



II-005 - AVALIAÇÃO DE UM MODELO CINÉTICO ADSORTIVO APLICADO À REMOÇÃO DE FENOL EM ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti⁽¹⁾

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.

Maurício Alves da Motta Sobrinho⁽¹⁾

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.

César Augusto Moraes de Abreu

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.

Osmar Souto Baraúna

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).

Lívia Aristela Pereira Portela

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Endereço⁽¹⁾: 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

RESUMO

Esta pesquisa teve como principal objetivo 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. A argila utilizada neste trabalho é denominada Chocolate, sendo a mesma oriunda da região da Boa Vista, município de Campina Grande-PB (Brasil). O material adsorvente foi preparado através de um tratamento com carbonato de sódio, objetivando a substituição dos polícatões existentes nas regiões intercadas pelo cátion sódio. Em seguida, inseriu-se um sal quaternário de amônio (cloreto de hexa-deciltetri-metil-amônio), visando uma substituição do cátion sódio pelo cátion amônio quaternário, provocando a organofilia do material.

Foram realizados estudos cinéticos ajustando-se os resultados experimentais a modelos cinéticos adsorptivos encontrados na literatura especializada. Dentre os modelos cinéticos estudados, encontram-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. Com o término da cinética, pôde-se também construir uma curva de equilíbrio adsorptivo, utilizando-se para tal a Isoterma de Langmuir-Freundlich. Os resultados finais indicaram uma redução média do teor de fenol em solução de aproximadamente 70% para uma relação de massa/volume igual a 1 g de material adsorvente por 100 mL de solução fenólica, com concentrações iniciais do efluente sintético iguais a 27, 54 e 108 mg.L⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética Adsorptiva, Remoção de Fenol, Argilas Organofílicas.

INTRODUÇÃO

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. 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.*, 2003).

De acordo com Mariano (2001), 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 pesquisa, a concentração média deste aromático nos efluentes foi 154 mg.L^{-1} . Para Barros Júnior *et al.* (2004), a faixa de concentração dos efluentes fenólicos de uma refinaria está entre $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e 60 mg.L^{-1} .

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, além de apresentarem solubilidade elevada com a água. O fenol apresenta solubilidade $8,3 \text{ g}$ por 100 g de água a 20°C , portanto, poderá perfeitamente seguir dissolvido nos leitos dos rios após os despejos industriais (Solomons *et al.*, 2002).

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°C igual a $8,3 \text{ g}$ de fenol para 100 g de água. Apresenta momento dipolar igual a $1,7 \text{ D}$ e constante ácida ($\text{p}K_a$) $9,95$. É uma molécula com diâmetro igual a $0,62 \text{ nm}$, quando considerada esférica (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, sulfitos, 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 são tóxicos, provocando nestes organismos, não apenas efeitos letais, como também alterações quanto ao seu crescimento e à sua reprodução (Wake, 2004).

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, custando cerca de vinte vezes menos (Rodrigues, 2004).

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. O efeito da adsorção é suprimido pela competição da água em relação aos compostos não polares à superfície do material adsorvente. A adsorção dos compostos orgânicos na argila montmorilonita pode ser realçada pela substituição dos cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original pelos surfactantes catiônicos maiores, tais como: hexadecil-trimetil-amônio, HDTMA; tetrametil-amônio (TMA); tetraetil-amônio (TEA); tetrabutil-amônio (TBA); e benzil-trimetil-amônio (BTMA). Adsorventes surfactantes retardam a migração de tais poluentes no ambiente sub-superficial tornando-se uma barreira eficaz do transporte dos mesmos nos solos (Yasser *et al.*, 2005).

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

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. Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for bivalente (como por exemplo, Ca^{2+} ou Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (como o Al^{3+}), apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, denominando-se assim argilas do tipo dioctaédrico. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 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 d001, chamada distância interlamelar ou distância interplanar basal, também é utilizada para classificar as diferentes argilas existentes (Neumann *et al.*, 2000).

Vários são os artigos na literatura que tratam da remoção de fenol por adsorção em argilas organofílicas, entre eles pode-se citar: Lin *et al.* (2005), em que os autores utilizaram um sistema combinado de remoção de fenol por adsorção e ultrafiltração com argila caulinita e montmorilonita. Segundo estes pesquisadores a rejeição à remoção do fenol e do o-cresol estava relacionada com o aumento do pH do sistema; Irene *et al.* (1998), estudaram a influência do pH para modificação das isotermas de adsorção do fenol na “DCDMA-bentonite”, que se traduziu numa ligeira modificação nas mesmas, onde o aumento do pH diminuiu a afinidade da argila utilizada com o adsorbato; Sameer *et al.* (2003), observaram a eficiência da adsorção do fenol, em batelada, utilizando diferentes tratamentos para ativação de uma argila bentonita sódica, tais como: surfactante catiônico cetil-trimetil-amônio brometo (CTAB), alumínio como pilarizante, CTAB e alumínio misturados (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, entre 25, 35 e 45°C, desfavoreceu o processo adsorptivo, devido ao fato do processo estudado ser exotérmico; Yilmaz *et al.* (2004), realizaram um estudo sobre a influência da modificação das argilas bentonitas nas suas propriedades adsorptivas, tratando-as com tetradecil-trimetil-amônio-brometo (TDTAB) e hexadecil-trimetil-amônio-brometo (HDTAB), com mudanças em 25%, 50% e 100% da capacidade de troca catiônica desse adsorvente.

Tendo como principal escopo a obtenção de uma argila organofílica capaz de realizar com eficiência a remoção por adsorção do composto fenol em soluções aquosas, detalham-se os principais objetivos deste trabalho: tratamento preliminar na argila *in natura* através da inserção em suas regiões intercamadas do cátion sódio (utilizando carbonato de sódio) e posteriormente de um cátion amônio quaternário (utilizando cloreto de tri-metil-hexa-decil-amônio), obtendo assim uma argila organofílica; estudo cinético adsorptivo em três soluções analíticas de fenol, obtendo o tempo de equilíbrio e a constante cinética adsorptiva associada ao modelo utilizado; obtenção dos parâmetros principais associados aos processos adsorptivos, como a constante de equilíbrio e a capacidade máxima adsorptiva do sistema argila-fenol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Buscou-se, pelo tratamento com sal quaternário de amônio (cloreto de tri-metil- hexa-decil amônio), que a argila esmectítica previamente tratada com sódio, através da troca catiônica pela inserção de carbonato de sódio, em condições otimizadas, desenvolvesse propriedades organofílicas e tixotrópicas equivalentes às exigidas pela Norma N-2258 da PETROBRAS, para argilas utilizadas como fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo, capazes de adsorver fenol e deixar o efluente nas condições estabelecidas pela Resolução 357/2005 do CONAMA.

O tratamento da argila com carbonato de sódio foi realizado com uma proporção de 50 g de argila Chocolate (oriunda da região da Boa Vista, município de Campina Grande) *in natura* com 500 mL de água deionizada e 10 mL de uma solução 265 g.L⁻¹ deste sal, agitando a dispersão a 800 RPM, durante 3 h, a uma temperatura 45 °C, em um “balão de três bocas” com controle de temperatura e agitação. A dispersão foi filtrada à vácuo e o sólido foi posto em uma estufa com circulação forçada de ar à 100 °C durante 24 h. Em seguida, a argila sódica foi destorroada em almofariz e peneirada (# 0,075 mm).

O tratamento com sal quaternário de amônio realizou-se com a argila Chocolate sódica em concentrações de sal quaternário de amônio igual a 150% da sua capacidade de troca de cátions (CTC), no mesmo sistema anterior, com temperatura ambiente (27 °C) e agitação a 800 RPM, durante 2 h. Realizou-se a filtração à

vácuo e o sólido foi posto na estufa com circulação forçada de ar a 60°C durante 72 h. A argila organofílica foi então destorroada e peneirada (# 0,075 mm).

A figura 1 mostra o sistema utilizado para produção da argila organofílica.

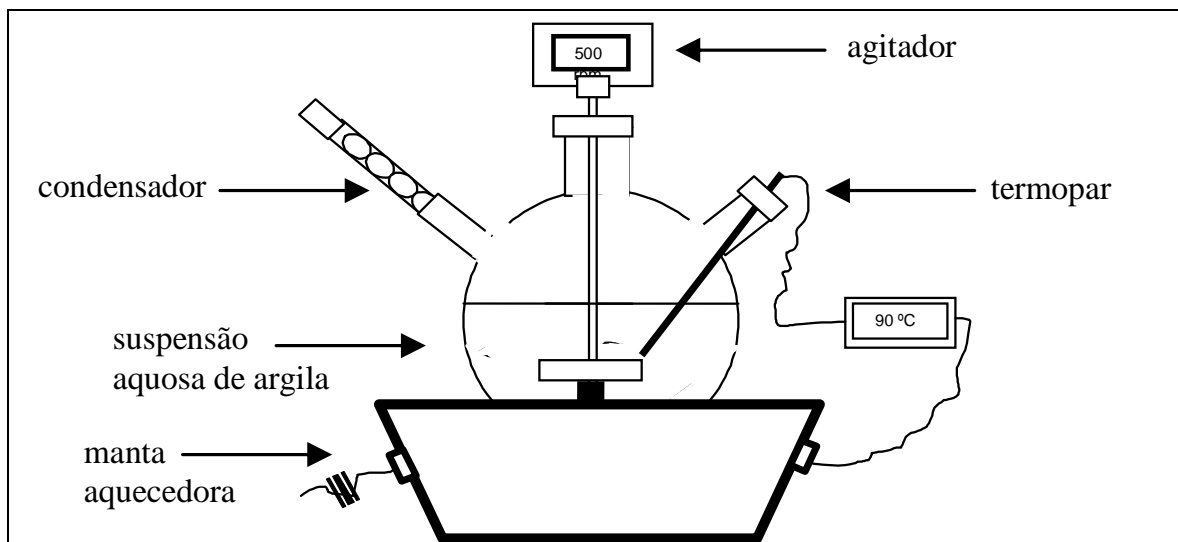


Figura 1: reator com controle e indicação de temperatura e agitação.

O estudo cinético foi realizado com três soluções analíticas com volume 100 mL e concentrações iniciais 27 mg.L⁻¹, 54 mg.L⁻¹ e 108 mg.L⁻¹, medidos através da cromatografia líquida de alta performance, HPLC. A massa de adsorvente utilizada foi igual a 1 g. A temperatura ambiente foi igual a 30 °C e o pH do sistema 7,0.

Para o estudo cinético, dois modelos foram utilizados, avaliando-se o ajuste dos pontos experimentais a ambos. Os modelos foram os de Lagergren, aplicados em Akçay, 2005 e Yilmaz *et al*, 2004, também denominados de modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações 1 e 2:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{1ads} (Q - Q_{eq}) \quad (1)$$

$$\frac{dQ}{dt} = k_{2ads} (Q - Q_{eq})^2 \quad (2)$$

Onde Q_{eq} (mg.L⁻¹) é a concentração de equilíbrio na fase sólida e Q (mg.L⁻¹) é a concentração na fase sólida ao longo do tempo, k_{1ads} (min⁻¹) e k_{2ads} (g.mg⁻¹.min⁻¹) as constantes cinéticas adsorptivas referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A solução analítica das Equações 1 e 2 estão descritas pelas Equações 3 e 4 respectivamente:

$$\ln(Q - Q_{eq}) = \ln Q_{eq} - k_{1ads} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_{2ads} Q_{eq}^2} + \left(\frac{1}{Q_{eq}} \right) t \quad (4)$$

De acordo com o modelo representado pela Equação 3, pode-se determinar a constante k_{1ads} através do coeficiente angular obtido da reta plotada entre $\ln(Q - Q_{eq})$ versus t . Pode-se comparar o valor teórico do Q_{eq} calculado através do coeficiente linear obtido com o Q_{eq} experimental.



Para a Equação 4, a linearização é feita entre t/Q versus t , onde o coeficiente linear deverá ser utilizado no cálculo do k_{2ads} . Pode-se comparar também o valor obtido pelo Q_{eq} teórico, através do coeficiente angular da reta, com o Q_{eq} experimental.

Os valores das concentrações de fenol na fase sólida Q (mg.g^{-1}) são determinados através do balanço de massa adsorptivo representado pela Equação 5:

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

Onde C_{A0} e C_A (mg.L^{-1}) são as concentrações de fenol na fase aquosa, medidos no HPLC, V (L) é o volume da solução e m (g) a massa do material adsorvente.

Após a finalização cinética, com a obtenção das concentrações de equilíbrio, pode-se determinar os valores da capacidade máxima adsorptiva e da constante de equilíbrio, utilizando-se o modelo de Langmuir-Freundlich, representado pela Equação 6:

$$\frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (6)$$

Reorganizando-se a Equação 6, pode-se obter uma equação que, dependendo do valor adotado para n , será perfeitamente ajustada por uma curva linear, conforme mostra a Equação 7:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{K_A Q_A^{SAT}} \left(\frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{Q_A^{SAT}} \quad (7)$$

Os parâmetros K_A (constante de equilíbrio) e Q_A^{SAT} (capacidade máxima adsorptiva) podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear da reta formada (RUTHVEN, 1984).

A análise de variância (ANOVA) é o método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo (Barros Neto, 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 8:

$$D^2 = \frac{\Sigma(\hat{a} - \bar{a})^2}{\Sigma(a - \bar{a})^2} \quad (8)$$

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: AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO ADSORTIVO

Esta etapa da pesquisa consistiu em avaliar qual dos modelos cinéticos adsorptivos estaria mais adequado aos dados experimentais obtidos. Os modelos testados foram os de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem, representados pelas Equações 3 e 4.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Os resultados experimentais ajustaram-se mais adequadamente ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, conforme mostra a Figura 2.

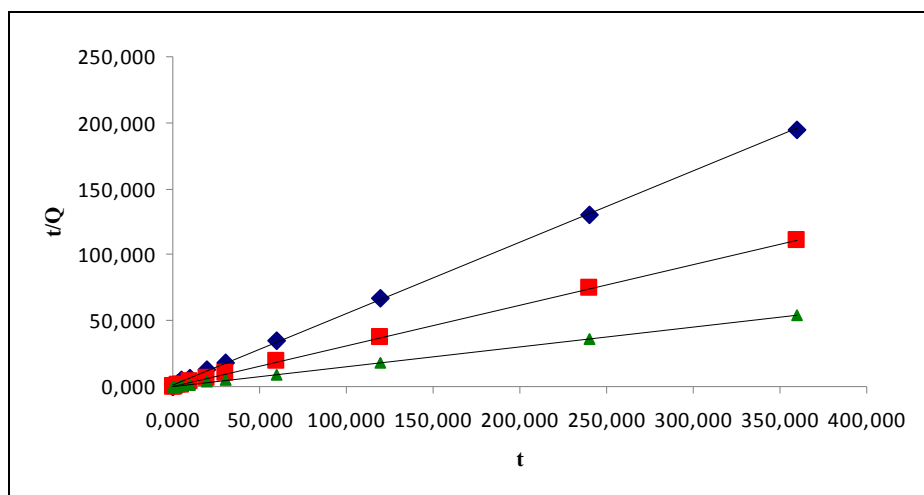


Figura 2: Adequação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aos dados experimentais.
 $C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1}$ (♦), $C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1}$ (■), $C_0 = 108 \text{ mg.L}^{-1}$ (▲).

De acordo com a Equação 4, o valor da constante cinética para o modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser obtido através do coeficiente linear destas retas ($1/k_{2\text{ads}}Q_{\text{eq}}^2$). A concentração na fase sólida, no equilíbrio, também pode ser determinada através do coeficiente angular ($1/Q_{\text{eq}}$) da reta formada. Estes dados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Valores referentes a linearização do Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	Coefficiente de Regressão Linear	Concentração de Equilíbrio (Q_{eq}) (mg.g ⁻¹)	Constante Cinética ($K_{2\text{ads}}$) (g.mg ⁻¹ min. ⁻¹)
27	1,016	0,540	0,9998	1,852 (modelo)	0,287
				1,846 (experimental)	
54	0,292	0,309	0,9999	3,236 (modelo)	0,327
				3,231 (experimental)	
108	0,126	0,150	0,9998	6,667 (modelo)	0,177
				6,677 (experimental)	

A média obtida entre os valores determinados experimentalmente para a constante cinética adsorptiva para o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi $k_{2\text{ads}} = 0,264 \pm 0,077 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

O resultado obtido para as concentrações na fase sólida experimental e ajustado ao modelo descrito pela Equação 4 está mostrado na Figura 3.

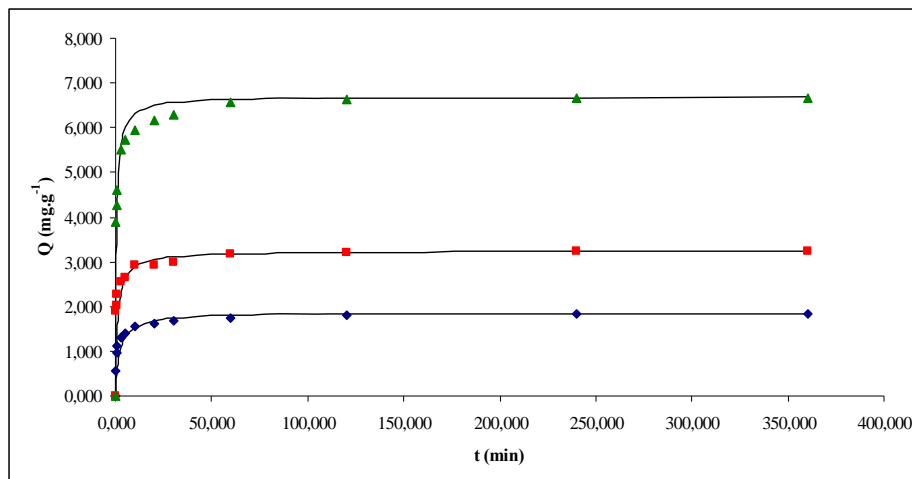
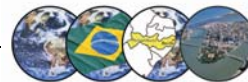


Figura 3: Cinética adsortiva na fase sólida, $C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacklozenge), $C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacksquare), $C_0 = 108 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacktriangle). $T = 30^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, $m = 1,0 \text{ g}$ e $\text{pH } 7,0$.

A análise estatística demonstrou que o modelo cinético adsortivo de pseudo-segunda-ordem ajustou-se aos dados experimentais. Segundo a mesma, os valores do coeficiente de determinação do modelo, descrito pela Equação 8 foi 0,966 para $C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1}$, 0,952 para $C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1}$ e 0,972 para $C_0 = 108 \text{ mg.L}^{-1}$. Portanto, nos três casos, próximos à unidade.

SEGUNDA ETAPA: EQUILÍBRIO ADSORTIVO

Após a realização da cinética, com os pontos de equilíbrio obtido, pode-se construir uma curva representando a Isoterma de Langmuir-Freundlich, descrita pela Equação 7.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Com o encerramento da cinética adsortiva, determinou-se através das concentrações de equilíbrio nas fases líquida e sólida, utilizando-se a Isoterma de Langmuir-Freundlich na sua forma linearizada (Equação 7), a capacidade máxima adsortiva e a constante de equilíbrio. A Figura 4 mostra a reta obtida com os pontos de equilíbrio $(1/Q)_{eq}$ e $(1/CA)_{eq}$.

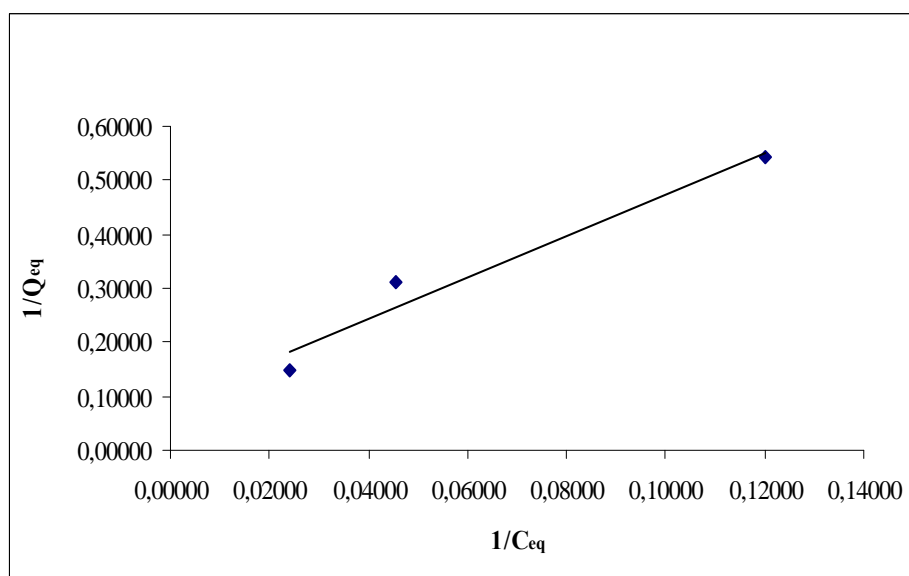


Figura 4: Adequação do Modelo de Langmuir-Freundlich para os dados de equilíbrio.



Utilizando-se a Equação 7, determinou-se a capacidade máxima adsortiva, $Q_A^{SAT} = 11,020 \pm 0,094 \text{ mg.g}^{-1}$, a constante de equilíbrio adsorptivo, $K_A = 0,024 \pm 0,001 \text{ L.mg}^{-1}$. O coeficiente de regressão $R^2 = 0,9847 \pm 0,0058$, mostra que existe uma boa aproximação linear entre $1/Q_{eq}$ e $1/C_{eq}$, sugerindo, portanto, que $n \cong 1$.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a argila Chocolate organofílica é um material adsorvente com potencial elevado para remoção do fenol, com eficiência superior a 70% de remoção, numa relação de 1 g de adsorvente para 100 mL de solução fenólica;

O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem ajustou-se aos dados experimentais, uma vez que os coeficientes de determinação do modelo foram para os três experimentos, próximos à unidade;

O modelo de Langmuir-Freundlich pode ser utilizado nos dados de equilíbrio para determinação da capacidade máxima adsorptiva e da constante de equilíbrio.

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 dicytyldimethylammonium-bentonite", *Waste Management Research*, v. 16, p. 129-138, 1998.
6. MARIANO, J.B., *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
7. 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.
8. 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.
9. RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, 2 ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1984.
10. 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.
11. SOLOMONS, G., FRYHLE, C., *Química Orgânica*, 7 ed., São Paulo, LTC, 2002.
12. SOUZA SANTOS, P., *Ciência e tecnologia de argilas*, 2 ed., São Paulo, Edgard Blucher, 2002.
13. 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.
14. YASSER E. N., JAMAL S., "Adsorption of benzene and naphthalene to modified montmorillonite", *Journal of food, agriculture & environment*, v. 3, p. 295-298, 2004.
15. YILMAZ, N., YAPAR, S., "Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites", *Applied Clay Science*, v. 27, p. 223-228, 2004.