrio para adsorção.

Os resultados da capacidade máxima adsorptiva ( $Q_A^{SAT}$ ), e da constante de equilíbrio adsorptivo ( $K_A$ ) foram determinados utilizando-se a Equação 4 e os dados obtidos experimentalmente ajustados a Isoterma de Langmuir-Freundlich. Os valores estão expressos na Tabela 11.

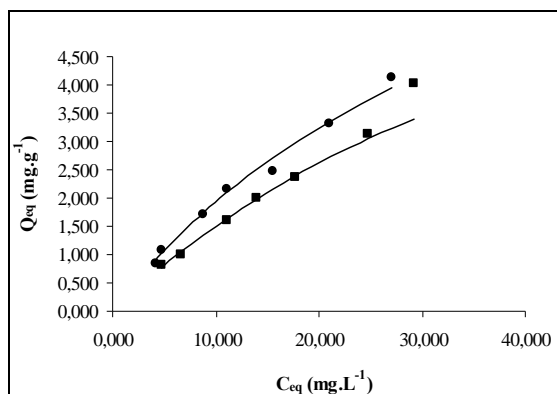
**Tabela 11: capacidade máxima adsorptiva e constante de equilíbrio para diferentes valores de pH.**

pH	Coefficiente de Regressão Linear ( $R^2$ )	Capacidade Máxima Adsorptiva $Q_A^{SAT}$ ( $mg.g^{-1}$ )	Constante de Equilíbrio $K_A$ ( $L.mg^{-1}$ )
7,0	0,985±0,006	11,020±0,094	0,024±0,001
8,3	0,989±0,007	10,349±0,109	0,023±0,001
9,0	0,991±0,005	9,496±0,090	0,021±0,001

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA), desenvolvida para avaliar o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich aos dados experimentais, concluiu-se que o mesmo pode ser perfeitamente aplicado, uma vez que  $D^2$ , definido pela Equação 6, foi próximo à unidade nos três casos, sendo 0,985, 0,979 e 0,982 para pH 7,0, 8,3 e 9,0 respectivamente, indicando a boa representatividade do modelo para prever os valores das concentrações na fase sólida.

#### Estudo de Equilíbrio Para Variação de Temperatura

Fez-se um estudo de equilíbrio considerando o efeito provocado pela variação da temperatura no processo adsorptivo. Foram utilizadas as mesmas soluções aplicadas nas experiências retratadas no item anterior, estando os resultados mostrados nas Figuras 10 e 11.



**Figura 10: curva de equilíbrio para diferentes temperaturas, 30 °C (●) e 40 °C (■), curva do modelo (linha contínua), m = 2 g, pH = 8,3, V = 100 mL.**

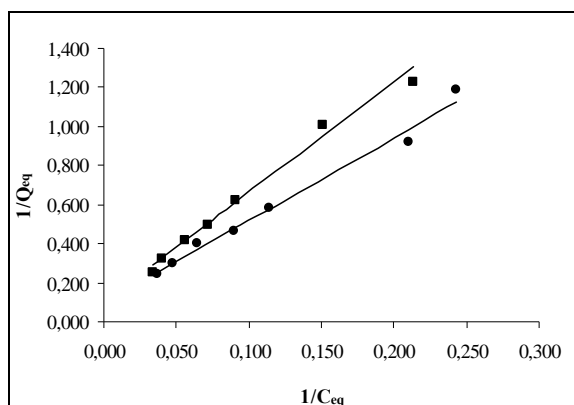


Figura 11: curvas de equilíbrio linearizada para diferentes temperaturas, 30 °C (●) e 40 °C (■), curva do modelo (linha contínua), m = 2 g, pH = 8,3, V = 100 mL.

O resultado indicou que o aumento da temperatura desfavoreceu o processo adsorptivo, pois neste caso, houve o favorecimento à solubilidade do fenol em água, deslocando o equilíbrio para dessorção. Tratou-se, portanto, de uma adsorção física, regida sob forças de interação relativamente fracas. Os resultados da capacidade máxima adsorptiva ( $Q_A^{SAT}$ ) e da constante de equilíbrio adsorptivo ( $K_A$ ) foram determinados utilizando-se a Equação 4 e os dados obtidos experimentalmente ajustados à transformação linear da Isoterma de Langmuir-Freundlich. Os valores estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12: capacidade máxima adsorptiva e constante de equilíbrio para diferentes temperaturas.

T (°C)	Coefficiente de Regressão Linear ( $R^2$ )	Capacidade Máxima Adsorptiva $Q_A^{SAT}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Constante de Equilíbrio $K_A$ (L.mg <sup>-1</sup> )
30	0,989±0,007	10,349±0,109	0,023±0,001
40	0,991±0,004	9,633±0,095	0,018±0,001

Para temperaturas distintas, ocorrerão curvas diferentes, portanto, existirão valores desiguais de  $K_A$ . A dependência entre  $K_A$  e a temperatura pode ser utilizada para se determinar a entalpia de adsorção isostérica, definida por  $\Delta H_{ad}$ , que representa a entalpia de adsorção a um grau de recobrimento constante. Sendo  $K_A$  uma constante de equilíbrio, pode-se utilizar a equação de Van't Hoff para determinação do  $\Delta H_{ad}$ , conforme mostra a Equação 7.

$$\frac{\partial \ln K_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \quad (7)$$

Os resultados obtidos de  $K_A$  permitiram uma prévia avaliação da ordem de grandeza da entalpia de adsorção fenol/argila, sendo a mesma igual a -18 kJ.mol<sup>-1</sup>. Este valor pode ser comparado com o calor de adsorção do processo para-cloro-fenol-argila organofílica, que foi da ordem de -29 kJ.mol<sup>-1</sup> (Akçay, 2001).

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA), desenvolvida para avaliar o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich aos dados experimentais para diferentes temperaturas, pôde-se concluir também que o mesmo pode ser perfeitamente aplicado, uma vez que  $D^2$  foi próximo à unidade nos dois casos, sendo 0,979 e 0,981 para as temperaturas de 30 °C e 40 °C respectivamente.

## CONCLUSÕES

Com relação ao preparo do material adsorvente, pode-se concluir que:

- a) as argilas da região do Araripe-PE não realizaram troca por sódio, devido à rigidez da camada de água adsorvida pelos cátions cálcio, presentes em elevado teor na região intercamadas dessas esmectitas; b) as argilas de Boa Vista-PB, em especial a Bofe e a Chocolate, revelaram boa capacidade de hidratação da região intercamadas, evidenciada pela diferença dimensional do espaçamento basal entre as formas *in natura* e sódica (raios-X) e pelo incremento do valor da viscosidade plástica; c) a argila Chocolate apresentou o maior valor



para viscosidade plástica (4 mPa.s), sendo, por isto, escolhida como matriz para a síntese da argila organofílica utilizada como material adsorvivo; d) a argila organofílica proveniente do experimento III mostrou-se ser o adsorvente mais eficaz na redução dos teores de fenol quando comparada com as argilas organofílicas provenientes dos experimentos I e II devido ao uso em excesso do sal quaternário de amônio, com remoções superiores a 70% (para uma relação de massa e volume iguais a 1 g de argila e 100 mL de solução).

Com relação à variação de pH e temperatura do sistema adsorvivo, pode-se concluir que:

a) os resultados indicaram que a diminuição do pH favoreceu o processo adsorvivo, devido ao fato que neste ponto houve o deslocamento de equilíbrio no sentido da adsorção, favorecendo a interação superficial argila/fenol. Este resultado foi explicado pela diferença de pH utilizado, 7,0, 8,3 e 9,0, comparado com o valor do  $pK_A$  do fenol, 9,95, e com os valores encontrados do potencial zeta da argila organofílica, -7,92 mV para pH 7,0, -36,92 mV para pH 8,3 e -49,79 mV para pH 9,0, ou seja, as cargas superficiais ficaram cada vez mais negativas com o aumento do pH, favorecendo a desorção fenol/argila; b) 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 adsorvivo.

Com relação à modelagem matemática do processo, pode-se concluir que:

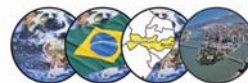
a) o modelo de Langmuir-Freundlich ajustou-se de forma satisfatória aos dados experimentais, conforme pôde ser comprovado pelos valores dos coeficientes de determinação do modelo próximos à unidade, significando que a variação em torno da média foi explicada pela regressão, enquanto que uma pequena parte coube aos resíduos.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Mohand Benachour, UFPE, DEQ, que gentilmente cedeu o cromatógrafo HPLC, necessário para análise das soluções fenólica; ao professor Héber Carlos Ferreira, UFCG, pelo envio da argila Chocolate; Clariant do Brasil, pelo fornecimento do Sal Quaternário de Amônio; ao convênio CAPES/FACEPE e ao Projeto Universal (CNPq) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKÇAY, M., "Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 1-6, 2005.
2. ALMEIDA NETO, A. F., SILVA, A. A., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. RODRIGUES, M. G. F., "Estudo de argilas organofílicas na adsorção de xileno e tolueno", In: *VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba*, 2006.
3. BARROS JÚNIOR, L. M., "Remoção de Fenol de Efluentes de Refinarias de Petróleo", *Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química*, p. 58-62, 2004.
4. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357 / 2005.
5. IRENE, M. C., SAMUEL, C. H., RAYMOND, K. M., "Sorption of nonpolar and polar organics on dicetyldimethylammonium-bentonite", *Waste Management Research*, v. 16, p. 129-138, 1998.
6. LIN, S. H.; HSIAO, R. C.; JUANG R. S.; *Journal of Hazardous Materials*, v.135, p. 134, 2005.
7. MARIANO, J.B., *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
8. MENEZES, R. R.; Avila Júnior M. M.; Santana, L. N. L.; Neves G. A.; Ferreira H. C.; *Cerâmica* v. 54, p. 152, 2008.
9. NAHHAL, Y. E.; SAFI, J.; *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v.3, p.295, 2004.
10. NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P., SARTORI, R. A., SCHMITT CAVALHEIRO, C. C., *Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.
11. PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F. R. V.; *Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, p. 2, 2007.



12. RODRIGUES, M. G. F., SILVA, M. L., DA SILVA, M. G. C., "Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos", *Cerâmica*, v. 50, p. 190-196, 2004.
13. RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, 2 ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1984.
14. SAMEER, AL ASHEH, BANAT, FAWZI, ABU-AITAH, LEENA., "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites", *Separation and purification technology*, v. 33, p. 1-10, 2003.
15. SOLOMONS, G., FRYHLE, C., *Química Orgânica*, 7 ed., São Paulo, LTC, 2002.
16. SOUZA SANTOS, P., *Ciência e tecnologia de argilas*, 2 ed., São Paulo, Edgard Blucher, 2002.
17. WAKE, H., "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 62, p. 131-140, 2004.
18. YASSER E. N., JAMAL S., "Adsorption of benzene and naphthalene to modified montmorillonite", *Journal of food, agriculture & environment*, v. 3, p. 295-298, 2004.
19. YILMAZ, N., YAPAR, S., "Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites", *Applied Clay Science*, v. 27, p. 223-228, 2004.