



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

Letícia Fachin Vivas

Caracterização de argilas e biomassa da cana-de-açúcar e utilização  
como adsorventes na remoção de BTX

São José do Rio Preto  
2013

Letícia Fachin Vivas

Caracterização de argilas e biomassa da cana-de-açúcar e utilização  
como adsorventes na remoção de BTX

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Ambiental, Linha de Pesquisa: Sistemas Anfifílicos e Estruturados, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ieda Ap. Pastre Fertoni

São José do Rio Preto  
2013

Vivas, Letícia Fachin.

Caracterização de argilas e biomassa da cana-de-açúcar e utilização como adsorventes na remoção de BTX / Letícia Fachin Vivas. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2013.

125 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Iêda Aparecida Pastre Fertonani  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Adsorção. 3. Benzeno. 4. Biocombustíveis. 5. Cana -de- açúcar. I. Fertonani, Iêda Aparecida Pastre. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 544

Letícia Fachin Vivas

Caracterização de argilas e biomassa da cana-de-açúcar e utilização  
como adsorventes na remoção de BTX

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Ambiental, Linha de Pesquisa: Sistemas Anfifílicos e Estruturados, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ieda Ap. Pastre Fertoni  
UNESP – São José do Rio Preto, SP  
Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera Ap. de Oliveira Tiera  
UNESP – São José do Rio Preto, SP

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rose Mary Zumstein Georgetto Naal  
USP – Ribeirão Preto, SP

São José do Rio Preto  
7 de junho de 2013

Dedico este trabalho à minha família e, principalmente, ao meu avô (*in memoriam*), que hoje se faz presente, mais do que nunca, no meu coração.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a DEUS, pela minha existência, por me capacitar e me fortalecer na fé por cada uma das vezes em que eu pensei em desistir. Cada batalha foi fundamental para que meu crescimento profissional, acadêmico e pessoal.

À toda a minha família, por toda a paciência, amor, compreensão e por todo o alicerce que me manteve firme, permitindo que eu continuasse de pé durante esta caminhada. Gostaria de destacar meus pais, Nilce e Deoclécio, pela sua incansável torcida, indispensável para o resultado. Muito obrigada!

À minha orientadora Prof. Dr<sup>a</sup>. Iêda A. Pastre Fertonani, pelo apoio, respeito, confiança no meu trabalho e por todo o amor com que eu tenho contado durante os 5 anos de convivência acadêmica. Também ao Prof. Dr Fernando Luis Fertonani, que sempre pode complementar o meu aprendizado com o seu conhecimento. Obrigada!

Ao Instituto de química da UNESP Araraquara e à Lilian Torquatto, pelas análises térmicas realizadas.

Ao meu amigo Rafael Macedo, pela ajuda em diversos momentos, principalmente nos momentos difíceis em que parecia tudo dar errado. Sua paciência e ajuda também se fizeram de grande valia. Além do mais, obrigada pelas ajuda com os DRX.

A todos os meus amigos e amigas que participaram dessa transição de fase da minha vida, complementando o apoio quando foi necessário. Vou citar alguns: Cassy, Vanessa, Jéssica, Fabrine, Carol, Raphael, entre outros...

À FAMÍLIA do Laboratório de Fotoquímica (Airton, Filipe, Bruno, Paulo, Lucas, Mariana, Vagner, Rafael Nunes e demais) por aturarem tanto tempo. Adorei trabalhar com vocês! Tenho certeza que somos uma família e me lembrarei de cada um com muito carinho, já que trabalhamos em um ambiente maravilhoso, com muita união e companheirismo.

Por último, mas não menos importante, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido.

**“A PACIÊNCIA COM OS OUTROS É AMOR.  
A PACIÊNCIA CONSIGO PRÓPRIO É ESPERANÇA  
A PACIÊNCIA COM DEUS É FÉ”**

Adel Bestavros.

## RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a interação dos compostos orgânicos benzeno, tolueno e xileno, denominados BTX, com sistemas constituídos por argila, argila ácida, fibra de cana-de-açúcar e celulose, com o propósito de avaliar a efetividade na remoção dos BTX, nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, bem como as energias ligadas a estes processos. Nos experimentos, foi utilizada a argila bentonita, nome genérico dado a argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita. A bentonita foi tratada com ácido clorídrico a fim de promover a ativação ácida. A biomassa de cana-de-açúcar, foi primeiramente lavada para remoção de sólidos solúveis e posteriormente, procedeu-se hidrólise ácida e extração com dioxano para remoção da lignina e obtenção da celulose (e hemicelulose). Os adsorventes utilizados neste trabalho foram caracterizados por análise térmica, espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios X, cujos resultados evidenciaram que ocorreu a ativação ácida da argila e a remoção parcial da lignina da fibra de cana-de-açúcar. Foram realizados estudos de solubilidade dos BTX em misturas etanol/água, por meio de medidas da intensidade de fluorescência e da absorvância, bem como a avaliação da capacidade adsorvente dos BTX. O adsorvente e adsorbato ficaram em contato por 2 horas na suspensão, sendo centrifugados e procedendo-se a leitura do sobrenadante com as mesmas técnicas utilizadas para os estudos de solubilidade. As isotermas de adsorção e o cálculo das energias livres de adsorção permitiram uma caracterização preliminar dos sistemas que apresentaram adsorção favorável. Por meio da aplicação, às isotermas, dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e DRK foi possível melhor compreender o mecanismo de adsorção em cada caso, considerando o sistema solvente, o adsorvente e o adsorbato. A aplicação dos modelos matemáticos aos estudos cinéticos, em fase aquosa, descrevem adsorção por cinética de pseudo-segunda ordem favorecida pela habilidade dos adsorbatos formarem dímeros em solução aquosa. Observou-se que as diferenças estruturais dos compostos orgânicos interferiram nos mecanismos de adsorção.

Palavras-chave: BTX, adsorção, caracterização.



## ABSTRACT

In this work, we studied the interaction of organic compounds benzene, toluene and xylene, called BTX, with systems consisted of clay, acid clay, sugar cane fiber and cellulose, with the purpose of evaluating the effectiveness in removing BTX, harmful to the environment and human health as well as the energies associated with these processes. In the experiments we used a clay called bentonite, generic name given to the clay predominantly composed of clay mineral montmorillonite. The bentonite was treated with hydrochloric acid to promote acid activation. The biomass of cane sugar was first washed to remove soluble solids and subsequently proceeded to acid hydrolysis and extraction with dioxane to the removal of lignin and obtention of cellulose (and hemicellulose). The adsorbents used in this work were characterized by thermal analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction, and the results showed that occurred the acid activation of the clay and partial removal of the lignin from sugar cane fiber. The evaluation of the adsorbent capacity of the BTX in bentonite, acid bentonite, cellulose and sugar cane fiber, was performed in solvent with different proportions ethanol/water. The adsorbent and adsorbate were in contact in the suspension, then they were centrifuged and after, proceeded to the read of the supernatant by UV and fluorescence. The adsorption isotherms and calculation of free energies of adsorption allowed a preliminary characterization of the systems that showed favorable adsorption. Through the application of the mathematical models, Langmuir, Freundlich and DRK, to the isotherms, was possible to better understand the mechanism of adsorption in each case, considering the solvent system, the adsorbent and the adsorbate. The application of mathematical models to kinetic studies in aqueous phase, describe adsorption by pseudo-second-order kinetics favored by the ability of the adsorbates to form dimers in aqueous solution. It was observed that the structural differences of organic compounds interfered in the mechanisms of adsorption. Benzene and toluene showed preferential adsorption in cellulose and clay having favorable parameters for adsorption by the Freundlich and DRK model, and indicating cooperative adsorption facilitated by the increase of concentration and in the pores of the adsorbent. Xylene was preferentially adsorbed in cellulose and fiber and followed the Langmuir model, indicating superficial adsorption in monolayer.

Keywords: BTX, adsorption, characterization.

## LISTA DE FIGURAS

	Pg.
<b>Figura 1:</b> Estrutura química dos BTX.	21
<b>Figura 2:</b> Evolução do número de áreas contaminadas cadastradas.	25
<b>Figura 3:</b> Constatações de grupos contaminantes presentes nas águas contaminadas.	26
<b>Figura 4:</b> Esquema da estrutura de uma argila esmectita (montmorilonita).	29
<b>Figura 5:</b> Composição estrutural da biomassa da cana-de-açúcar	31
<b>Figura 6:</b> Esquema da obtenção da fibra de cana-de-açúcar e da celulose utilizados nos estudos a partir do bagaço.	43
<b>Figura 7:</b> Esquema do estudo cinético.	46
<b>Figura 8:</b> Curvas TG/DTG/DTA da bentonita pura, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . *picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	51
<b>Figura 9:</b> Curvas TG/DTG/DTA da bentonita após tratamento ácido, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . *picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	52
<b>Figura 10:</b> Curvas TG/DTG/DTA do bagaço da cana-de-açúcar lavado, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . *picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	53
<b>Figura 11:</b> Curvas TG/DTG/DTA da celulose e hemicelulose, extraídas a partir da fibra de cana-de-açúcar após lavagem para remoção de sólidos solúveis, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . *picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).	54
<b>Figura 12:</b> Comparação entre as curvas termogravimétricas da fibra de cana-de-açúcar após lavagem para remoção de sólidos solúveis e da celulose extraída a partir da fibra de cana-de-açúcar após lavagem.	55
<b>Figura 13:</b> Comparação entre as derivadas das curvas termogravimétricas da fibra de cana-de-açúcar após lavagem para remoção de sólidos solúveis e da celulose extraída a partir da fibra de cana-de-açúcar após lavagem.	56
<b>Figura 14:</b> Espectros de infravermelho para a bentonita (preto) e bentonita ácida (vermelho).	57
<b>Figura 15:</b> Espectros de infravermelho para a fibra (preto) e celulose (vermelho).	58
<b>Figura 16:</b> Curva de difração de raios X (DRX) da bentonita (preto) e da bentonita ácida (vermelho).	59

<b>Figura 17:</b> Curva de difração de raios X (DRX) da celulose.	60
<b>Figura 18:</b> Espectroscopia na região do ultravioleta em 100% etanol para a) benzeno; b) tolueno e c) xileno.	62
<b>Figura 19:</b> Absorvância em função da concentração dos analitos nas diferentes proporções de solvente etanol/água: a) benzeno, $\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm; b) tolueno, $\lambda_{\text{máx}} = 261$ nm; c) xileno, $\lambda_{\text{máx}} = 265$ nm.	63
<b>Figura 20:</b> Espectros de fluorescência dos compostos em 100% etanol para a) benzeno, $\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm; b) tolueno, $\lambda_{\text{exc}} = 261$ nm; c) xileno, $\lambda_{\text{exc}} = 265$ nm.	66
<b>Figura 21:</b> Intensidade de fluorescência do benzeno nos diferentes solventes.	67
<b>Figura 22:</b> Intensidade de fluorescência do tolueno nos diferentes solventes.	67
<b>Figura 23:</b> Intensidade de fluorescência do xileno nos diferentes solventes.	67
<b>Figura 24:</b> Isotermas de adsorção do benzeno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.	70
<b>Figura 25:</b> Isotermas de adsorção do tolueno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.	71
<b>Figura 26:</b> Isotermas de adsorção do xileno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.	72
<b>Figura 27:</b> Isotermas de adsorção obtidas a partir da análise fluorimétrica do benzeno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.	76
<b>Figura 28:</b> Isotermas de adsorção obtidas a partir da análise fluorimétrica do tolueno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.	77
<b>Figura 29:</b> Isotermas de adsorção obtidas a partir da análise fluorimétrica do xileno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.	78
<b>Figura 30:</b> Quantidade de benzeno em função do tempo de contato para a) fibra e b) celulose.	86
<b>Figura 31:</b> Quantidade de tolueno em função do tempo de contato para a) fibra e b) celulose.	87
<b>Figura 32:</b> Quantidade de xileno em função do tempo de contato para a) fibra e b) celulose.	88

## LISTA DE TABELAS

		Pg.
<b>Tabela 1</b>	Produção nacional de derivados de petróleo (barris).	19
<b>Tabela 2</b>	Constantes físico-químicas de alguns componentes dos derivados de petróleo.	22
<b>Tabela 3</b>	Classificação dos compostos presentes na gasolina.	23
<b>Tabela 4</b>	Padrão de aceitação dos BTX para consumo humano.	24
<b>Tabela 5</b>	Relação entre o valor de $R_L$ e a possibilidade de adsorção.	35
<b>Tabela 6</b>	Valores obtidos pelos difratogramas de Raio-X das amostras de argila (natural e modificada).	60
<b>Tabela 7</b>	Coefficientes de absorvidade molar e coeficiente de correlação linear dos BTX nos diferentes solventes.polaridade do mesmo.	64
<b>Tabela 8</b>	Comprimento de onda máximo dos BTX nos diferentes solventes.	65
<b>Tabela 9</b>	Coefficiente angular e coeficiente de correlação linear do benzeno nos solventes.	67
<b>Tabela 10</b>	Coefficiente angular e coeficiente de correlação linear do tolueno nos solventes.	67
<b>Tabela 11</b>	Coefficiente angular e coeficiente de correlação linear do xileno nos solventes.	67
<b>Tabela 12</b>	Comprimento de onda máximo de emissão dos BTX nos diferentes solventes.	68
<b>Tabela 13</b>	Energia livre de adsorção, $\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> ), para os compostos orgânicos nos diferentes meios estudas e cada adsorvente, análise UV-vis.	73
<b>Tabela 14</b>	Energia livre de adsorção, $\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> ), para os compostos orgânicos nos diferentes meios estudas e cada adsorvente, análise fluorescência.	79
<b>Tabela 15</b>	Parâmetros obtidos a partir do tratamento matemático de Langmuir para tolueno e xileno em etanol 80%.	80
<b>Tabela 16</b>	Parâmetros obtidos a partir do tratamento matemático de Freundlich.	81
<b>Tabela 17</b>	Parâmetros obtidos a partir da linearização da isoterma de DRK para o benzeno em meio de 100% etanol.	82
<b>Tabela 18</b>	Parâmetros obtidos a partir da linearização da isoterma de Freundlich.	84
<b>Tabela 19</b>	Parâmetros obtidos a partir da linearização da isoterma de DRK.	84
<b>Tabela 20</b>	Modelos matemáticos seguidos preferencialmente por	85

	medidas de absorvância.	
<b>Tabela 21</b>	Modelos matemáticos seguidos preferencialmente por medidas de fluorescência.	85
<b>Tabela 22</b>	Parâmetros obtidos após a modelagem cinética para o benzeno.	86
<b>Tabela 23</b>	Parâmetros obtidos após a modelagem cinética para o tolueno.	87
<b>Tabela 24</b>	Parâmetros obtidos após a modelagem cinética para o xileno.	88
<b>Tabela 25</b>	Tempo de adsorção e quantidade máxima adsorvida para cada BTX em água.	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTX	Benzeno, tolueno e xileno
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
H	Constante da Lei de Henry
Sa	Solubilidade do soluto em água
Ps	Pressão parcial do soluto
K <sub>ow</sub>	Constante de partição octanol-água
d <sub>001</sub>	Espaçamento basal interlamelar
$\Delta G^0$	Energia livre de adsorção
K <sub>d</sub>	Constante de distribuição
C <sub>ads</sub>	Concentração adsorvida
C <sub>eq</sub>	Concentração em equilíbrio
R	Constante dos gases ideias
T	Temperatura
Q <sub>m</sub>	Quantidade máxima adsorvida
K <sub>L</sub>	Constante de equilíbrio de Langmuir
R <sub>L</sub>	Parâmetro de equilíbrio de Langmuir
K <sub>f</sub>	Constante de Freundlich
n	Grau de Dependência da Concentração no Equilíbrio
DRK	Dubinin-Radushkevitch-Kaganer
C <sub>m</sub>	Capacidade máxima de adsorção
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi
E	Energia livre de adsorção
q <sub>e</sub>	Quantidade do composto adsorvido no equilíbrio
q <sub>t</sub>	Quantidade do composto adsorvido no tempo t
k <sub>1</sub>	Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira-ordem
k <sub>2</sub>	Constante de velocidade da reação de pseudo-segunda-ordem
h	Velocidade de adsorção inicial
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DRK	Dubinin-Radushkevitch-Kaganer

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	18
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
2.1	Características da gasolina utilizada no Brasil	19
2.2	Compostos monoaromáticos presentes na gasolina – BTX	21
2.3	Poluição ambiental por BTX	23
2.4	Influência do etanol na mobilidade dos BTX	26
2.5	Adsorventes	27
2.5.1	Argilas naturais e sintéticas	27
2.5.2	Biomassa oriunda da agroindústria	30
2.6	Conceito de Adsorção	31
2.6.1	Isotermas de adsorção	32
2.6.2	Modelos Matemáticos de Adsorção	34
2.6.2.1	Modelo de Langmuir	34
2.6.2.2	Modelo de Freundlich	36
2.6.2.3	Modelo de Dubinin-Radushkevitch-Kaganer	37
2.7	Cinética de adsorção	38
2.7.1	Modelagem Cinética: pseudo-primeira ordem	38
2.7.2	Modelagem Cinética: pseudo-segunda ordem	39
3	<b>OBJETIVOS</b>	40
3.1	Objetivo Geral	40
3.2	Objetivos Específicos	41
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	41
4.1	Reagentes utilizados	41
4.2	Metodologia experimental	41
4.2.1	Preparo das soluções estoque de cada composto BTX	41
4.2.2	Estudo da solubilidade dos BTX	42
4.2.3	Ativação da argila	42
4.2.3.1	Preparo da argila ácida	42
4.2.4	Tratamento da fibra de cana-de-açúcar	43
4.2.4.1	Extração Aquosa	44
4.2.4.2	Extração Lipídica	44
4.2.4.3	Extração de Lignina	44
4.2.5	Estudo da capacidade adsorvente	45
4.2.6	Cinética de adsorção	45
4.2.7	Caracterização dos adsorventes	46

4.2.7.1	Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)	46
4.2.7.2	Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho	47
4.2.7.3	Difratometria de Raio X	47
4.2.8	Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível e Espectrofluorescência	48
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	50
5.1	Caracterização dos diferentes adsorventes empregando as técnicas TG/DTG/DTA, FTIR e DRX	50
5.1.1	TG/DTG e TG-DTA	50
5.1.2	Infravermelho	56
5.1.3	DRX	59
5.2	Estudos de solubilidade dos hidrocarbonetos em etanol e misturas de etanol e água	61
5.3	Fluorescência dos BTX	65
5.4	Adsorção dos hidrocarbonetos	68
5.4.1	Adsorção por espectrofotometria	68
5.4.2	Adsorção por fluorescência	73
5.5	Linearização das isotermas de adsorção	79
5.5.1	Modelo matemático de LANGMUIR	79
5.5.2	Modelo matemático de FREUNDLICH	80
5.5.3	Modelo matemático de DRK	81
5.6	Aplicação dos modelos matemáticos das isotermas obtidas pelos dados de fluorescência	82
5.7	Estudo da cinética de adsorção	85
6	<b>CONCLUSÕES</b>	90
7	<b>TRATAMENTO DE RESÍDUOS</b>	90
8	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	91
<b>APÊNDICE A</b>	<b>ARGILAS E ARGILAS ORGÂNICAS EM SUSPENSÃO AQUOSA: REMOÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM.</b>	97
<b>APÊNDICE B</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 100% de etanol – ULTRAVIOLETA.	113
<b>APÊNDICE C</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 80% de etanol – ULTRAVIOLETA.	114
<b>APÊNDICE D</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 100% de etanol – ULTRAVIOLETA.	115



<b>APÊNDICE E</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 80% de etanol – ULTRAVIOLETA.	116
<b>APÊNDICE F</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 100% de etanol – ULTRAVIOLETA.	117
<b>APÊNDICE G</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 80% de etanol – ULTRAVIOLETA.	118
<b>APÊNDICE H</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 100% de etanol – FLUORESCÊNCIA.	119
<b>APÊNDICE I</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 80% de etanol – FLUORESCÊNCIA.	120
<b>APÊNDICE J</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 100% de etanol – FLUORESCÊNCIA.	121
<b>APÊNDICE K</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 80% de etanol – FLUORESCÊNCIA.	122
<b>APÊNDICE L</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 100% de etanol – FLUORESCÊNCIA.	123
<b>APÊNDICE M</b>	Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 80% de etanol – FLUORESCÊNCIA.	124
<b>APÊNDICE N</b>	Aplicação dos modelos matemáticos das cinéticas para o benzeno: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.	125
<b>APÊNDICE O</b>	Aplicação dos modelos matemáticos das cinéticas para o tolueno: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.	125
<b>APÊNDICE P</b>	Aplicação dos modelos matemáticos das cinéticas para o xileno: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.	125



## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, de tubulações e de pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos; esgotos sanitários provenientes dos banheiros e dos refeitórios da empresa, entre outras. Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos (IMMICH, 2006).

Um efluente líquido possui características físicas, químicas e biológicas de acordo com a sua origem. Quando despejado com seus poluentes característicos nos corpos receptores causam a sua poluição (MATOS, 2010).

A possível presença de solventes aromáticos em efluentes líquidos, principalmente de indústrias petrolíferas, representa um problema para o bom desempenho de sistemas de tratamento. O descarte desses efluentes líquidos no meio ambiente representa não somente um grande impacto ambiental, como também um problema de saúde pública devido à natureza carcinogênica desses produtos (CAVALCANTI *et al.*, 2009; CORSEUIL, SANTOS e FERNANDES, 1997).

Em função da problemática ambiental causada pela presença de produtos contaminantes nos efluentes líquidos, estudos para a remoção dos mesmos apresentam-se relevantes no que tange à capacidade de descontaminação, visando atender as recentes exigências das legislações ambientais (CAVALCANTI *et al.*, 2009; JAYNES e VANCE, 1999; SEIFI, *et al.*, 2010).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Características da gasolina utilizada no Brasil

A cada ano, aumenta o consumo de derivados de petróleo no mundo. No Brasil, não podia ser diferente. De acordo com Agência Nacional de Derivados de Petróleo (ANP), a produção nacional de derivados de petróleo vem aumentando desde 2009, sobretudo no mês de janeiro, quando se compara o ano de 2012 com 2013 (11,9%), Tabela 1.

**Tabela 1:** Produção Nacional de Derivados de Petróleo (barris).

	2009	2010	2011	2012	2013	Variação do acumulado no ano 2013 /2012(%) <sup>1</sup>
Janeiro	52.357.328	56.148.397	57.146.496	59.793.372	66.903.964	11,9
Fevereiro	50.659.782	51.510.436	54.046.771	58.407.842		
Março	57.808.158	49.534.988	60.357.492	61.026.675		
Abril	52.233.724	54.554.080	56.051.714	60.565.176		
Maio	55.429.591	55.056.966	60.996.725	61.865.764		
Junho	55.563.213	56.814.030	55.497.681	62.028.962		
Julho	57.166.055	60.685.746	53.630.970	62.012.278		
Agosto	59.854.694	55.659.102	54.710.526	63.919.451		
Setembro	56.678.910	54.647.130	59.544.744	62.379.826		
Outubro	56.811.566	56.588.905	61.776.379	61.612.798		
Novembro	56.733.402	58.848.071	57.685.788	60.861.534		
Dezembro	58.825.749	61.960.656	60.654.367	64.316.982		
Janeiro	52.357.328	56.148.397	57.146.496	59.793.372		
Fevereiro	50.659.782	51.510.436	54.046.771	58.407.842		
<b>Total do ano</b>	<b>670.122.171</b>	<b>672.008.507</b>	<b>692.099.653</b>	<b>692.099.653</b>	<b>66.903.964</b>	

Fonte: ANP.

<sup>1</sup> Variação percentual do somatório dos valores desde o mês de janeiro até um determinado mês do ano de 2013, em relação ao somatório do mesmo período do ano de 2012.

A gasolina é constituída por mais de 22 substâncias e, em contaminações com este derivado de petróleo, os compostos que têm maior importância ambiental são os BTX (benzeno, tolueno e xileno) por serem os componentes mais solúveis em água.

Os hidrocarbonetos componentes da gasolina visam melhorar o desempenho do combustível. A cadeia desses hidrocarbonetos pode ser linear, contendo de 4 a 12 átomos de carbonos e representando de 60 a 90% do volume do combustível, ou aromática (10 a 40% do volume), como por exemplo, os BTX e os HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

Frequentemente são adicionados à gasolina compostos oxigenados como alcoóis e éteres, os aditivos, para melhorar a octanagem e diminuir a emissão de monóxido de carbono na combustão. A gasolina brasileira é peculiar, já que apresenta em sua composição a mistura com etanol. No entanto, o aumento da presença de etanol no ambiente ocasiona uma alteração no comportamento da gasolina no meio ambiente, pois altera também a solubilidade, mobilidade e biodegradação da mesma nos corpos aquáticos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; FERNANDES e CORSEUIL, 1997).

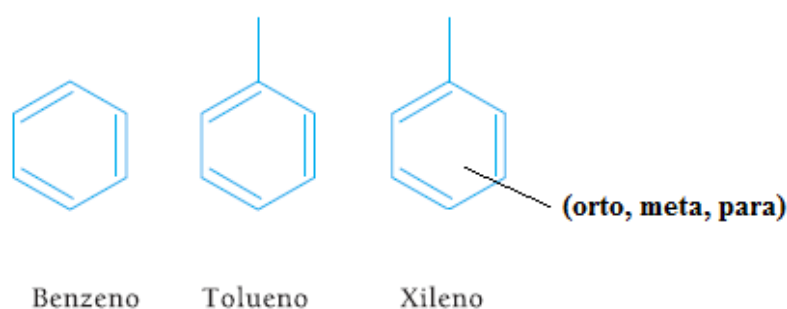
Quanto maior o número de átomos de carbono na molécula, menos volátil é o hidrocarboneto, visto que as interações predominantes de Van der Waals tornam-se mais intensas devido à maior área superficial, principalmente em cadeias lineares. Por outro lado, em um derramamento de gasolina, por exemplo, os compostos que são rapidamente volatilizados são aqueles com menor número de átomos de carbono na cadeia. À medida que a cadeia de carbonos aumenta, a mobilidade do composto no solo torna-se menor, tendendo a ficar adsorvido à matéria orgânica (FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001).

Quando presentes no solo, por derramamento ou deposição atmosférica, os componentes da gasolina, por apresentarem boa mobilidade, infiltram-se rapidamente e podem atingir a água subterrânea, na ausência de barreiras geológicas. Uma vez na água subterrânea, a gasolina não se mistura completamente, criando outra fase acima do nível freático. Da fase livre, parte dos compostos se solubiliza e, mesmo sua solubilidade sendo baixa, os valores encontrados nas águas subterrâneas provenientes deste tipo de contaminação estão muito acima dos valores tolerados (CORSEUIL e MARINS, 1997; FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001).

## 2.2 Compostos monoaromáticos presentes na gasolina – BTX

Por sua larga utilização industrial, foram escolhidos para o desenvolvimento deste trabalho os compostos: benzeno, tolueno e xileno (grupo BTX), Figura 1, que são usados na fabricação de vários produtos, como colas, diluentes, tintas vernizes, removedores, além de fazer parte da composição do petróleo (CAVALCANTI *et al.*, 2009; HELENO *et al.*, 2010; MAZZEO, 2009; SEIFI *et al.*, 2010).

No caso de efluentes, o Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, Regulamenta a Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente no Estado de São Paulo. A SEÇÃO II - Dos Padrões de Emissão, em seu artigo 19, determina que em efluentes líquidos deve haver ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral (Decreto 8.468/76).



**Figura 1:** Estrutura química dos BTX.

A Tabela 2 apresenta as constantes físico-químicas para o benzeno, tolueno e orto-xileno. Os mesmos apresentam baixos valores para a constante da Lei de Henry (H), indicando a baixa concentração molar de equilíbrio dos mesmos na fase líquida em relação à fase gasosa devido a sua elevada volatilidade e baixa solubilidade em água,  $S_a$ , calculada pela equação 1. A constante da Lei de Henry indica que os BTX se volatilizam rapidamente para a atmosfera a partir de águas superficiais, possuindo esses valores próximos. A solubilidade em água segue a ordem: Benzeno > Tolueno > Xileno. Como consequência, a constante de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) segue a ordem

inversa: Benzeno < Tolueno < Xileno, indicando que o xileno possui maior possibilidade de bioacumulação. Embora ligeiramente solúveis em água pode ocorrer alguma remoção dos BTX da atmosfera pelas precipitações. Quando derramados no solo, grande parte irá evaporar, havendo pequena tendência de adsorverem-se à matéria orgânica e conseqüentemente, possuindo alta mobilidade no ambiente. Assim, além de evaporar, parte infiltra no solo podendo alcançar a água subterrânea (FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001; SILVA, 2005).

$$S_a = H P_a \quad (1)$$

Onde  $P_a$  representa a pressão parcial do soluto,  $S_a$  é a solubilidade do soluto e  $H$  é a constante de Henry.

**Tabela 2:** Constantes físico-químicas de alguns componentes dos derivados de petróleo (adaptado de FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001).

<b>Composto</b>	<b>H</b>	<b>S<sub>a</sub></b>	<b>K<sub>ow</sub></b>	<b>P.E.</b>	<b>P.F.</b>
Benzeno	5,5 x 10 <sup>-3</sup>	1,75 x 10 <sup>6</sup>	1,58	80	5,5
Tolueno	6,6 x 10 <sup>-3</sup>	5,35 x 10 <sup>5</sup>	2,13	110,6	-94,9
Xileno (orto)	5,1 x 10 <sup>-3</sup>	1,98 x 10 <sup>5</sup>	2,38	144,5	-25,2

H – constante de Henry (m<sup>3</sup>.atm/mol);

S<sub>a</sub> – Solubilidade na água (µg/L);

K<sub>ow</sub> – Coeficiente de partição octanol-água (log)

P.F. – Ponto de fusão (°C);

P.E. – Ponto de ebulição (°C);

Tratando-se do benzeno, a absorção do mesmo pelo organismo provoca efeitos tóxicos afetando o sistema nervoso central, causando, de acordo com a quantidade absorvida, narcose e excitação seguidas de sonolência, tonturas, cefaléia, náuseas, taquicardia, dificuldade respiratória, tremores, convulsões, perda da consciência e morte. A doença conhecida como benzenismo é o resultado do conjunto de sinais, sintomas e complicações, decorrentes da exposição aguda ou crônica ao benzeno. Sendo assim, o benzeno é um composto cancerígeno, com produção e descarte controlados, que pode causar grandes problemas de saúde ocupacional, Tabela 3 (ROSOLINO, 2007).

O tolueno possui toxicidade aguda mais intensa que a do benzeno. Os sintomas de intoxicação crônica por tolueno são iguais aos verificados em decorrência de exposição aos solventes de uso comum: irritação das mucosas, euforia, dores de cabeça, vertigem, náuseas, perda de apetite e intolerância ao álcool (ROSOLINO, 2007; MAZZEO, 2009).

Assim como o benzeno, o xileno é um narcótico, razão pela qual uma exposição prolongada provoca alterações dos órgãos hematopoiéticos e do sistema nervoso. O quadro de intoxicação aguda por xileno é similar ao da intoxicação por benzeno, sendo os sintomas fadiga, vertigens, sensação de embriaguez, calafrios, dispnéia e, em certas ocasiões, náuseas, vômitos, tontura, irritação das mucosas oculares, das vias respiratórias superiores e dos rins. Nos casos mais graves pode até haver perda da consciência (ROSOLINO, 2007).

**Tabela 3:** Classificação dos compostos presentes na gasolina (adaptado de FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001).

<b>Composto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Toxicologia</b>
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Carcinogênico
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Tóxico
Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Tóxico

### 2.3. Poluição ambiental por BTX

O derramamento de petróleo e derivados como a gasolina são fontes de poluição de aquíferos sendo os principais componentes da contaminação a fração de hidrocarbonetos que apresentam maior solubilidade em água (COUTINHO e GOMES, 2007). Como citado anteriormente, os BTX são os mais solúveis em água dentre os hidrocarbonetos presentes na gasolina. Estudos realizados apresentam o grande potencial de migração destes compostos, especificamente do benzeno, para as águas subterrâneas. Nesse ambiente, protegido da degradação química, fotoquímica ou



microbiológica, esses contaminantes têm um aumento no tempo de residência nos corpos subterrâneos. Dentre os BTX, o benzeno é considerado o mais tóxico e o composto com menor concentração permitida, 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , segundo as normas apresentadas na Portaria nº 2.914/11 do Ministério da Saúde (Tabela 4), que também elenca os valores máximos permitidos como padrão de aceitação para consumo humano. (CORSEUIL e MARINS, 1997)

**Tabela 4:** Padrão de aceitação para consumo humano

<b>PARÂMETRO</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>VMP <sup>(1)</sup></b>
Benzeno	$\mu\text{g/L}$	5
Tolueno	$\text{mg/L}$	0,17
Xileno	$\text{mg/L}$	0,3

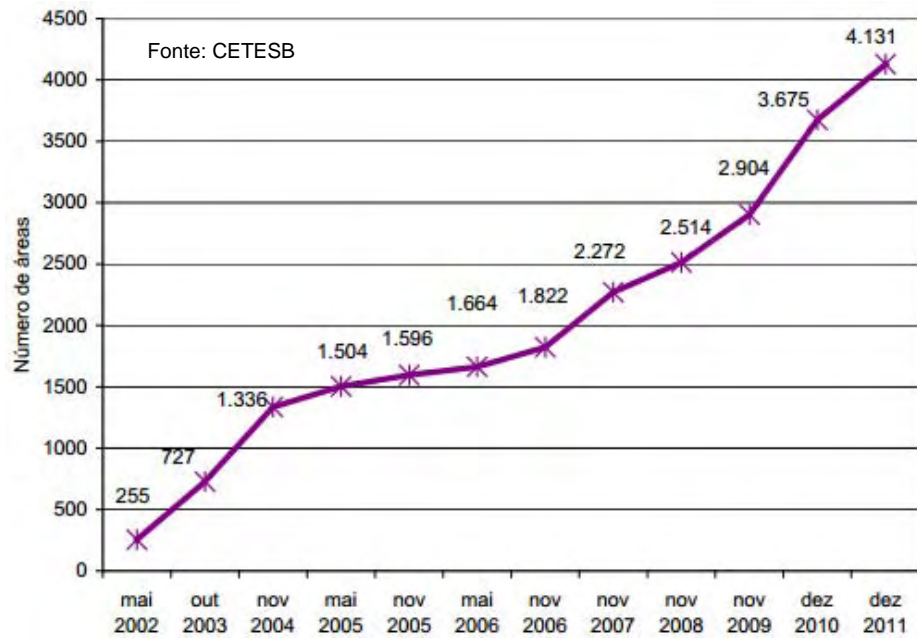
(1) valor máximo permitido

Fonte: Portaria 2.914/11

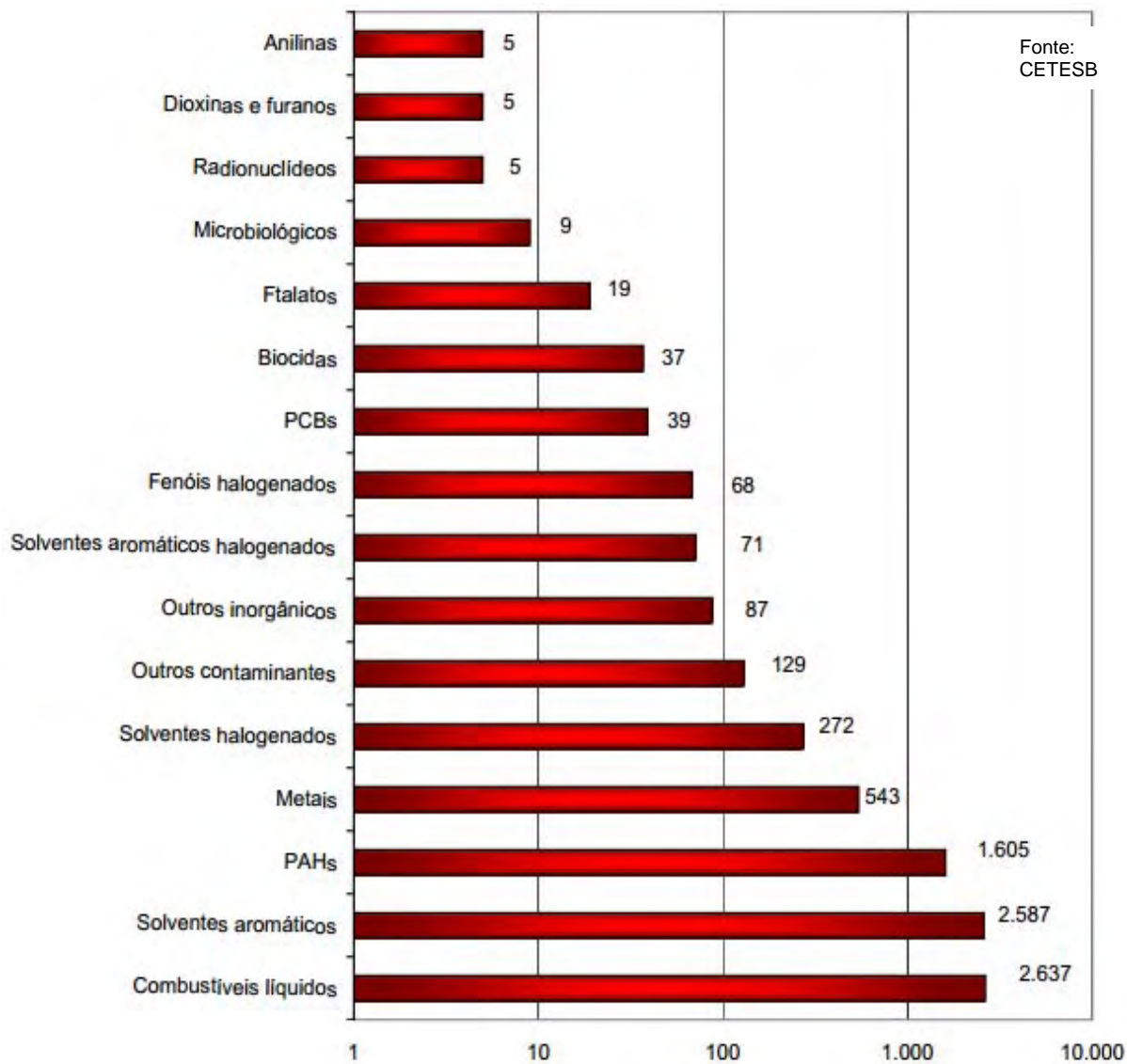
Estando as águas contaminadas por estes produtos, há necessidade da implementação de metodologias adequadas que minimizem os impactos nocivos dos mesmos ao ambiente e à saúde humana. (MAZZEO, 2009)

De acordo com a CETESB, como se pode observar na Figura 2, o número de áreas contaminadas, seja de origem industrial, comercial, resíduos, postos de combustíveis, acidentes ambientais, desconhecida ou da agricultura, no estado de São Paulo tem crescido significativamente desde 2002. Das 4.131 áreas contaminadas, aquelas contaminadas por postos de combustíveis destacam-se com 3.217 registros (78% do total), seguidos da contaminação pelas atividades industriais com 577 (14%), pelas atividades comerciais com 179 (4%), pelas instalações para destinação de resíduos com 121 (3%) e pelos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida com 37 registros (1%).

Dos estudos da avaliação das áreas contaminadas, encontrou-se que os solventes aromáticos e os combustíveis líquidos derivados do petróleo foram os principais causadores da contaminação daquelas áreas (Figura 3).



**Figura 2:** Evolução do número de áreas contaminadas cadastradas.



**Figura 3:** Constatações de grupos contaminantes presentes nas áreas contaminadas.

#### 2.4. Influencia do etanol na mobilidade dos BTX

Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno e os três xilenos (orto, meta e para), por estarem presentes em significativas concentrações

na gasolina e por serem os hidrocarbonetos mais solúveis em água, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL, SANTOS e FERNANDES, 1997).

Verifica-se no país um aumento na utilização do etanol como combustível e como aditivo na gasolina, que atualmente contem de 20 a 25% do mesmo. Tendo o etanol uma solubilidade infinita na água, o aumento da quantidade do mesmo na fase aquosa, pode afetar a dinâmica dos BTX no ambiente a considerar:

- ✓ a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTX dissolvidos na água subterrânea;
- ✓ a possibilidade do aumento da solubilidade destes em água; e
- ✓ a possibilidade de que a presença do etanol aumente a persistência destes compostos na água subterrânea por conta da diminuição da biodegradação natural dos BTX (CORSEUIL, SANTOS e FERNANDES, 1997).

Outro aspecto a considerar é que sendo o etanol completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTX em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina. Desta forma, o etanol pode ser biodegradado preferencialmente aos BTX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (CORSEUIL, SANTOS e FERNANDES, 1997).

## **2.5 Adsorventes**

### **2.5.1 Argilas naturais e sintéticas**

As argilas são muito utilizadas pelo homem desde os tempos remotos para uma série de atividades, como a fabricação de produtos como tijolos e vasos. Atualmente, o uso da argila vem sendo amplamente estendido em uma série de processos, como aplicação em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, agentes descolorantes (Anexo 1), elastômeros, entre outras. Esta grande quantidade de processos associados

às partículas árgicas, tem fundamento devido a interessantes propriedades da argila como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade entre outras (PAIVA, MORALES e DIAZ, 2008).

As argilas são minerais de ocorrência natural no solo e em depósitos mineralógicos puros. Devido a sua grande área superficial e as cargas negativas em sua superfície, possuem característica adsorvente bastante eficiente, podendo ser utilizada no tratamento de efluentes líquidos. As espécies químicas interagem com as argilas por processos de troca iônica ou fisiosorção, sendo ambos os processos reversíveis (SANTOS, 1975).

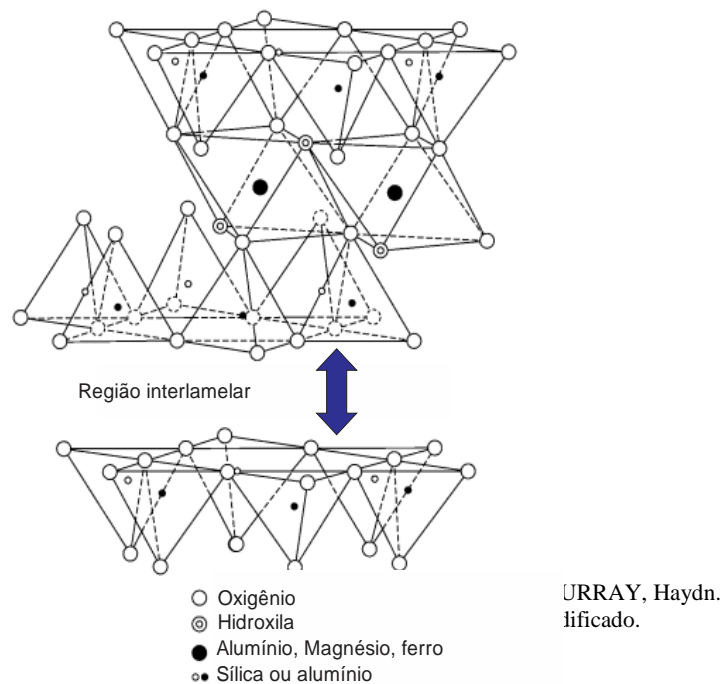
As argilas são formadas por tetraedros de silício e oxigênio  $[\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4]$ , que formam uma subcamada tetraédrica e por octaedros  $[\text{M}_{2-3}(\text{OH})_6]$  de alumínio e oxigênio, que formam uma subcamada octaédrica. A ligação entre as unidades e entre as camadas tetraédrica e octaédrica são ligações com forte caráter covalente que se traduz em unidades estruturais fixas, as lamelas, que se estendem nas direções dos eixos *a* e *b* e empilham-se umas sobre as outras na direção *c* (Figura 4) (VALENZUELA-DIAZ e SANTOS, 2001).

A substituição isomórfica de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na camada tetraédrica e/ou de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou do  $\text{Mg}^{2+}$  pelo  $\text{Li}^+$  na camada octaédrica conduz ao aparecimento de carga residual negativa que é compensada por cátions adsorvidos ou intercalados entre as camadas que constituem a argila (VALENZUELA-DIAZ e SANTOS, 2001; THENG, 1979).

As argilas esmectitas são do tipo 2:1 (onde duas camadas tetraédricas de sílica são intercaladas por uma camada octaédrica de alumina). Na montmorilonita, principal constituinte das bentonitas, pertencente a este grupo, ocorrem substituições isomórficas, onde a carga negativa resultante é compensada por cátions hidratados adsorvidos no espaço interlamelar (espessura da região situada entre as lamelas) (THENG, 1979).

As esmectitas possuem importante característica que é a possibilidade de expansão da distância interlamelar basal ( $d_{001}$ ) (espaço interlamelar). Este espaço se

expande quando é introduzido um íon cujo raio tenha até 40 Å, para as esmectitas. Esse processo é chamado de inchamento (swelling), provocado pelo equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas que ocorre quando a argila é submetida a meio aquoso (VALENZUELA-DIAZ e SANTOS, 2001; THENG, 1979).



**Figura 4:** Esquema da estrutura de uma argila esmectita (montmorilonita)

O espaço interlamelar varia com o tipo de mineral da argila. Quanto maior o espaçamento basal, maior a flexibilidade e mais fraca a ligação. Quando dispersas em um solvente polar, normalmente a água, elas tendem a expandir, devido à penetração das moléculas do solvente no espaço interlamelar (VALENZUELA-DIAZ e SANTOS, 2001; THENG, 1979).

Sendo assim, a capacidade destes minerais de trocar cátions interlamelares é grande, já que na sua agregação o espaçamento entre as lamelas é de aproximadamente 12,3 Å, no caso da montmorilonita sódica. Esta também apresenta uma série de características a serem consideradas como uma alta capacidade de troca

de cátions variando entre 80-130 meq/100g de argila e uma elevada área superficial variando de 150 a 200 m<sup>2</sup>/g. Características estas que conferem à montmorilonita sódica alta sorção, grande viscosidade em líquidos de baixa concentração de sólidos e também alta capacidade de inchamento em soluções aquosas (de 10-15 vezes superior em relação às soluções não aquosas) (MURRAY, 2007).

### **2.5.2. Biomassa oriunda da agroindústria**

A biomassa residual proveniente de atividades agrícolas tem sido estudada e utilizada como adsorvente de metais e compostos orgânicos por causa do baixo custo, abundância e de suas características adsorptivas. Além disso, é um material renovável e biodegradável (YAMAMURA e YAMAURA, 2005).

Existem diversas pesquisas envolvendo diferentes biomassas para remoção de poluentes aquosos, sendo o bagaço de cana-de-açúcar um dos mais utilizados. Estudos da literatura demonstram que o bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como um adsorvedor de íons metálicos em processos de tratamento de efluentes contaminados e na remoção de corantes em águas. Além do bagaço, pesquisas têm mostrado a utilização das folhas de Neem como um adsorvente alternativo para o tratamento de efluentes coloridos. Serragem oriunda do angico e turfa tem sido estudada para verificar a eficiência de remoção de BTX de águas contaminadas (COSTA *et al.*, 2012; IMMICH, 2006; VIVAS, 2010; YAMAMURA e YAMAURA, 2005).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo produzindo cerca de 37% do total. O bagaço de cana é o subproduto da indústria sucroalcooleira obtido após sua moagem e extração do caldo num terno de moendas apresentando-se como um material fibroso. Ao sair da moenda, o bagaço tem aproximadamente 30% da massa da cana e umidade em torno de 50%. Grande parte do bagaço é utilizada pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e na geração de energia elétrica, porém, seu uso não está restrito a esse fim (MANZANO *et al.*, 2000; SELVAM *et al.*, 2006).

A composição química da cana depende da interação de vários fatores: variedade, clima, solo (propriedades físicas e químicas), adubação, tratos culturais, irrigação, florescimento, sistema de despalha (manual ou a fogo), tempo decorrido após a última colheita, condições e tempo de armazenamento. Apresentam em sua composição estrutural, três componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina), os quais estão representados na Figura 5 (MANZANO *et al.*, 2000; SELVAM *et al.*, 2006).



**Figura 5:** Composição estrutural da biomassa da cana-de-açúcar.

O bagaço da cana-de-açúcar, além da utilização como adsorvente e produção de energia térmica, pode também ser utilizado na indústria de papel e celulose e alimentação animal. Neste último caso, o bagaço apresenta, no entanto, algumas objeções, representados principalmente pelo seu alto teor de material lignocelulósico, cuja viabilidade de utilização requer o desenvolvimento de métodos de tratamento que promovam o rompimento da estrutura de sua fração fibrosa, para torná-lo mais digestível (MANZANO *et al.*, 2000).

## 2.6. Conceito de Adsorção

A adsorção pode ser definida como sendo a interação de compostos com uma superfície, sendo que a substância a ser adsorvida é denominada adsorbato e o material que adsorve é conhecido como adsorvente (ATKINS, 2008).

O processo de adsorção de um substrato em uma superfície ocorre conforme alguns tipos de ligações específicas entre estas estruturas, podendo formar ligações



fracas, ou seja, ligações de Van der Waals e mecanismos eletrostáticos. Este tipo de adsorção é chamado de *adsorção não específica*. No entanto, pode ocorrer a formação de ligações de alta estabilidade, relacionada à formação de complexos e ligações altamente energéticas. A adsorção, neste caso, é denominada *específica ou química* (SOARES, 2004).

Há pelo menos dois tipos de abordagem para modelagem de adsorção: o modelo empírico e o semi-empírico. No primeiro, os dados experimentais são dispostos de forma simplificada, plotando a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{ads}$ ) em função da concentração em equilíbrio ( $C_{eq}$ ). O outro modelo procura entender e descrever melhor os mecanismos básicos de adsorção utilizando-se de modelos matemáticos, com a finalidade de entender as reações de equilíbrio ligadas ao balanço de massa e de carga (SOARES, 2004).

As isotermas de adsorção correspondem a fenômenos ligados à adsorção de compostos que ocorrem à temperatura constante (MOORE, 1976). Com base nas isotermas de adsorção pode-se relacionar energias e capacidade de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato.

A constante de distribuição  $K_d$  (equação 2), relaciona a quantidade adsorvida pela quantidade em equilíbrio, e é utilizada para calcular a energia livre de adsorção ( $\Delta G^\circ$ ), equação 3 (ARAUJO et al., 2009):

$$K_d = \frac{C_{ads} \left( \frac{mg}{g} \right)}{C_{eq} \left( \frac{mg}{L} \right)} \quad (2)$$

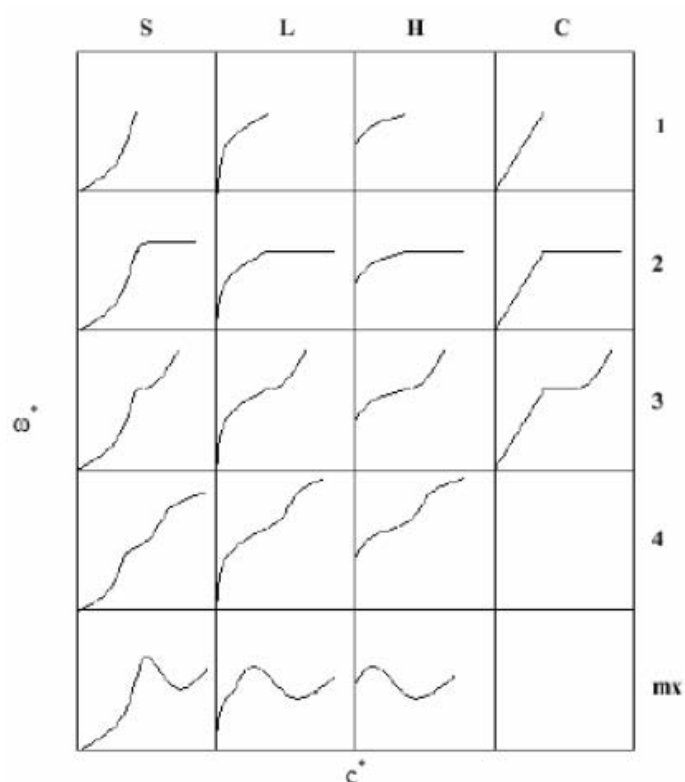
$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (3)$$

### 2.6.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, além de possibilitar uma estimativa

da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MORENO-CASTILLHA, 2004 e MEZZARI, 2002).

Uma classificação detalhada das isotermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles et al., (1970). As isotermas são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4).



**Quadro 1:** Classificação das isotermas segundo Giles (PORPINO, 2009).

As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. As isotermas do tipo H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o

equilíbrio é alcançado. As isotermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

Subgrupo 2 - Indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Subgrupo 3 - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão. Subgrupo 4 - Indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido. Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato –adsorvente (GILES, et al., 1970).

## **2.6.2. Modelos Matemáticos de Adsorção**

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich além do modelo de DRK, mais recentemente utilizado e que serão discutidos a seguir.

### **2.6.2.1 Modelo de Langmuir**

A equação de Langmuir inicialmente foi estabelecida visando descrever a adsorção de gases por sólidos. Baseando-se em três principais suposições:

- ✓ A superfície de adsorção é homogênea, ou seja, todos os sítios do adsorvente são iguais, com energia de adsorção também homogênea.
- ✓ A adsorção ocorre em sítios específicos e não considera a interação entre moléculas do soluto.
- ✓ A adsorção máxima ocorre quando uma camada monomolecular, cobre toda a superfície do adsorvente. (ALLEONI, CAMARGO e CASAGRANDE, 1998)

A equação linearizada de Langmuir está apresentada na equação 4:

$$\frac{C_{eq}}{C_{ads}} = \frac{C_{eq}}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (4)$$

Sendo que:

$C_{ads}$  = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente em equilíbrio por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_{eq}$  = concentração de equilíbrio da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q_m$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), é relacionada à área do adsorvente, ou seja, representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada;

$K_L$  = constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relacionada à energia de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) e, conseqüentemente, à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto (ALLEONI, CAMARGO e CASAGRANDE, 1998).

A representação gráfica de  $C_{eq}/C_{ads}$  em função de  $C_{eq}$  é uma reta com interseção  $1/(K_L Q_m)$  e inclinação  $1/Q_m$ . O parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , equação 5, permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável. A Tabela 5 indica a relação entre o valor do parâmetro de equilíbrio  $R_L$  e a possibilidade de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{eq}} \quad (5)$$

**Tabela 5:** Relação entre o valor de  $R_L$  e a possibilidade de adsorção.

<b>Fator de Separação (<math>R_L</math>)</b>	<b>Tipo de isoterma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

### 2.6.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich se caracteriza pela disposição exponencial dos calores de adsorção (FERREIRA *et al*, 2007). Esta isoterma constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas e está representado na equação 6:

$$C_{ads} = K_f C_{eq}^{(1/n)} \quad (6)$$

Onde  $K_f$  é a constante de Freundlich, que é responsável por fornecer uma medida quantitativa da adsorção do soluto (adsorbato), e  $n$  a constante de intensidade da adsorção ou grau de linearidade, que evidencia o grau de dependência da concentração da substância (adsorbato) no equilíbrio com o adsorvente. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável (PORPINO, 2009).

Os valores de  $K_f$  e  $n$  podem ser determinados experimentalmente a partir da isoterma de Freundlich linearizada, equação 7:

$$\ln C_{ads} = \ln K_f + (1/n) \ln C_{eq} \quad (7)$$

O gráfico de  $\ln C_{ads}$  em função de  $\ln C_{eq}$  é uma reta com intersecção igual a  $\ln K_f$  e inclinação igual a  $1/n$ . Altos valores de  $n$  (ou baixos valores de  $1/n$ ) indicam forte interação entre adsorvente e adsorbato, enquanto que  $n = 1$  indica adsorção linear, ou seja, a mesma energia de adsorção para a superfície toda. Valores de  $n$  menores que a unidade sugerem a existência de uma isoterma côncava, indicando afinidade pelo solvente. Este tipo de isoterma está associada ao aumento da energia de adsorção com o aumento da concentração de adsorbato na superfície (COSTA, *et al.*, 2012).

### 2.6.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevitch-Kaganer

A equação Dubinin-Radushkevitch (DR) revela a característica da superfície para baixas e médias pressões na forma de isoterma baseada na teoria de Polanyi's de adsorção, equação 8 (PRAKASH, 2004):

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (8)$$

Em que  $\varepsilon$  corresponde ao potencial de Polanyi's; R corresponde à constante dos gases; T à temperatura em Kelvin; e  $C_{eq}$  à concentração em equilíbrio.

A teoria de Polanyi's evidencia que o potencial de uma superfície diminui ao longo da concentração das partículas do adsorbato, portanto o potencial representa o trabalho realizado pelos sítios do adsorvente quando o adsorbato está a uma determinada distância do adsorvente (ADAMSON e GAST, 1997). Kaganer em 1959 modifica o modelo proposto por Dubinin-Radushkevitch, para caracterizar superfícies microporosas, introduzindo o conceito de cobertura de superfície e área de superfície. A nova equação é chamada de equação DRK (Dubinin-Radushkevitch-Kaganer):

$$\ln C_{ads} = \ln C_m - \beta \varepsilon^2 \quad (9)$$

Onde  $C_{ads}$  é a concentração adsorvida ( $\text{mol g}^{-1}$ );  $C_m$  é o valor da capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $\beta$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) está relacionado à energia de adsorção e  $\varepsilon$  é o Potencial de Polanyi (PRAKASH, 2004). Os valores de  $C_m$  e  $\beta$  são obtidos pelo intercepto e o coeficiente angular da reta, obtidos por sua vez do gráfico de  $\ln C_{ads}$  em função de  $\varepsilon^2$  (LIU, 2006; NOURMORADI, NIKAEEN e KHIADANI, 2012).

A energia média de adsorção (E) é dada pela variação de energia livre quando um mol de íons é transferido do infinito na solução para a superfície do adsorvente e está relacionada à energia de adsorção ( $\beta$ ) pela equação:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

O valor de E, em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , é utilizado para estimar o tipo de adsorção. O intervalo de energia de cerca de 8 a  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  indica processos de troca iônica. No caso de  $E \leq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , interações fracas, como de van der Waals e ligações de hidrogênio caracterizam o mecanismo de adsorção sendo, portanto, classificada com adsorção de natureza física. A adsorção química possui interações mais fortes, conferindo valores de E maiores que  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  (LIU, 2006; NOURMORADI, NIKAEEN e KHIADANI, 2012).

## 2.7. Cinética de adsorção

A compreensão da interação entre adsorvente e adsorbato permite examinar os aspectos termodinâmicos e cinéticos da adsorção. Isso se faz necessário, pois determinados processos podem ser favoráveis termicamente e desfavoráveis cineticamente, sendo que o contrário também pode acontecer (WRIGH, M. R.2004).

O estudo da cinética de adsorção dos compostos monoaromáticos em solução aquosa evidencia a velocidade associada à remoção destes compostos por meio da adsorção. Nos trabalhos realizados por Unuabonah, *et al* (2006), Chen e Wang (2007) e Petroni (2004), o meio aquoso estudado visou simular o ambiente natural de água subterrânea em que a concentração de etanol pode-se fazer insignificante.

### 2.7.1. Modelagem Cinética: pseudo-primeira ordem

Vários modelos têm sido utilizados para o estudo da cinética de adsorção, sendo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem os mais empregados. O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren descreve a velocidade de adsorção

do adsorbato em função do tempo, sendo diretamente proporcional à diferença entre os sítios ocupados e o número de sítios ativos no sólido, ou seja, baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente (PETRONI, 2004). É uma das equações de velocidade mais aplicadas para os estudos de adsorção e pode ser representada, em sua forma linearizada por:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

Onde  $k_1$  é a constante de velocidade em ( $\text{h}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade do composto adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a quantidade do composto adsorvido em equilíbrio no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Pela equação linearizada é possível calcular a constante de velocidade da adsorção, com base no coeficiente angular da reta, do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  contra o tempo ( $t$ ).

Os resultados experimentais aplicados à equação de pseudo-primeira ordem em relação à equação de primeira ordem diferem em dois aspectos principais: a) o parâmetro  $k(q_e - q_t)$  não representa os números de sítios disponíveis na superfície do adsorvente, e b) o termo  $\ln(q_e)$  é um termo ajustável, em geral, não condizente com o valor obtido por meio da reta do gráfico  $\ln(q_e - q_t)$  em função de tempo ( $t$ ) (PETRONI, 2004).

### 2.7.2. Modelagem Cinética: pseudo-segunda ordem

A expressão de velocidade para reações de pseudo-segunda ordem podem ser representadas, em sua forma linearizada, pela equação 12:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$



Os valores de  $q_t$ ,  $q_e$  e  $t$  têm os mesmos significados apresentados anteriormente.

Por meio do coeficiente linear obtido da curva obtida de  $t/q_t$  contra  $t$ , é possível obter a constante de velocidade ( $k_2$ ) (PETRONI, 2004).

O modelo de pseudo-segunda ordem, significa que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente em determinado tempo  $t$  e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

A constante  $k_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), para  $t_0$ , equação 13:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos BTX são obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (BERTOLINI e FUNGARO, 2011; (PETRONI, 2004).

Os modelos cinéticos apresentados serão aplicáveis quando o coeficiente de correlação linear apresentar valor próximo a 1, bem como o valor de  $Q_e$  calculado seja próximo ao  $Q_e$  experimental (PETRONI, 2004; PORPINO, 2009).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência de argilas e da fibra de cana-de-açúcar, como material adsorvente para os compostos orgânicos, estudados separadamente.

### 3.2 Objetivos Específicos

O presente trabalho objetivou:

- ✓ Caracterizar os materiais adsorventes por meio de análise térmica, de infravermelho e de difratometria de raios X;
- ✓ Avaliar os mecanismos de adsorção desses compostos, por meio de isotermas de adsorção, em diferentes proporções determinadas experimentalmente;
- ✓ Estudar a cinética do processo de adsorção.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes utilizados

- Etanol (*Synth* – 95%)
- Argila: Bentonita, obtida da *Sigma Chemical Co.*
- Bagaço de cana-de-açúcar coletado em uma usina após moagem.
- Benzeno 99% de pureza – *Aldrich Chemical, Inc.*
- Tolueno 99% de pureza – *Hoechst do Brasil, S. A.*
- Xileno p.a. – *Merck S. A.*

### 4.2 Metodologia experimental

#### 4.2.1 Preparo das soluções estoque de cada composto BTX.

Cada solução de hidrocarboneto foi preparada solubilizando-se o volume necessário para obter concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de etanol puro. Os compostos foram armazenados em frasco de vidro, vedados, e armazenados em local fechado, sob refrigeração.

#### **4.2.2 Estudo da solubilidade dos BTX.**

Primeiramente foi realizado o estudo do comportamento espectrofotométrico na região do UV-vis e de fluorescência dos compostos em água (constante dielétrica,  $D = 78,33$ ) e em etanol ( $D = 24,3$ ) para levantamento das curvas de absorvância e da intensidade de fluorescência em função da concentração dos analitos estudados.

Posteriormente, estudou-se a solubilidade dos compostos em misturas etanol/água nas proporções: 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80, por meio da medida de absorvância e fluorescência das soluções, cujas constantes dielétricas ( $D$ ) são respectivamente: 35,04; 46,14; 56,7 e 67,54.

As medidas de absorvância foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-Vísivel Varian Cary-IE. Laboratório de Fotoquímica - DQCA – IBILCE – UNESP e as medidas de fluorescência foram realizadas no Espectrofluorímetro, Hitachi – F4500, no Laboratório de Fotoquímica - DQCA – IBILCE - UNESP.

#### **4.2.3 Ativação da argila**

O termo “Ativação”, no estudo de argilas, é um termo que se refere a tratamentos químicos e físicos empregados para alterar o comportamento da capacidade de adsorção de argilas. Existem vários métodos de modificação de argilominerais, como ativação ácida, adição de surfactante, tratamento térmico, adição de polímero, pilarização com diferentes cátions metálicos, desidroxilação e calcinação, liofilização, ultrassom, entre outros (TOOR, 2010).

##### **4.2.3.1. Preparo da argila ácida**

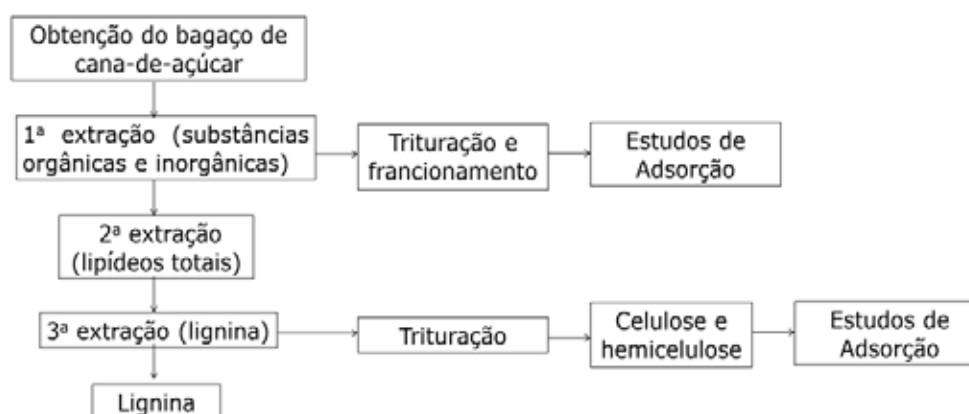
A ativação ácida da argila é feita normalmente pelo tratamento com HCl ou  $H_2SO_4$  que altera as propriedades físicas da argila, resultando no aumento da área superficial e do volume médio do poro. Isso pode mudar as propriedades químicas

como a capacidade de troca catiônica e a acidez superficial das argilas, características geralmente desejáveis para um adsorvente eficiente (TOOR, 2010).

A argila ácida foi preparada adicionando 100,0 mL de solução aquosa de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em 10,0 gramas de argila bentonita, mantendo a suspensão sob agitação a 180 rpm por um período de 3 horas. Após o tratamento ácido, a suspensão foi centrifugada a 4000 rpm por 30 minutos e retirado o sobrenadante. A argila foi lavada sucessivas vezes com água deionizada e centrifugada, para a remoção dos íons Cl<sup>-</sup>, e depois foi deixada em estufa por 12 horas a 55 °C para secagem.

#### 4.2.4 Tratamento da fibra de cana-de-açúcar

O bagaço foi primeiramente submetido à extração aquosa para retirada de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas solúveis em água. Após esse processo, o bagaço foi seco em estufa a 60 °C e dividido em duas porções. Uma porção foi triturada e fracionada para se obter a fração mais fina que foi utilizada nos estudos de adsorção. A segunda porção foi submetida à extração de lipídeos e lignina para obtenção da celulose e hemicelulose, como descrito a seguir (Figura 6) (BERNABÉ, 2012).



**Figura 6:** Esquema da obtenção da fibra de cana-de-açúcar e da celulose utilizados nos estudos a partir do bagaço.

#### **4.2.4.1 Extração Aquosa**

Para a extração aquosa, 10,0 gramas do bagaço seco foram colocadas em papel de filtro e fechado. A amostra foi colocada no extrator soxhlet e adicionou-se aproximadamente 2/3 de água deionizada no balão de fundo redondo deixando a extração ocorrer com aquecimento. A água da extração foi trocada a cada período de tempo de 4 horas e o processo foi repetido até a ausência completa de açúcares (teste de Fehling) (BERNABÉ, 2012).

Após este procedimento, a amostra livre de açúcares foi seca em estufa a 60 °C por 4 horas e então utilizada para a remoção dos lipídios totais (BERNABÉ, 2012).

#### **4.2.4.2 Extração Lipídica**

Para a extração lipídica, a amostra anterior, livre de açúcares, foi colocada em papel de filtro, devidamente fechada e colocada no extrator soxhlet, contendo a solução extratora clorofórmio/metanol 2:1. A extração foi realizada por 4 horas a 60 °C. Em seguida, a fibra foi colocada em estufa para secagem por 4 horas a 105 °C (BERNABÉ, 2012).

#### **4.2.4.3 Extração de Lignina**

O material sólido, isento de açúcar e lipídios, foi colocado em um balão de fundo redondo (500 mL) com 20,0 mL de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> e 180,0 mL de dioxano. A mistura foi mantida em refluxo por 40 minutos e filtrada em papel de filtro qualitativo. O sólido resultante foi lavado com água deionizada e colocado em estufa para secagem a 60 °C (celulose e hemicelulose), sendo macerado em almofariz e separado para análises de hemicelulose e celulose (BERNABÉ, 2012).

Ao filtrado, adicionou-se aproximadamente 5,0 gramas de bicarbonato de sódio para neutralização do ácido clorídrico. Após a homogeneização da solução, ela foi filtrada em papel de filtro Whatman 42 para eliminação de partículas finas. O extrato foi concentrado em evaporador rotativo até volume de aproximadamente 10,0 mL. Ao extrato, adicionou-se, ainda, 400,0 mL de água deionizada e aproximadamente 5,0 gramas de sulfato de sódio anidro. Aqueceu-se a solução a 60 °C até a total precipitação da lignina que após separação da fase líquida por centrifugação foi colocada em estufa por 5 minutos a 105 °C para secagem (BERNABÉ, 2012).

#### **4.2.5 Estudo da capacidade adsorvente.**

Os estudos de adsorção foram conduzidos por meio da adição de concentrações variadas de cada analito, em uma quantidade fixa e conhecida do adsorvente, nos diferentes solventes. As misturas foram agitadas e mantidas em repouso por 2 horas. Após este tempo, fez-se a centrifugação e a análise do sobrenadante. A análise da quantidade do analito presente em cada sobrenadante foi realizada por meio de medidas de absorvância e de fluorescência, comparando-as com as curvas padrão.

A capacidade adsorvente foi avaliada por meio do levantamento das isotermas de adsorção.

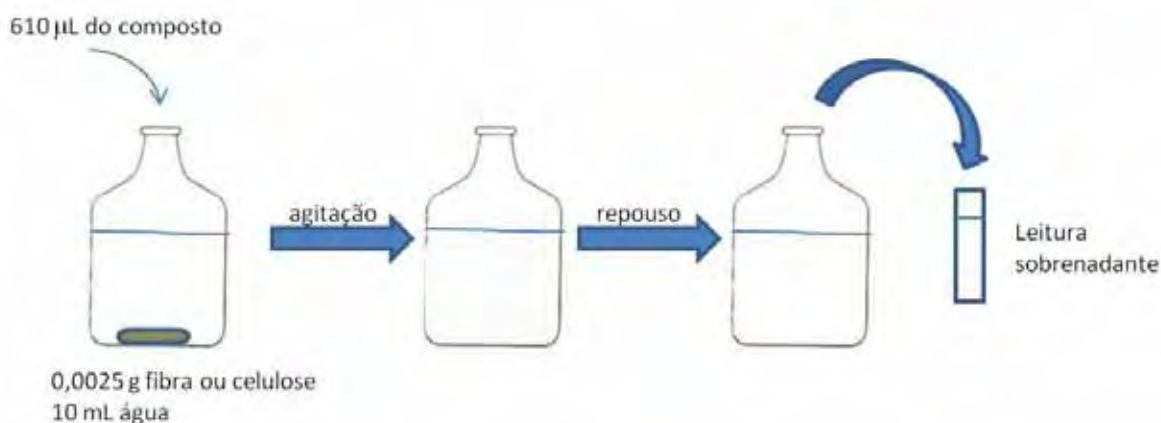
Para os estudos da adsorção das argilas, foram preparadas suspensões de argila e de argila ácida, nas concentrações de 0,25 g L<sup>-1</sup>.

Para o estudo empregando fibra e celulose, foram utilizadas 0,0025 g destes adsorventes em 10,0 mL de solvente.

#### **4.2.6 Cinética de adsorção**

O estudo da cinética foi conduzido adicionando-se 610 µL de benzeno, tolueno e xileno em 0,25 g L<sup>-1</sup> de suspensão de fibra e de celulose em água. Agitou-se

mecanicamente cada sistema, deixando-os permanecerem em repouso. Procedeu-se à leitura do sobrenadante após a centrifugação em diferentes tempos, de zero a 24 horas, conforme esquema abaixo.



**Figura 7:** Esquema do estudo cinético.

## 4.2.7 Caracterização dos adsorventes

### 4.2.7.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas utilizando-se o aparelho TA Instruments SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA, no IQ-UNESP-Araraquara. Para este procedimento, foi utilizado cadinho de alumina e material de referência de  $\alpha$ -alumina, atmosfera de ar sintético com vazão de gás de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , razão de aquecimento ( $\beta$ )  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e intervalo de temperatura de  $30\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , para as argilas, e  $30\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , para o bagaço de cana-de-açúcar e celulose. As amostras de argila (pura e ácida) tiveram massas em torno de 7,0 mg. Já a celulose e a fibra de cana-de-açúcar variaram entre 3,5 a 5,5 mg.

#### 4.2.7.2 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro de Infravermelho - Perkin Elmer (FT-IR Spectrum Two – UATR Two), intervalo de 400 a 4000 nm, disponível no Laboratório de Sucroquímica, Departamento de Química e Ciências Ambientais, IBILCE/UNESP.

#### 4.2.7.3 Difratometria de Raio X

Na difração de raios X, um feixe desses raios incide sobre o nanocompósito e, a partir da difração destes raios quando interagidos com os elétrons dos átomos que compõem a argila, têm-se como resposta uma curva de DRX, na qual os picos são referentes a estas interações e podem corresponder ao espaçamento basal da argila, cujo valor é dado pela lei de Braag (equação 14):

$$n \lambda = 2 d_{001} \sin \theta \quad (14)$$

Onde  $n$  é um múltiplo inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente,  $d_{001}$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência do raio X (ANADÃO, 2012).

A presença de pico na curva de difração de raio X do nanocompósito polimérico em posição relativamente próxima ao pico da curva de difração de raio X da argila denota a intercalação de cadeias poliméricas entre as lamelas de argila (ANADÃO, 2012).

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X RIGAKU, modelo Miniflex, operando com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418$ ), com tensão 30 kV e corrente 15 mA, pelo Laboratório de Sólidos Lamelares do Instituto de Química da USP, SP.



#### 4.2.8 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível e Espectrofluorescência

A espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análises em fluxo. Além disso, constitui-se de uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações.

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se (equação 15):

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon b c, \quad (15)$$

Onde  $A$  é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra,  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra,  $\varepsilon$  é a absortividade molar,  $c$  é a concentração da espécie absorvente e  $b$  a distância percorrida pelo feixe através da amostra, caminho óptico.

A absortividade molar é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende da substância, do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente. Esta é a razão pela qual, idealmente, procura-se trabalhar com uma radiação monocromática, sempre que possível correspondente ao máximo de absorção da espécie a ser determinada (VIVAS, 2010).

Por sua vez, a fluorescência é um tipo de fotoluminescência amplamente utilizado em química analítica. Em todas as formas de luminescência, é necessário que a molécula apresente elétrons num estado excitado antes que possa emitir radiação, isto porque, luminescência é a emissão de fótons de estados eletronicamente excitados. Este processo, chamado de excitação eletrônica, pode ocorrer de duas formas:

- ✓ O elétron salta para outro orbital, mantendo o “spin”. A molécula ficará num estado denominado *singlete* excitado ( $S_1$ );
- ✓ O elétron salta para outro orbital, invertendo o “spin”. Este estado é denominado *triplete* excitado ( $T_1$ ).

Todo estado altamente energético também é altamente instável. Logo, o elétron excitado tende a voltar para o estado fundamental, num processo de desexcitação eletrônica.

A fluorescência se distingue de outros tipos de fotoluminescência pelo fato da molécula excitada voltar ao estado inicial imediatamente após a excitação, é a volta da molécula para o estado fundamental, com emissão de radiação eletromagnética. A molécula passa do estado *singlete* excitado ( $S_{\pi-\pi^*}$  ou  $S_1$ ) para o estado *singlete* fundamental ( $S_{\pi-\pi}$  ou  $S_0$ ). Nesta transição, uma parte da energia é perdida na forma de calor, levando a energia da molécula a um nível vibracional e rotacional mais baixo, dentro do mesmo nível magnético (*singlete*). O restante da energia é então irradiado para que a molécula volte ao seu estado fundamental, temos então a fluorescência, onde a radiação emitida apresenta menor energia por fóton que a radiação excitante e, portanto, possui um maior comprimento de onda.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

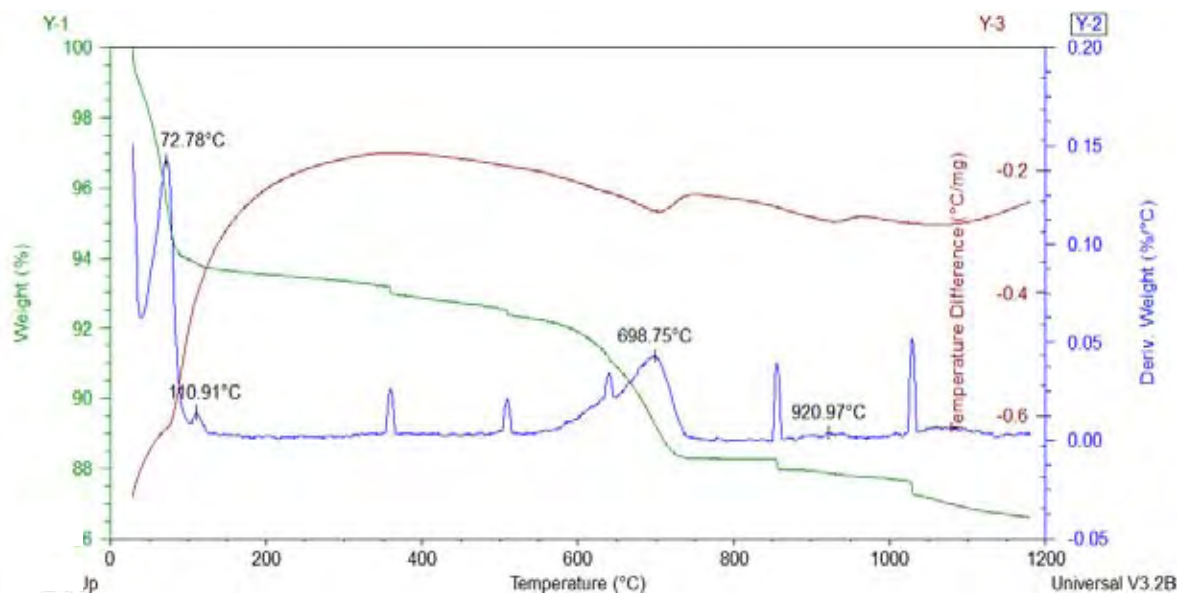
### 5.1. Caracterização dos diferentes adsorventes empregando as técnicas TG/DTG/DTA, FTIR e DRX.

Os diferentes adsorventes utilizados foram a argila natural e argila ácida, além da fibra de cana-de-açúcar e celulose. Os mesmos foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA simultâneas), por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por difratometria de raios X (DRX).

#### 5.1.1. TG/DTG e TG-DTA

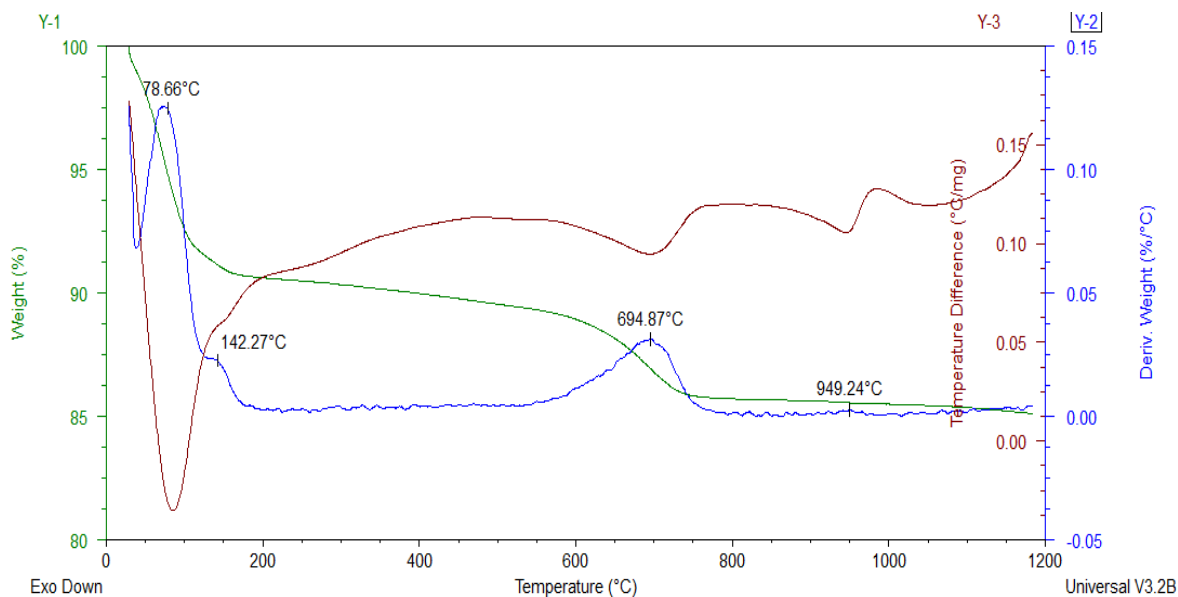
As curvas termogravimétricas (Figura 8 a 11) foram obtidas em fluxo de ar sintético,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , para a razão de aquecimento  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperaturas de 20 a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  para as argilas e até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  para a fibra e celulose. Iguais condições foram aplicadas para as todas as amostras.

As curvas TG, DTG e DTA obtidas para a bentonita pura estão apresentadas na Figura 8. A curva TG apresenta três etapas de perda de massa. A primeira, com uma perda de massa de 6,3%, no intervalo de 20 a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $T_{\text{pico}}$  curva DTG, em  $72,78$  e  $110,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , atribuídas respectivamente à perda de água fraca e fortemente adsorvidas na argila. A segunda etapa, com perda de massa de 5%, ocorre no intervalo de 120 a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $T_{\text{pico}}$  curva DTG em  $698,75 \text{ }^\circ\text{C}$  que pode ser atribuída à perda de água estrutural da argila. A terceira etapa, com uma lenta perda de massa de aproximadamente 2%, ocorre em temperaturas acima de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  e é atribuído à decomposição de carbonato presente na estrutura da argila.



**Figura 8:** Curvas TG/DTG/DTA da bentonita pura, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa  $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . \*picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Para a bentonita após o tratamento ácido, as curvas TG, DTG e DTA estão apresentadas na Figura 9. Pela curva TG, verifica-se três etapas de perda de massa. A primeira etapa, com uma perda de massa de 9,1%, no intervalo de 20 a 180  $^\circ\text{C}$  com  $T_{\text{pico}}$  curva DTG, em 78,66 e 142,27  $^\circ\text{C}$ , atribuídas respectivamente à perda de água fraca e fortemente adsorvidas na argila. A segunda etapa, no intervalo de temperatura de 180 a 750  $^\circ\text{C}$  com  $T_{\text{pico}} = 694,87 \text{ }^\circ\text{C}$ , atribuída à saída de água de constituição de argila, com perda de 3,5%. A terceira etapa, com uma perda de massa muito pequena de 0,2%, indica que o tratamento ácido eliminou quase que completamente o carbonato presente na argila ( $T_{\text{pico}} = 949,24^\circ\text{C}$ ). Nota-se que as Figuras 8 e 9 apresentam-se semelhantes, evidenciando a impressão digital da bentonita, com os picos de perda de massa em temperaturas muito próximas dentro da variação da medição. A partir dos dados foi possível evidenciar que a água presente na argila submetida ao tratamento ácido encontra-se mais fortemente adsorvida em relação à argila natural. As curvas DTA permitem sugerir que os processos são todos endotérmicos.

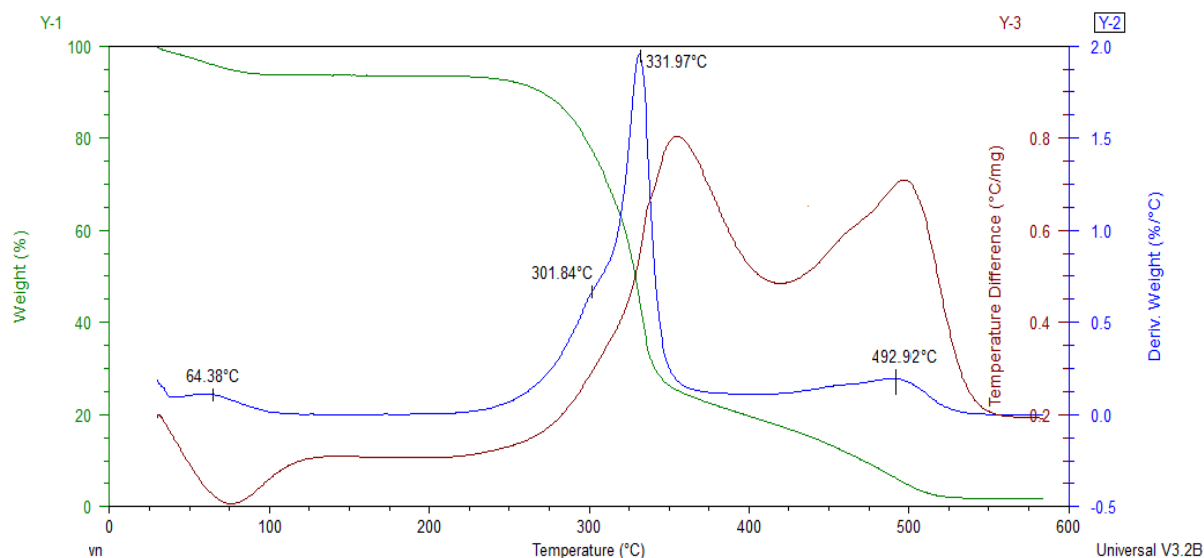


**Figura 9:** Curvas TG/DTG/DTA da bentonita após tratamento ácido, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa  $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . \*picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Na Figura 10 estão representadas as curvas TG/DTG e TG/DTA referentes à fração de menor tamanho da fibra de cana-de-açúcar, obtidas após a extração dos sólidos solúveis com água deionizada em sistema “soxhlet”. A curva TG apresentou quatro etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa é atribuída à umidade do bagaço (10%), com temperatura máxima em  $T_{\text{pico DTG}} = 64,38 \text{ }^\circ\text{C}$ . As outras etapas de perda de massa, são compatíveis com os estudos de Santos, M. L. *et al* (2011), referem-se às etapas de perda de massa de matéria orgânica, sendo o segundo estágio entre 250 e 310  $^\circ\text{C}$  atribuído à decomposição da hemicelulose, correspondendo a uma perda de massa de 30% e com  $T_{\text{pico DTG}} = 301,84 \text{ }^\circ\text{C}$ . A terceira etapa entre 310 e 350  $^\circ\text{C}$  é atribuído à decomposição da celulose, com  $T_{\text{pico DTG}} = 331,97 \text{ }^\circ\text{C}$  e perda de massa de 35%. A quarta etapa, acima de 400  $^\circ\text{C}$ , com  $T_{\text{pico DTG}} = 492,94 \text{ }^\circ\text{C}$  é atribuído à decomposição da lignina e do material carbonizado gerado nas etapas anteriores, restando 2% de resíduos em temperaturas acima de 525  $^\circ\text{C}$ . A primeira etapa é endotérmica sendo os demais processos todos exotérmicos (BERNABÉ, 2012; MOTHÉ e MIRANDA, 2009).

Comparando-se os dados obtidos experimentalmente com os dados de Selvam et al (2006) (Figura 5, seção 2.5.2), observa-se que a amostra seca estudada apresenta teor de celulose 6% inferior, teor de hemicelulose 8,3% superior e a quantidade de resíduos cerca de 3% inferior.

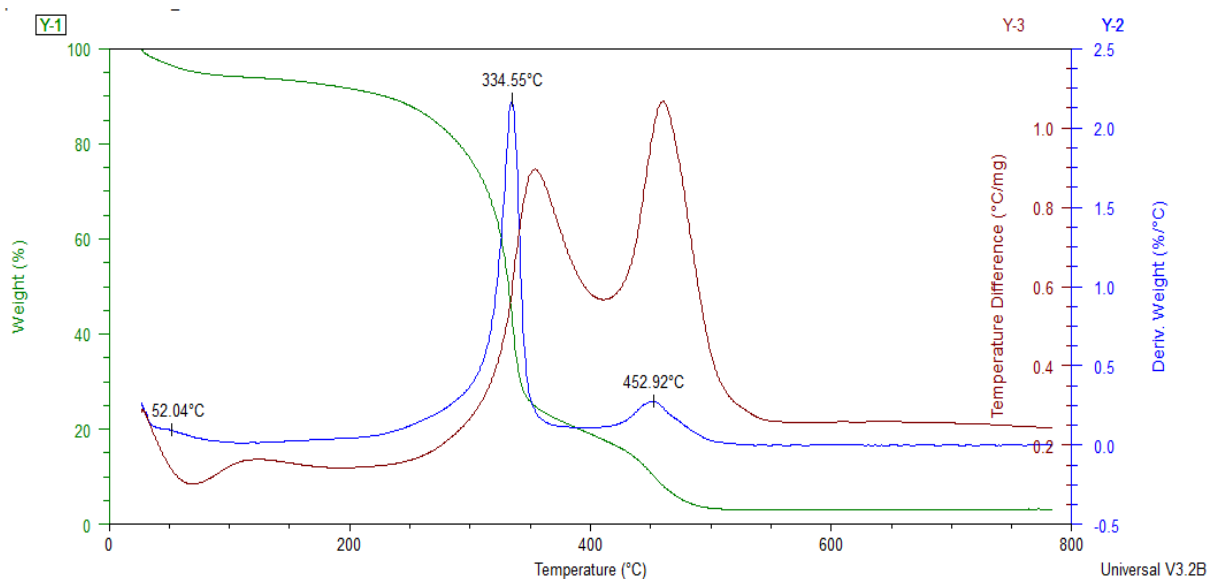
Observa-se que as temperaturas  $T_{\text{pico}}$  obtidas na DTG foram retardadas em aproximadamente 10 °C em relação aos valores apresentados na literatura (Santos, et al, 2011), possivelmente como resultado do tratamento químico aplicado a amostra.



**Figura 10:** Curvas TG/DTG/DTA do bagaço da cana-de-açúcar lavado, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa  $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . \*picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Na Figura 11 estão apresentadas as curvas TG/DTG e TG/DTA referentes à fração celulose obtida a partir do tratamento da fibra de cana-de-açúcar. Observa-se a partir da curva DTG, em concordância com a curva TG, a presença de três etapas de perda de massa, sendo a primeira etapa, com  $T_{\text{pico DTG}} = 52,04 \text{ }^\circ\text{C}$  atribuído à perda de umidade (5%) presente na amostra. A segunda etapa, com perda de massa de 70%, ocorre entre 180 e 350 °C, na curva TG, apresenta  $T_{\text{pico DTG}} = 334,55 \text{ }^\circ\text{C}$ , pode ser atribuída à decomposição da matéria orgânica com geração de material carbonizado, que é queimado na próxima etapa, entre 350 e 500 °C, com

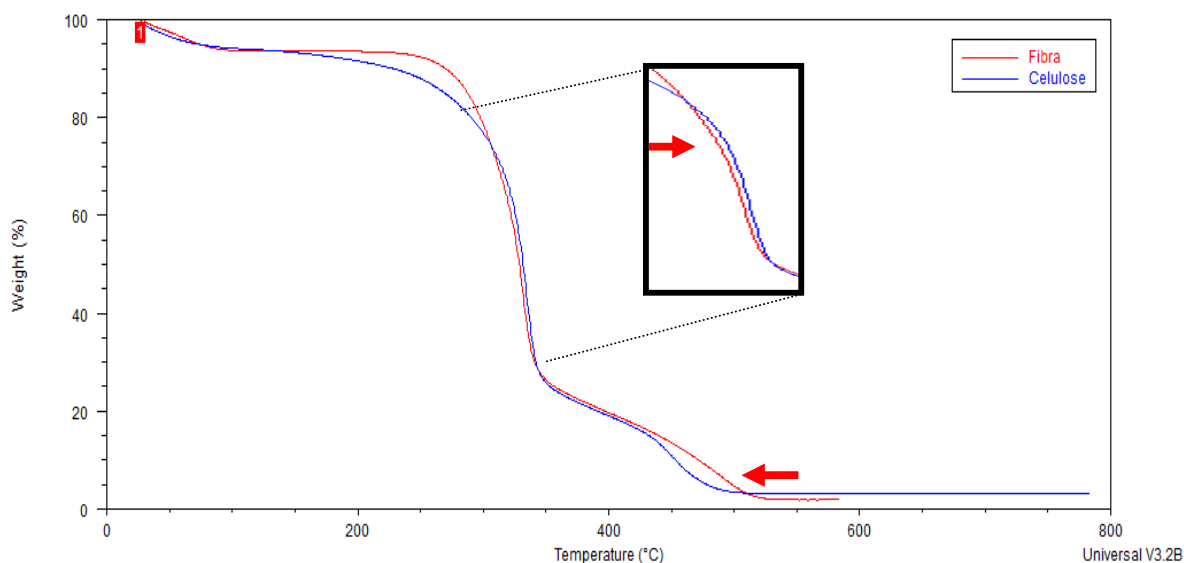
$T_{\text{pico DTG}} = 452,92 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (17,5%). Os dados obtidos são similares aos apresentados na literatura para a celulose microcristalina (SANTOS, et al, 2011). Acima de  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a amostra sofre mais uma perda de massa (~15%), atribuída à lignina não removida e ao material residual (4%). (BERNABÉ, 2012; MOTHE e MIRANDA, 2009; SANTOS, et al, 2011).



**Figura 11:** Curvas TG/DTG/DTA da celulose e hemicelulose, extraídas a partir da fibra de cana-de-açúcar após lavagem para remoção de sólidos solúveis, em atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e massa  $\approx 7 \text{ mg}$ , razão de aquecimento  $\beta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . \*picos exotérmicos para cima. TG (Verde), DTG (Azul), DTA (Vermelho).

Uma comparação das curvas TG obtidas para a fibra e para a celulose está apresentada na Figura 12, a partir da qual se observa que:

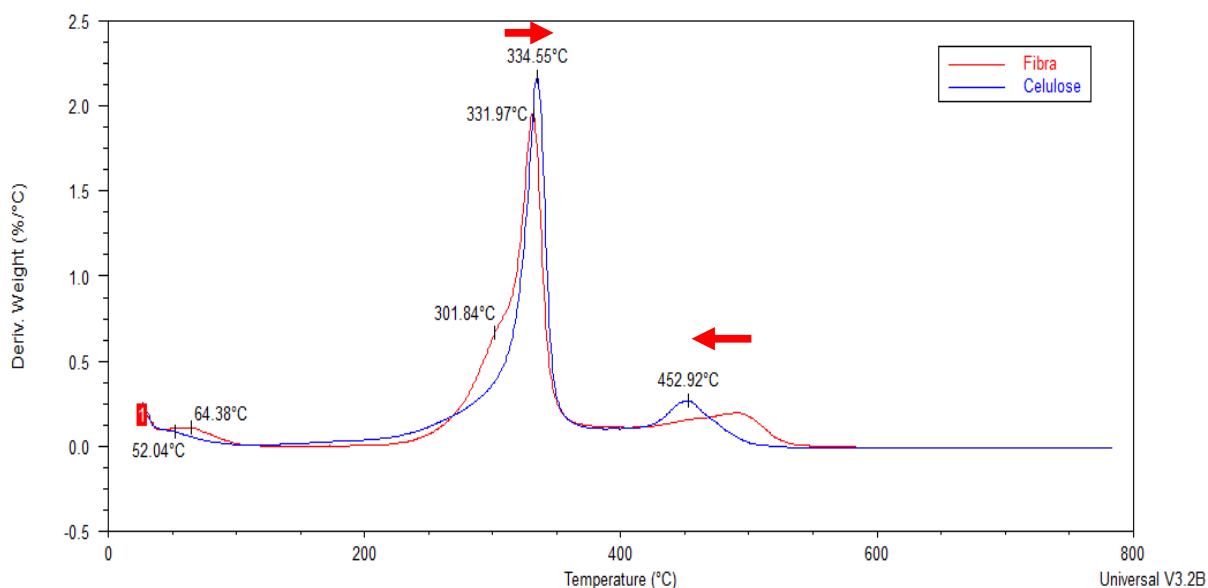
- para a celulose pura o início da queima de matéria orgânica é antecipada para  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- para a fibra, o início da queima ocorre em  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 12:** Comparação entre as curvas termogravimétricas da fibra de cana-de-açúcar após lavagem para remoção de sólidos solúveis e da celulose extraída a partir da fibra de cana-de-açúcar após lavagem.

Na Figura 13, uma comparação entre a curva DTG da fibra com a da celulose é apresentada. A partir desta figura fica evidenciado o desaparecimento do ombro com início de pico em 301,84 °C (atribuído à hemicelulose, com perda de massa de 13,7%) na curva vermelha, amostra da fibra, bem como o retardo da  $T_{\text{pico DTG}}$  de 3 °C, para os picos na região de 330 °C, atribuída à da celulose, e a antecipação de 40 °C, para os picos na região de 450 °C, mostrando a decomposição do material carbonizado gerado na queima da celulose em relação àquele gerado na queima da fibra. Outro aspecto importante a ser destacado é o fato de que a perda de umidade da celulose é antecipada em 12 °C em relação à perda de umidade da fibra, o que pode refletir o estado de agregação da fibra ser maior que o da celulose.





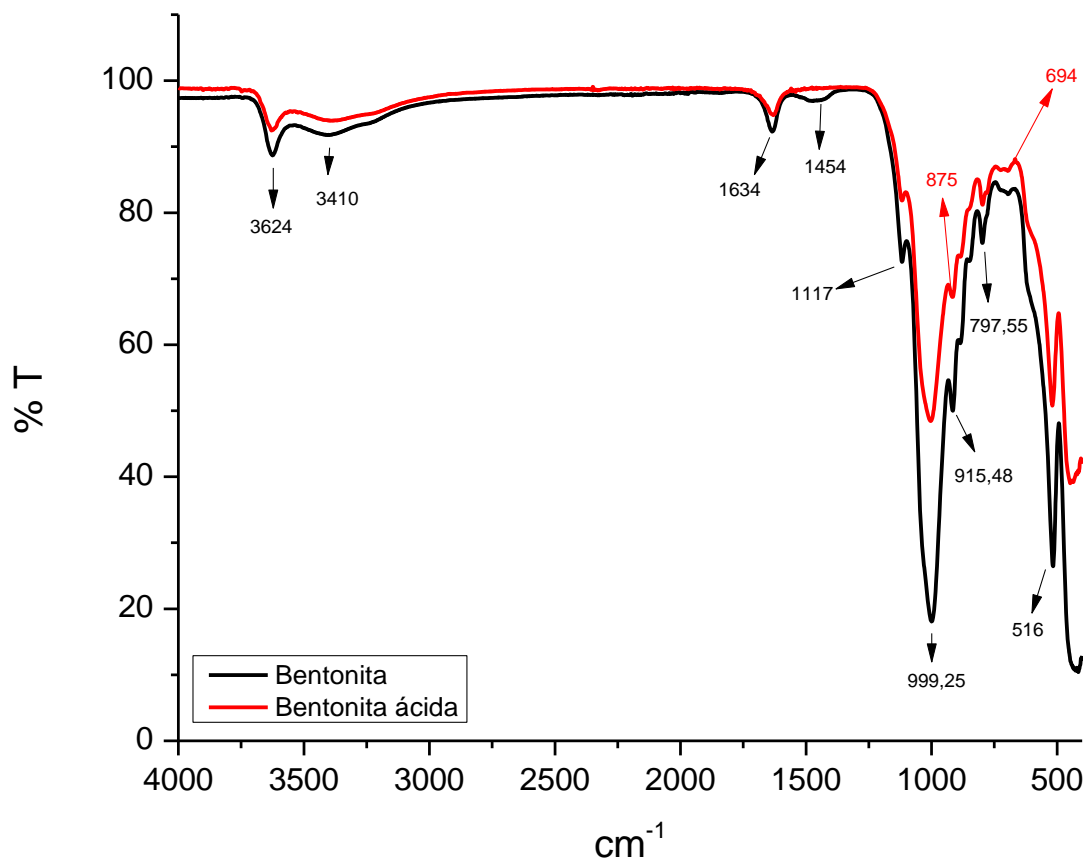
**Figura 13:** Comparação entre as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) da fibra de cana-de-açúcar após lavagem para remoção de sólidos solúveis e da celulose extraída a partir da fibra de cana-de-açúcar após lavagem.

### 5.1.2. Infravermelho

As análises realizadas por espectroscopia de infravermelho, dos adsorventes utilizados (Figuras 14 e 15), permitiram avaliar a modificação ácida da argila, bem como verificar se a extração da lignina e a separação da celulose da fibra de cana-de-açúcar foram realizadas de forma eficiente.

Na Figura 14, observa-se a similaridade dos espectros de infravermelho da argila bentonita pura com a bentonita ácida sugerindo que o tratamento ácido não destrutura a argila. Verifica-se pelo tratamento ácido um decréscimo da banda de absorção em 3624 e 915  $\text{cm}^{-1}$  devido a presença de águas de constituição de esmectita dioctaédrica com [Al, Al-OH], bandas de alongamento e flexão. (AYALI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M., 2005). Observa-se também decréscimo da banda de hidroxila referente a água de hidratação dos cátions trocáveis presentes na superfície da argila com absorção em 3410 e 1634  $\text{cm}^{-1}$ . Picos na região de 680  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração de estiramento assimétrico Si-O-Si. (MANOHAR, D. ;

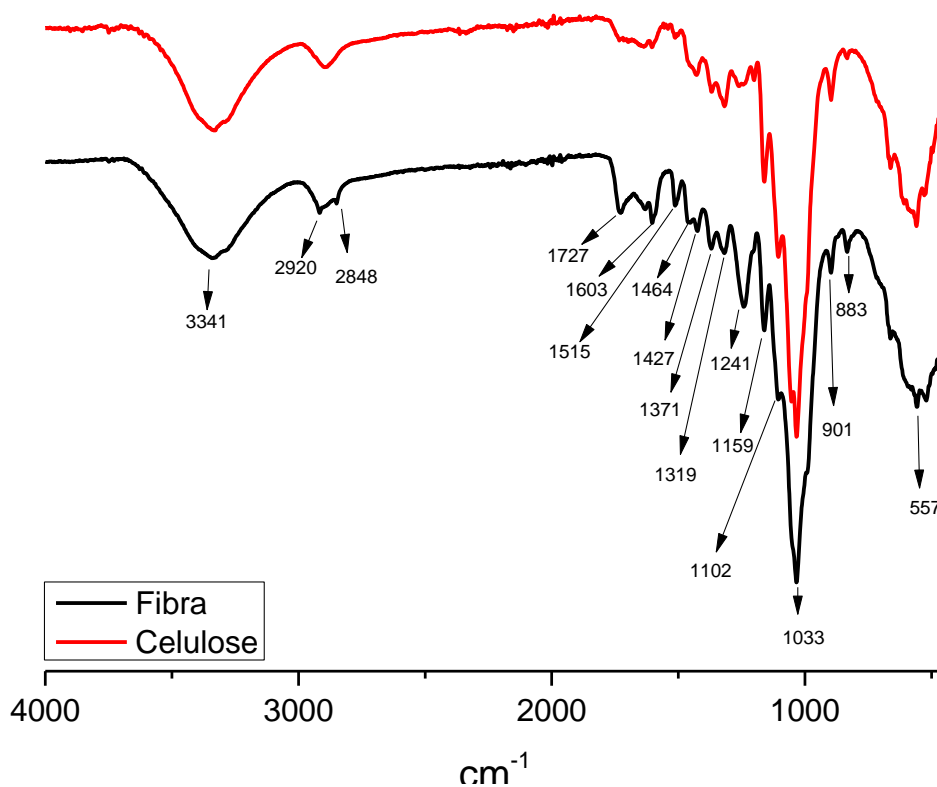
NOELINE B.; ANIRUDHAN T., 2005). Observa-se ainda pico de alta intensidade na região de 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  relativo à banda Si-O. O pico em 875  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado à presença de Fe(AlOH), indicando a persistência da estrutura em folhas octaédricas do mineral de argila e evidenciando que o tratamento ácido não causou a desestruturação da argila. Há o desaparecimento do pico em 1454  $\text{cm}^{-1}$  flexão de Fe(FeOH). Esses dados mostram que com o tratamento ácido houve a remoção do ferro presente como contaminante na argila.



**Figura 14:** Espectros de infravermelho para a bentonita (preto) e bentonita ácida (vermelho).

Na Figura 15, observa-se diferença para os espectros de absorção de infravermelho da fibra antes e após tratamento para remoção da lignina. O pico na região de 3341  $\text{cm}^{-1}$  sugere a deformação de hidroxilas livres em ambos os espectros.

O conjunto de bandas na região de  $1000-1045\text{ cm}^{-1}$  é devido aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemicelulose ou C-O-C da celulose e hemicelulose. Pode-se observar a presença da banda na região de  $2920-2848\text{ cm}^{-1}$  que corresponde aos estiramentos simétricos e assimétricos de  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  na celulose de carbono-6. Há um decréscimo na intensidade das bandas típicas de lignina ( $1604$ ,  $1514$  e  $1252\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro da celulose, bem como as bandas  $1325$  e  $1111\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem aos grupos OH fenólicos da lignina. Em  $1727\text{ cm}^{-1}$ , ocorre a vibração de valência de C=O de grupos acetil e grupos COOH. A diminuição da intensidade das bandas associadas à lignina, na região de  $1705-1033\text{ cm}^{-1}$ , indica uma remoção de parte da lignina a partir da fibra de cana-de-açúcar. (GURGEL, L. V. A, 2007)

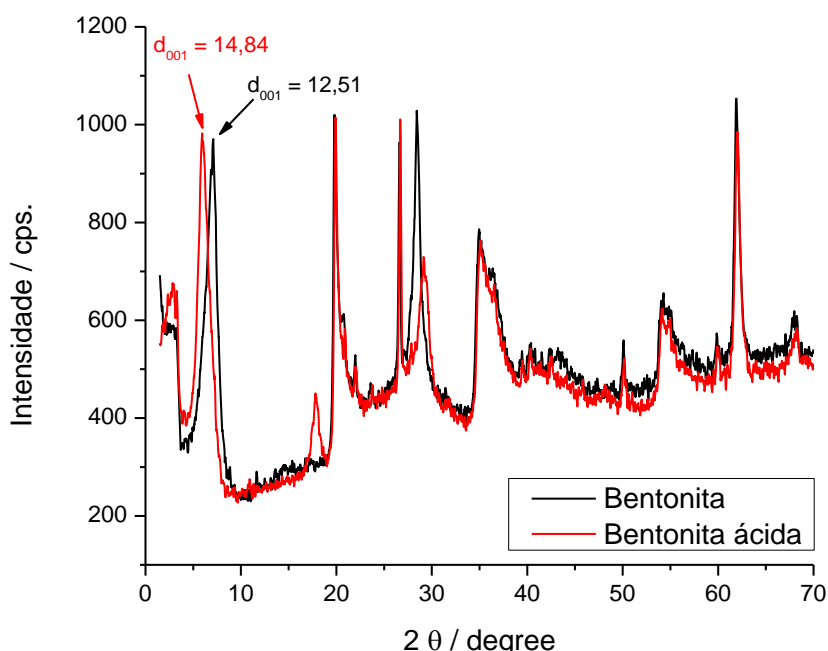


**Figura 15:** Espectros de infravermelho para a fibra (preto) e celulose (vermelho).

### 5.1.3. DRX

As análises realizadas por difratometria de raios X da bentonita ácida, bentonita e celulose (Figuras 16 e 17), permitiram avaliar se houve aumento do espaçamento interlamelar da argila após o tratamento ácido, bem como avaliar a eficiência da extração da lignina da fibra para a obtenção de celulose.

Os padrões da argila ativada por ácido indicam o grau de conservação da estrutura em camadas da argila. A degradação da estrutura em camadas é indicada pela perda progressiva da intensidade e do alargamento dos picos, o que não acontece quando se compara a argila pura com a submetida ao tratamento ácido (Figura 16). Os picos em  $2\theta$  iguais a  $7^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $25^\circ$  e  $28^\circ$  obtidos para a bentonita indicam a presença de montmorilonita, mica, cálcio e quartzo, respectivamente (Tabela 6). É possível observar ainda que houve um pequeno aumento do espaçamento interlamelar ( $d_{001}$ ) da montmorilonita com a conservação da estrutura da argila após o tratamento ácido (BONEY e JONES, 1995).

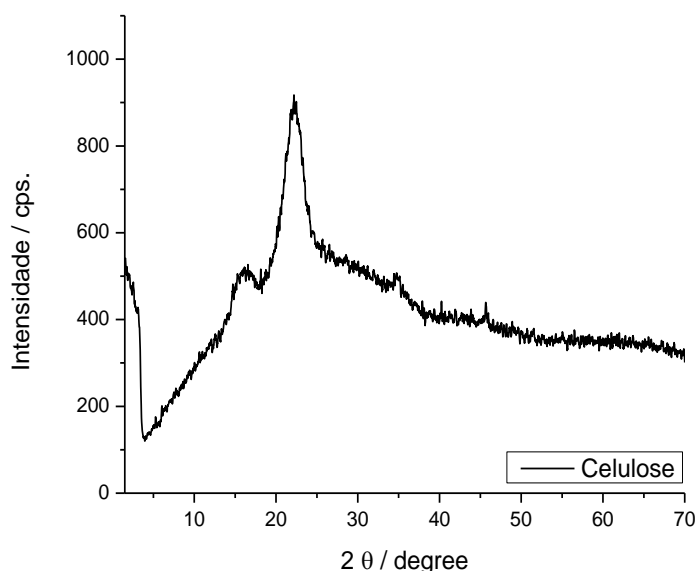


**Figura 16:** Curva de difração de raios X (DRX) da bentonita (preto) e da bentonita ácida (vermelho).

**Tabela 6:** Valores obtidos pelos difratogramas de Raio-X das amostras de argila (natural e modificada).

<b>Bentonita</b>		<b>Bentonita ácida</b>		<b>Mineral Presente</b>
<b>2θ / °</b>	<b>d / Å</b>	<b>2θ / °</b>	<b>d / Å</b>	
7,00	12,61	5,95	14,84	Montmorilonita
19,82	4,47	17,87; 19,82	4,95; 4,47	Mica
26,61	3,35	26,61	3,35	Cálcio
28,45	3,13	29,11	3,06	Quartzo

Na Figura 17 é apresentado o difratograma da celulose. A banda alargada evidencia a presença de material amorfo. Os picos em 2θ iguais a 17,5, 25 e 35° são característicos deste polímero e mostra que houve aumento de cristalinidade da celulose em relação à amostra original. Não foi possível obter um difratograma para a fibra de cana-de-açúcar, pois a mesma não é cristalina e, portanto, impedindo/reduzindo a difração do raio incidente. Esses resultados indicam que o tratamento da fibra para a obtenção da celulose não implicou em mudanças na estrutura química da mesma. Os resultados de 2θ são concordantes com os obtidos por Santos e Tavares (2011) para a celulose microcristalina.



**Figura 17:** Curva de difração de raios X (DRX) da celulose.

## 5.2. Estudos de solubilidade dos hidrocarbonetos em etanol e misturas de etanol e água.

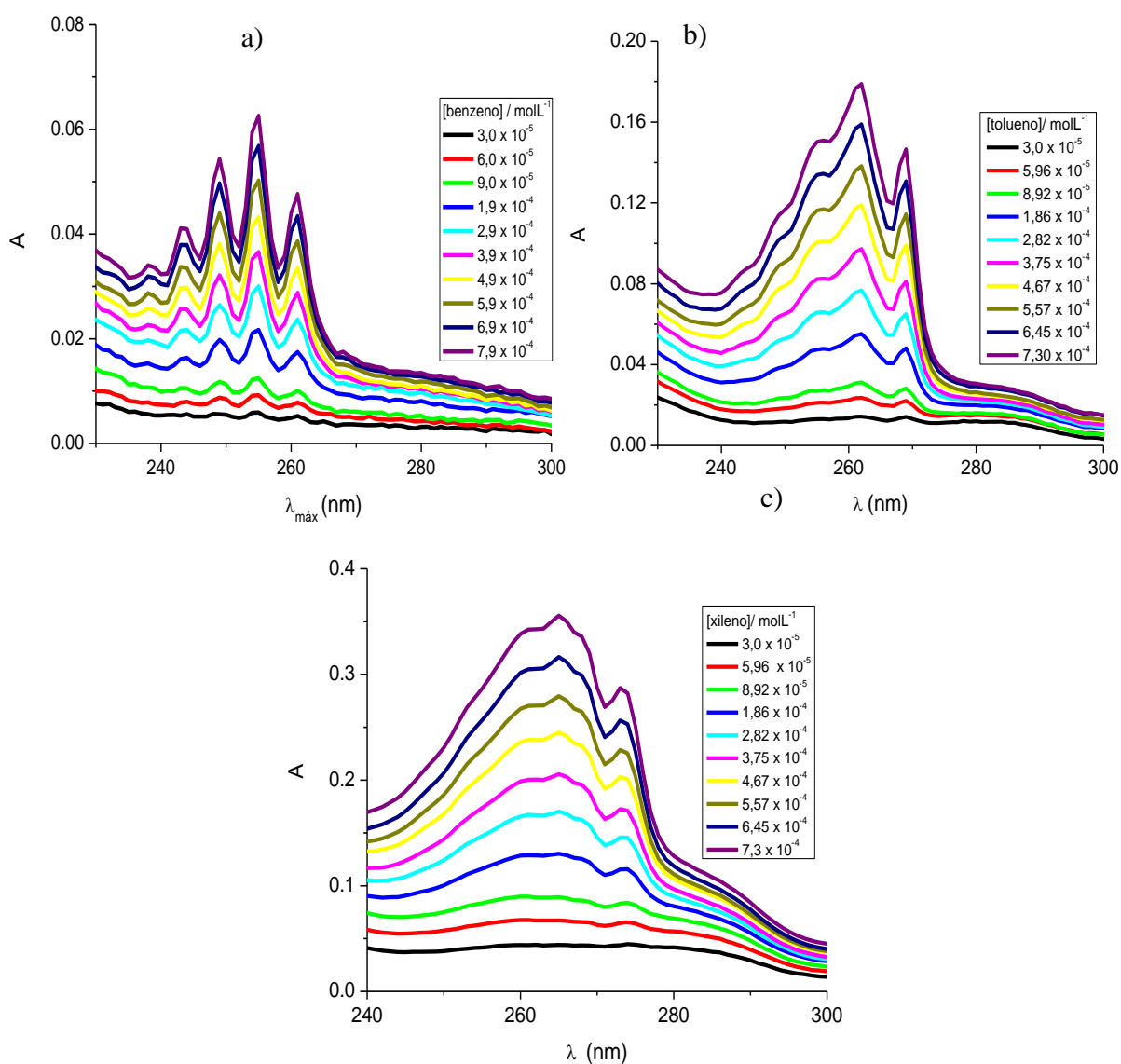
Para o estudo de solubilidade dos hidrocarbonetos nas misturas, foram utilizadas diferentes frações etanol/água, visto que os mesmos apresentam solubilidade limitada em água e são mais solúveis em etanol (Tabela 2, seção 2.2). Portanto, deve-se considerar o efeito do etanol presente nas águas oriundas de fontes antrópicas na mobilidade dos BTX.

Por ser solúvel em água, todo o álcool presente na gasolina lançada no ambiente se solubiliza, contribuindo para o aumento da solubilidade dos compostos pouco solúveis em água tal como a porção de hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina, conforme discutido no item 2.4.

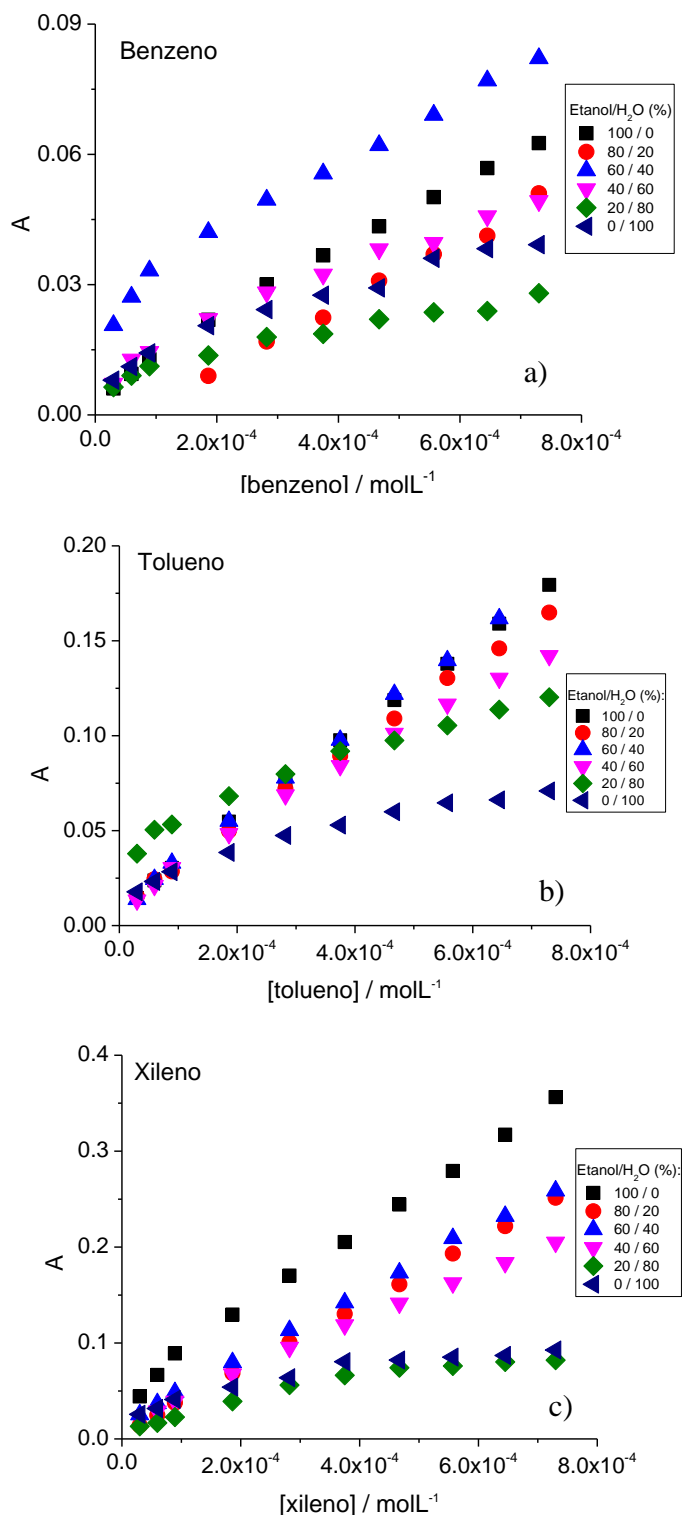
Os estudos de solubilidade do benzeno, tolueno e xileno foram realizados em misturas de solvente etanol/água nas seguintes proporções (em porcentagem): 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 e 100/0. As análises foram realizadas por medida de absorvância UV-vis das soluções contendo o analito em diferentes intervalos de concentração ( $3,0 \times 10^{-5}$  a  $7,9 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), Figura 18.

Avaliando os dados de absorvância em função da concentração do composto, apresentado na Figura 19, observa-se que a absorvância dos BTX diminui com o aumento da polaridade do solvente. Observa-se na Tabela 7 que para a concentração acima de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> dos analitos, as curvas apresentam decréscimo da absorvância com conseqüente diminuição do  $\epsilon$  (coeficiente de absorvidade molar, mol L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), em cerca de 55% do valor obtido para para baixas concentrações. Como exemplo, para o xileno, em concentrações menores que  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, o  $\epsilon$  é aproximadamente igual a 1000 mol L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> enquanto que para concentrações maiores, esse valor foi de 482 mol L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, sendo o decréscimo do  $\epsilon$  atribuído à auto-agregação do composto orgânico que ocorre em altas concentrações.

É possível verificar ainda, que o espectro de absorção dos compostos não é deslocado pela mudança do solvente, os  $\lambda_{\text{máx}}$  mantiveram-se constantes, como mostrado na Tabela 8, não ocorre descolamento significativo relacionado à mudança da polaridade do solvente pois os dois solventes apesar de apresentarem polaridades diferentes são hidroxílicos.



**Figura 18:** Espectroscopia na região do ultravioleta em 100% etanol para a) benzeno, b) tolueno e c) xileno.



**Figura 19:** Absorvância em função da concentração dos analitos nas diferentes proporções de solvente etanol/água: a) benzeno,  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ; b) tolueno,  $\lambda_{\text{max}} = 261 \text{ nm}$ ; c) xileno,  $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ .



Com a mudança da mistura de solventes, o decréscimo da absorvância pode ser atribuído à agregação do composto que é favorecida pelo aumento da polaridade do solvente. A formação de possíveis agregados é perceptível à luz e observa-se que com o decréscimo do  $\varepsilon$ , ocorre a diminuição de  $R^2$  (coeficiente de correlação linear), Tabela 7. Este decréscimo está associado também ao decréscimo da solubilidade do composto com conseqüente aumento da agregação. Como os estudos de adsorção foram conduzidos na faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $6,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, os valores dos  $\varepsilon$  apresentados nessa tabela foram obtidos da Figura 19, nesse intervalo de concentração.

A diminuição da solubilidade em água do benzeno, tolueno e xileno em relação à solubilidade em etanol foram, respectivamente, 45%, 68% e 78%. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento da polaridade do solvente, que possivelmente cria um ambiente menos hidrofóbico favorecendo a agregação dos compostos.

**Tabela 7:** Coeficientes de absorvidade molar e coeficiente de correlação linear dos BTX nos diferentes solventes. Valores obtidos para concentrações acima de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

% Etanol	Benzeno		Tolueno		Xileno	
	$\varepsilon$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\varepsilon$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\varepsilon$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$R^2$
100	79,921	0,996	232,247	0,999	428,477	0,997
80	74,556	0,993	212,002	0,999	336,164	0,999
60	82,794	0,984	235,555	0,998	334,516	0,999
40	56,881	0,976	183,814	0,995	260,017	0,997
20	27,784	0,959	111,465	0,971	104,345	0,914
0	43,887	0,965	74,084	0,952	93,896	0,903

**Tabela 8:** Comprimento de onda máximo dos BTX nos diferentes solventes.

<i>Etanol/água (%)</i>	$\lambda_{max}(\text{benzeno})$	$\lambda_{max}(\text{tolueno})$	$\lambda_{max}(\text{xileno})$
100/0	254,6	261,7	265,1
80/20	254,8	261,6	264,9
60/40	254,7	261,7	265,1
40/60	254,5	261,6	265,1
20/80	254,2	261,5	265,0
0/100	254,0	261,0	265,1

### 5.3. Fluorescência dos BTX

A Figura 20 representa os espectros de fluorescência dos BTX em 100% etanol nas diferentes concentrações estudadas.

A emissão dos BTX foi observada nos solventes de menor polaridade como o etanol, etanol/água 80:20 e 60:40. Esse fato evidencia que com o decréscimo da proporção de etanol no solvente há formação de agregados não fluorescentes em solução (Figuras 21 a 23; Tabelas 9 a 11), em função do decréscimo da solubilidade destes compostos apolares.

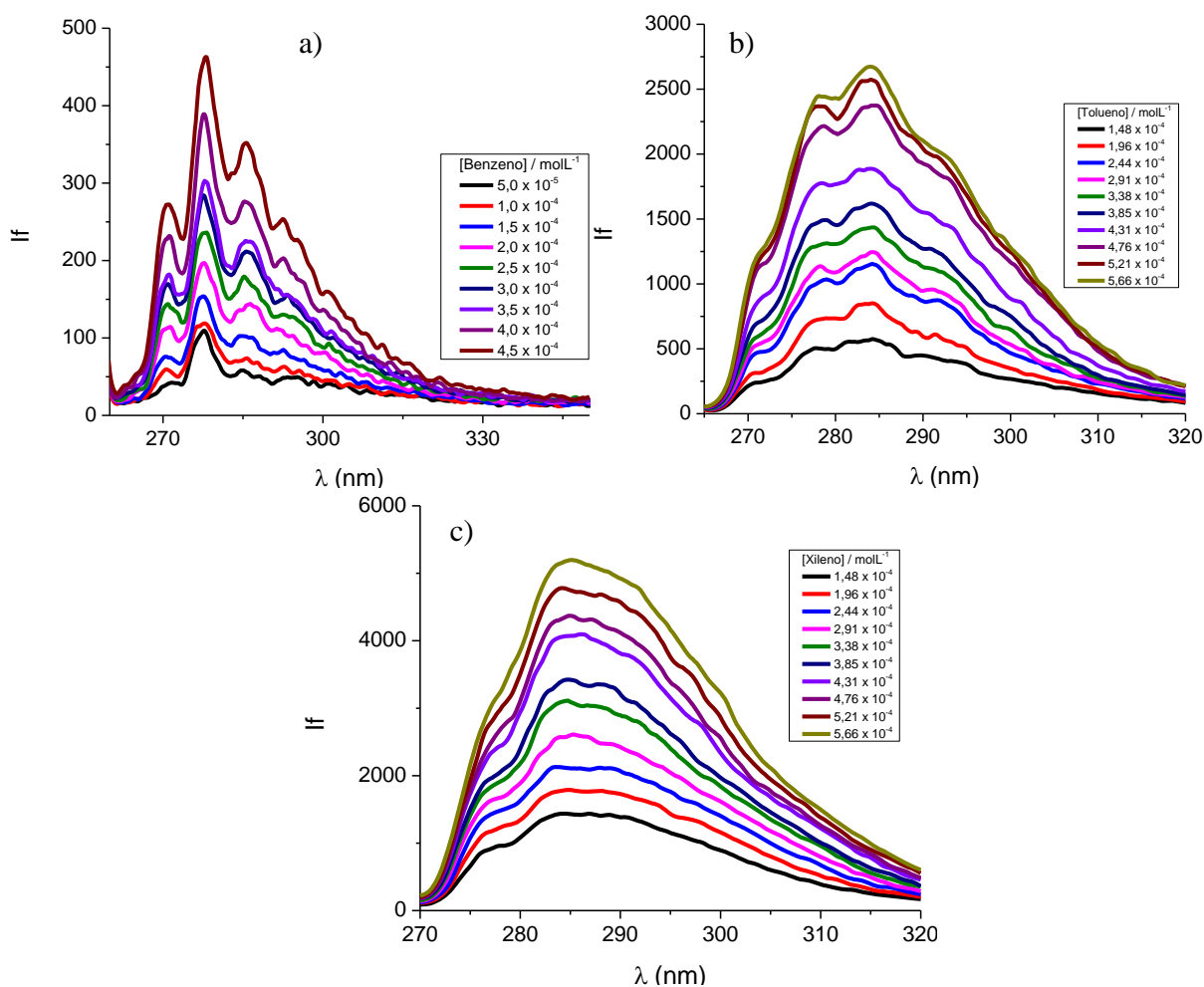
Observa-se na Figura 21 que na presença de 20% de água no etanol não altera a intensidade de fluorescência do benzeno. No entanto, a fluorescência diminui visivelmente quando a quantidade de água passa para 40%.

A intensidade de fluorescência para o tolueno e xileno (Figura 22 e 23), por serem compostos mais apolares que o benzeno, apresentam um decréscimo da fluorescência nas soluções contendo 20% de água na mistura etanol/água.

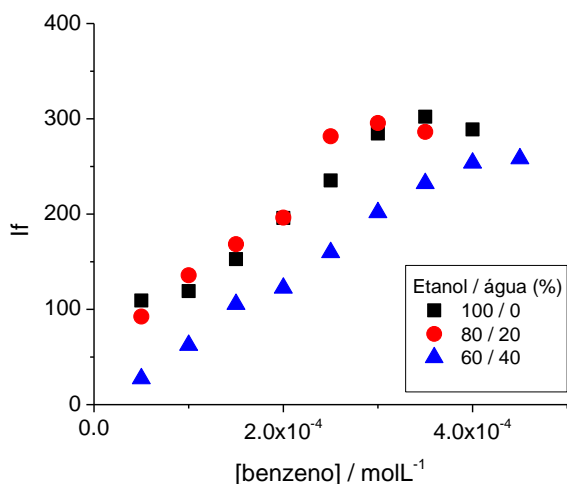
As Figuras 21 a 23 foram construídas para observar a correlação entre a intensidade de fluorescência e a concentração dos BTX. Verificou-se linearidade, principalmente em concentrações abaixo de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Os coeficientes de

correlação angular foram utilizados para verificar a viabilidade do emprego da fluorescência nos estudos de adsorção e cinética de adsorção.

Não se observou deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão, apenas o decréscimo da intensidade com o aumento da polaridade do solvente, o que indica que não houve efeito de solvente significativo. Os  $\lambda_{\max}$  de emissão estão apresentados na Tabela 12



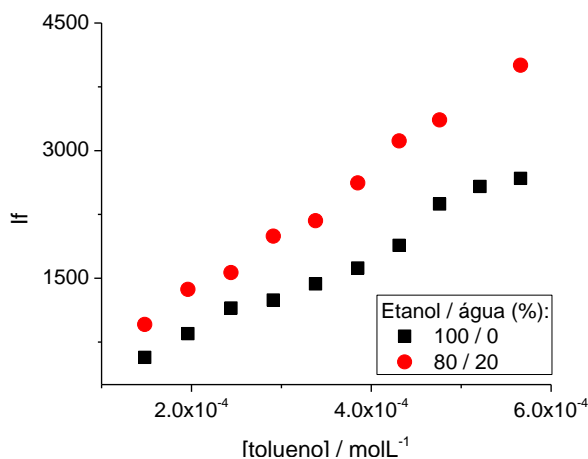
**Figura 20:** Espectros de fluorescência dos compostos em 100% etanol para a) benzeno,  $\lambda_{\text{exc}} = 254$  nm; b) tolueno,  $\lambda_{\text{exc}} = 262$  nm; e c) xileno,  $\lambda_{\text{exc}} = 265$  nm.



**Tabela 9:** Coeficiente angular e coeficiente de correlação linear do benzeno nos solventes.

% Etanol	Coef.	$R^2$
<i>Angular</i>		
100	$7,09 \times 10^5$	0,976
80	$8,47 \times 10^5$	0,961
60	$6,57 \times 10^5$	0,993

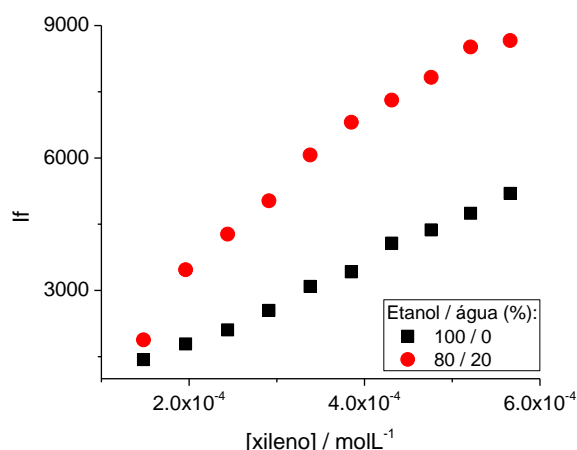
**Figura 21:** Intensidade de fluorescência do benzeno nos diferentes solventes.



**Tabela 10:** Coeficiente angular e coeficiente de correlação linear do tolueno nos solventes.

% Etanol	Coef.	$R^2$
<i>Angular</i>		
100	$7,34 \times 10^6$	0,993
80	$5,12 \times 10^6$	0,978

**Figura 22:** Intensidade de fluorescência do tolueno nos diferentes solventes.



**Tabela 11:** Coeficiente angular e coeficiente de correlação linear do xileno nos solventes.

% Etanol	Coef.	$R^2$
<i>Angular</i>		
100	$1,59 \times 10^7$	0,967
80	$9,24 \times 10^6$	0,996

**Figura 23:** Intensidade de fluorescência do xileno nos diferentes solventes.

**Tabela 12:** Comprimento de onda máximo de emissão dos BTX nos diferentes solventes.

	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Xileno</i>
<i>Etanol/água (%)</i>	$\lambda_{max} (nm)$	$\lambda_{max}(nm)$	$\lambda_{max}(nm)$
100/0	277,9	283,9	285,2
80/20	277,9	283,4	285,1
60/40	278,1	-	-

## 5.4. Adsorção dos hidrocarbonetos

### 5.4.1. Adsorção por espectrofotometria

Os estudos de adsorção foram realizados com os adsorventes: bentonita, bentonita ácida, fibra de cana-de-açúcar e celulose, avaliando-se as absorvâncias na região do UV-vis no comprimento de onda de máxima absorção para os BTX que são: 254 nm para o benzeno, 261 nm para o tolueno e 265 nm para o xileno.

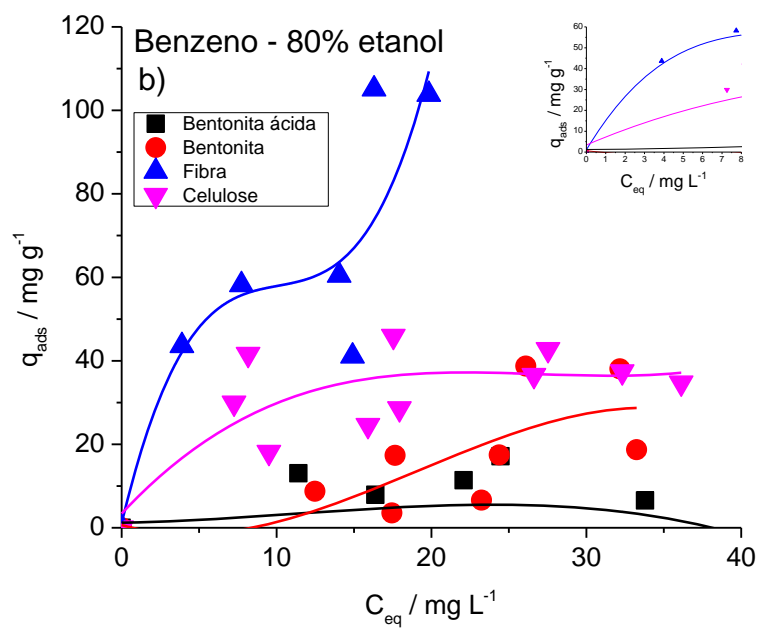
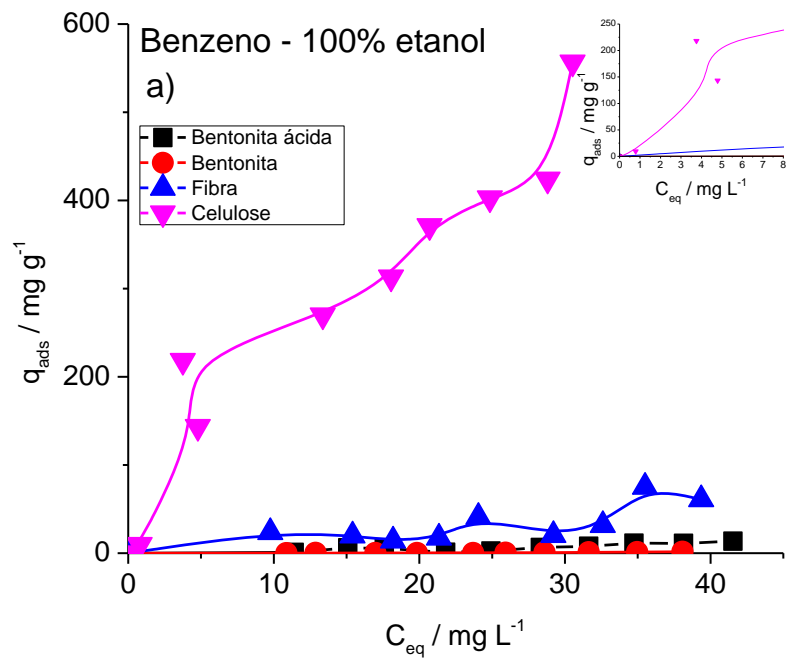
As isotermas obtidas para o benzeno, tolueno e xileno nos diferentes dsorventes e na temperatura de 25 °C estão apresentadas nas Figuras 24 a 26. Os solventes utilizados foram etanol/água, nas proporções de 100% etanol e 80% etanol e 20% água.

O benzeno, o tolueno e o xileno apresentaram adsorção favorável para a celulose e a fibra de cana-de-açúcar nas duas proporções estudadas. Observa-se que, para o benzeno, em etanol puro, adsorção favorável em celulose, apresentando perfil de isoterma do tipo S, indicando que as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. A isotermas do benzeno em 80% etanol (Figura 24) apresentaram perfil do tipo L e sugerem adsorção preferencial em fibra e em celulose.

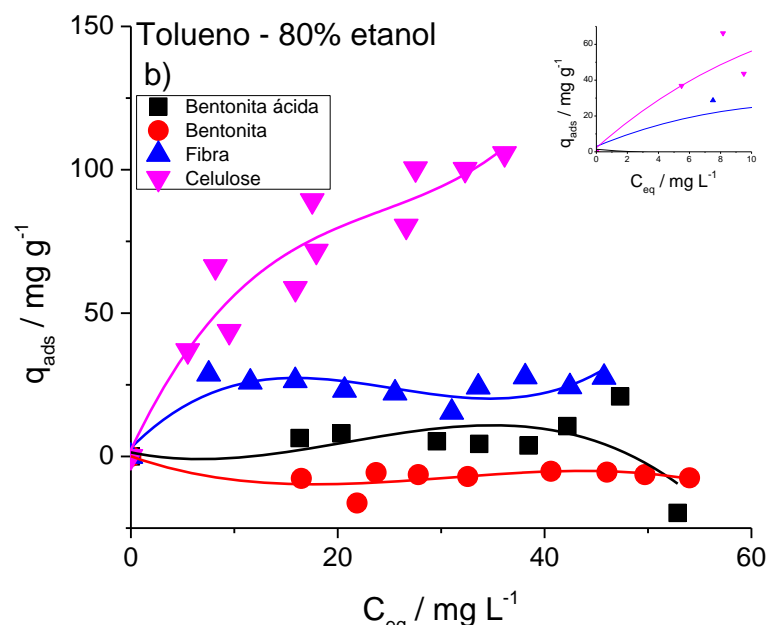
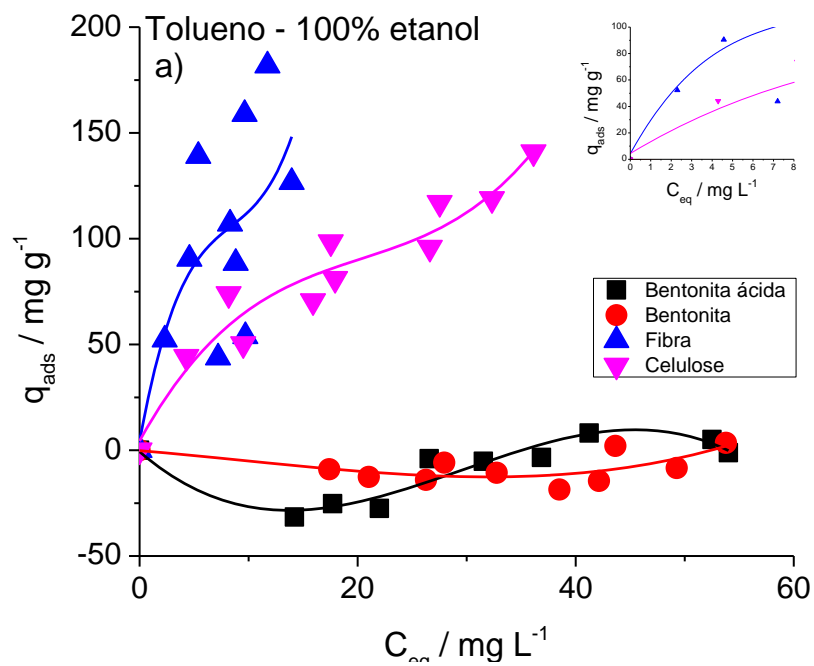
O tolueno em etanol puro apresentou perfil de isoterma do tipo L, com adsorção preferencial em fibra e celulose e em 80% de etanol, adsorção preferencial em celulose, seguida da fibra (Figura 25).

O xileno apresentou adsorção em celulose e fibra, tanto em 100% como em 80% de etanol, sendo que a adsorção preferencial ocorre com maior eficiência na celulose.

A partir dos valores da quantidade adsorvida ( $q_{ads}$ ) e da concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ), calculou-se a constante de distribuição ( $K_d$ , equação 2, seção 2.6) para as concentrações iniciais em que não há saturação da superfície do adsorvente. O  $K_d$  corresponde à constante de equilíbrio do processo de adsorção e é utilizado para determinar a energia livre de adsorção,  $\Delta G^0$  (equação 3, seção 2.6). Para este cálculo, foram utilizados os valores iniciais considerados para a adsorção, como em destaque no inserto de cada gráfico, feita a média aritmética de cada  $K_d$  e, em seguida, calculado o valor de  $\Delta G^0$ . Os valores de  $\Delta G^0$  estão apresentados na Tabela 13 e os valores de  $\Delta G^0$  negativos indicam que o processo é favorável. De acordo com os dados de  $\Delta G^0$  apresentados na Tabela 13 e corroborado pelos gráficos de adsorção (Figuras 24 a 26), o adsorvente que apresentou adsorção favorável para todos os BTX foi a celulose, seguida da fibra.

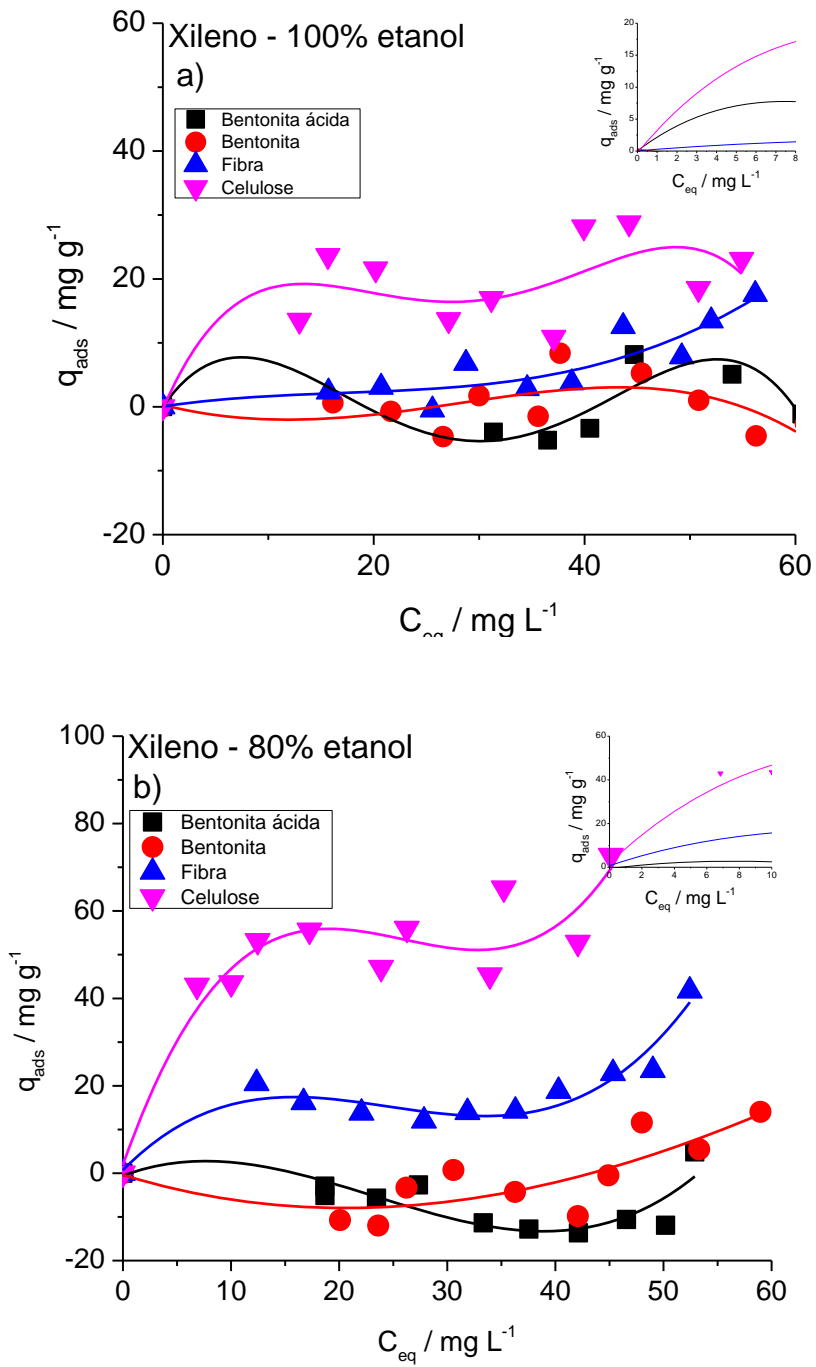


**Figura 24:** Isotermas de adsorção do benzeno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.



**Figura 25:** Isotermas de adsorção do tolueno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.





**Figura 26:** Isothermas de adsorção do xileno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.

**Tabela 13:** Energia livre de adsorção,  $\Delta G^0$  (kJ mol<sup>-1</sup>), para os compostos orgânicos nos diferentes meios estudados e cada adsorvente, análise UV-vis.

<b>Composto</b>	<b>% etanol</b>	<b>Bentonita ácida</b>	<b>Bentonita</b>	<b>Fibra</b>	<b>Celulose</b>
<b>Benzeno</b>	<b>100</b>	4,1	9,89	-0,56	-9,15
<b>Benzeno</b>	<b>80</b>	1,61	1,11	-3,11	-6,40
<b>Tolueno</b>	<b>100</b>	5,67	7,19	-8,20	-5,89
<b>Tolueno</b>	<b>80</b>	3,59	-	-2,97	-5,08
<b>Xileno</b>	<b>100</b>	5,04	6,79	4,32	-2,30
<b>Xileno</b>	<b>80</b>	5,91	5,51	1,24	-4,54

#### 5.4.2. Adsorção por fluorescência

Os estudos de adsorção foram também avaliados considerando-se as propriedades fluorescentes dos hidrocarbonetos. As curvas padrão de fluorescência foram obtidas para cada analito nos diferentes solventes, no mesmo intervalo de concentração utilizado no estudo espectrofotométrico. Essas curvas padrão foram utilizadas para determinação da concentração do hidrocarboneto presente no equilíbrio. Os sistemas adsorvente/adsorbato em suspensão nos diferentes solventes após o tempo requerido para a adsorção (2 horas) foram centrifugados e foram realizadas as análises do sobrenadante com o equipamento nas mesmas condições de fendas de emissão e excitação, fotomultiplicadora e  $\lambda$  de excitação, iguais àquelas utilizadas para a construção da curva padrão.

As isotermas de adsorção obtidas por meio das medidas de fluorescência (benzeno, tolueno e xileno) estão apresentadas nas Figuras 27 a 29.

O benzeno (Figura 27) em 100% de etanol apresentou adsorção favorável em todos os adsorventes, seguido os seguintes perfis: L para fibra e bentonita e S para bentonita ácida e celulose. A fibra apresentou-se mais efetiva nessa adsorção. Para o sistema estudado em etanol 80%, as isotermas apresentaram perfil tipo S, com adsorção preferencial em bentonita ácida e celulose, seguida por fibra e bentonita.

O tolueno em 100% de etanol apresentou perfil de adsorção tipo L, favorável para todos os adsorventes. Em 80% de etanol, as isotermas mantêm o perfil tipo L, seguindo a ordem: celulose > bentonita > fibra > bentonita ácida (Figura 28).

O xileno, em 100% de etanol, não apresentou adsorção favorável para todos os adsorventes empregados. Em 80% de etanol, o xileno apresenta adsorção favorável em celulose e bentonita, perfil de isoterma L para celulose e bentonita e tipo S para fibra e bentonita ácida (Figura 29). No tipo S, a adsorção é facilitada pelo aumento da concentração do adsorvente. No entanto, não deve ser descartada a possibilidade da formação de agregados não fluorescentes com o aumento da concentração do analito, considerando a sensibilidade da técnica de fluorescência

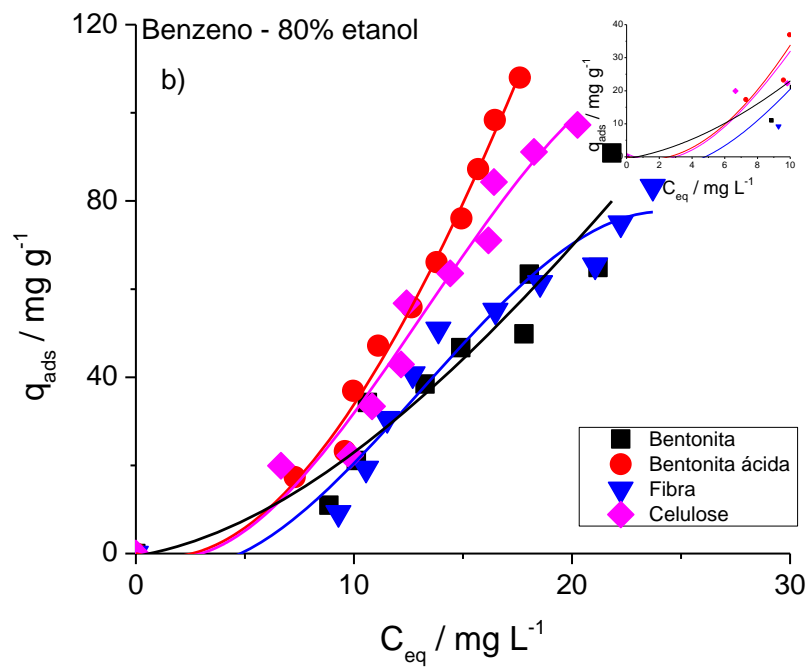
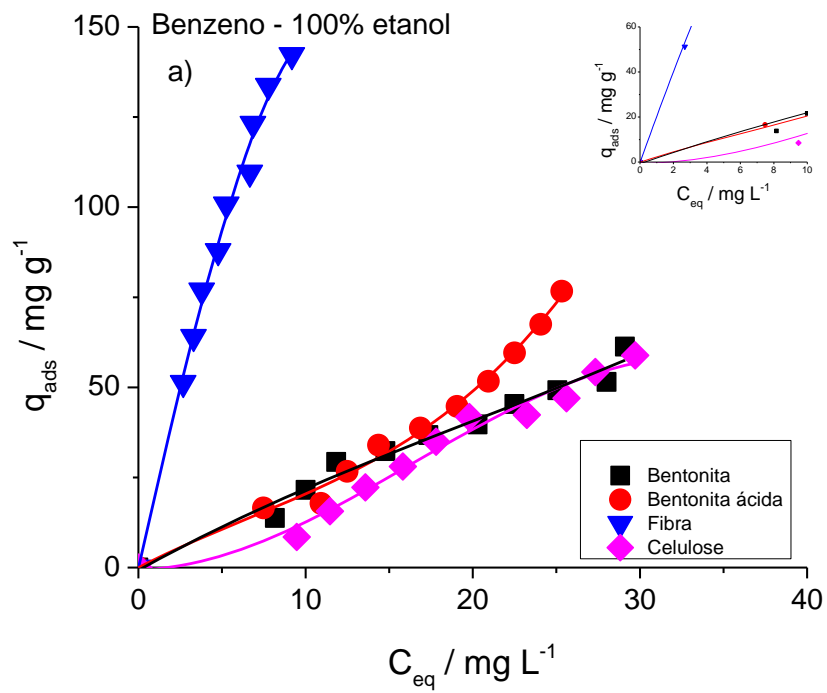
Os valores da energia livre de adsorção obtidos por meio dos dados da análise fluorimétrica foram calculados da mesma maneira que para a análise no UV-vis e estão apresentados na Tabela 14. Nota-se que para o benzeno, tanto em 100% etanol como em 80%, as adsorções foram espontâneas para todos os adsorventes, sendo mais efetiva para o benzeno em 100% de etanol em fibra (Figura 27). Para o tolueno, a adsorção foi espontânea para os sistemas em 100% e 80% de etanol, em todos os adsorventes, porém, sendo que em 80% a eficiência foi maior para a adsorção em celulose (Figura 28).

Pela fluorescência, verifica-se que a adsorção do xileno não é termodinamicamente favorável pelos adsorventes estudados, em 100% de etanol nos adsorventes estudados. Para 80% de etanol, a adsorção do xileno foi desfavorável em fibra e em bentonita ácida e favorável em celulose e bentonita (Figura 29).

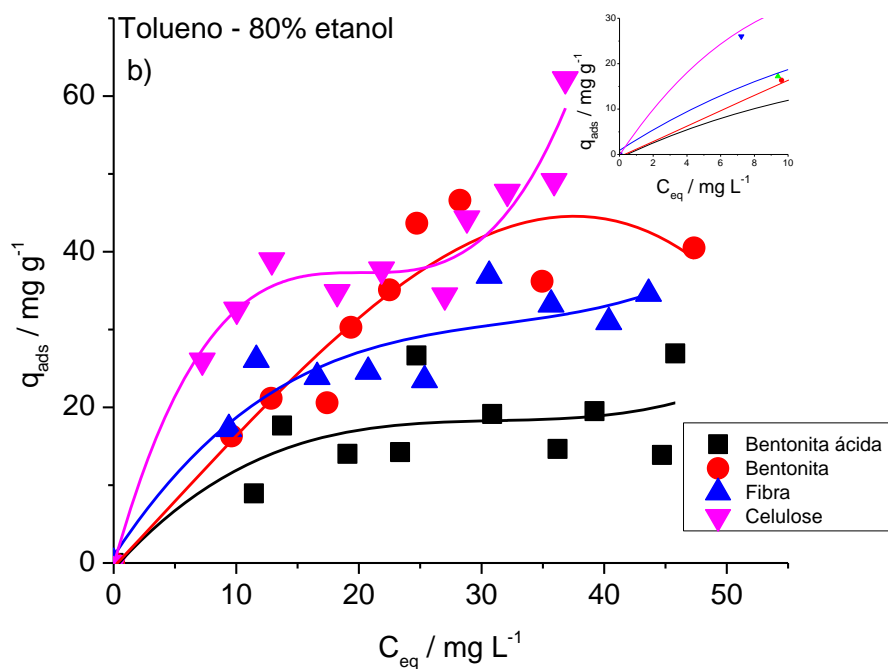
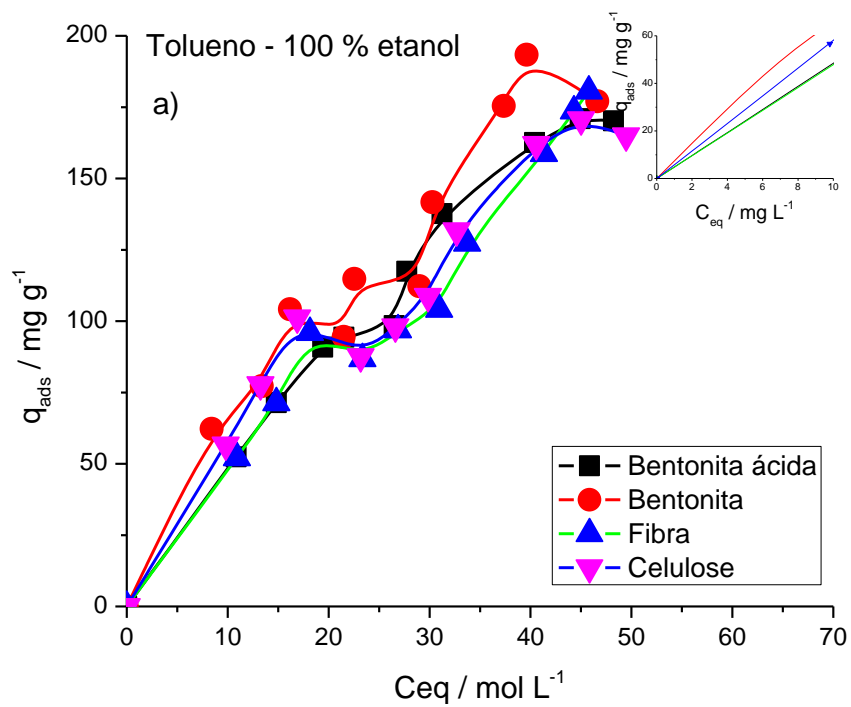
Quando se compara os valores de  $\Delta G^0$ , obtidos da mesma maneira que para a análise por ultravioleta, Tabelas 13 e 14, verifica-se que as duas metodologias empregadas mostram a mesma tendência do parâmetro  $\Delta G^0$  para adsorção dos BTX em fibra e celulose. Porém, observa-se que os valores de  $\Delta G^0$ , em geral, obtidos pelo método da absorvância são em módulo maiores que aqueles obtidos pela fluorescência. Os menores valores encontrados de  $\Delta G^0$  podem ser atribuídos ao

aumento da emissão das moléculas que permanecem em solução após a adsorção pelo decréscimo do efeito de reabsorção da luz emitida.

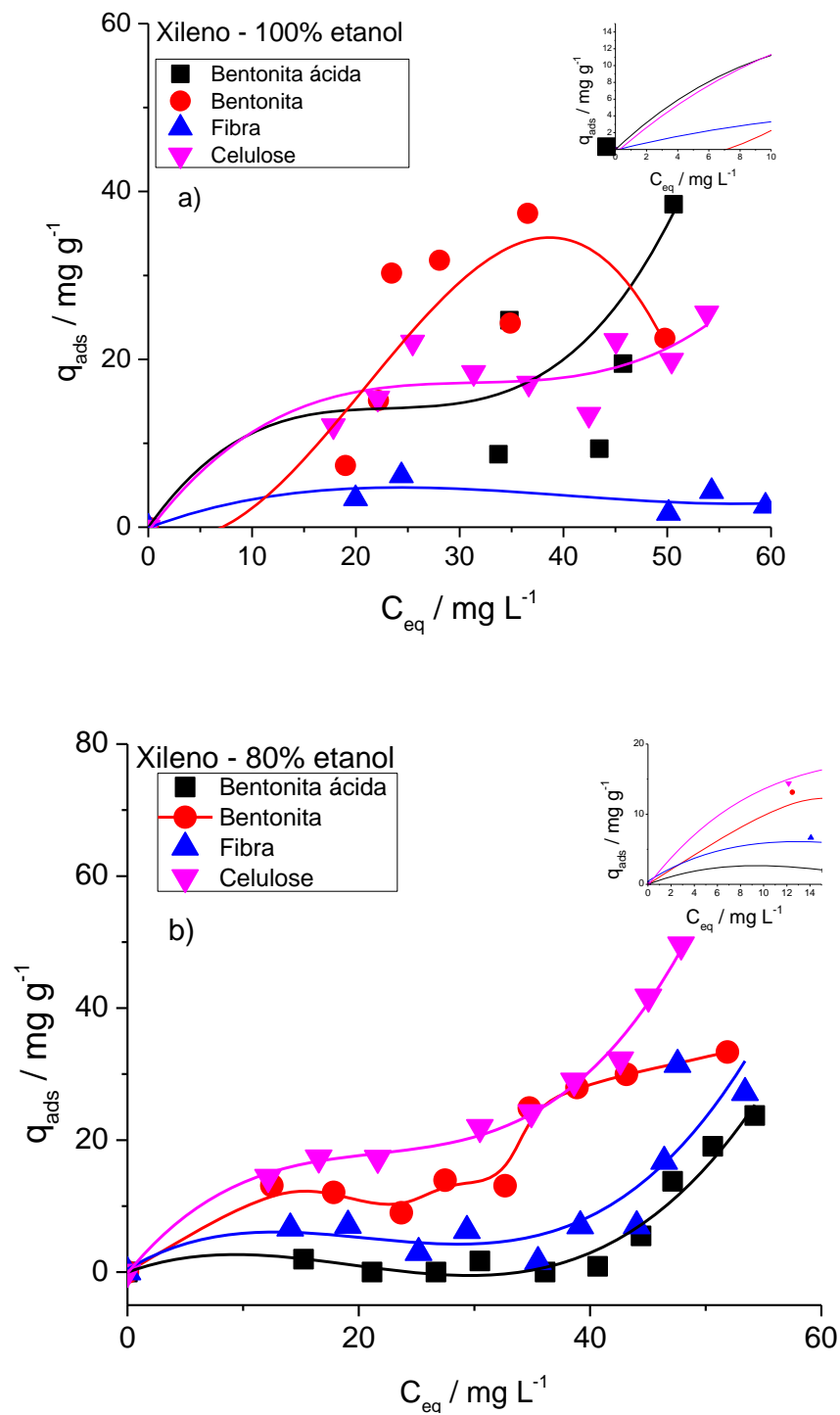
Pelo método da fluorescência, verifica-se adsorção favorável para benzeno e tolueno em bentonita ácida e bentonita, o que não foi observado pelo método de medida da absorvância. Este efeito pode ser devido ao pequeno aumento da força iônica do meio causado pela argila induzindo à adsorção de benzeno e tolueno, perceptível pela sensibilidade da técnica.



**Figura 27:** Isothermas de adsorção obtidas a partir da análise fluorimétrica do benzeno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.



**Figura 28:** Isotermas de adsorção obtidas a partir da análise fluorimétrica do tolueno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.



**Figura 29:** Isotermas de adsorção obtidas a partir da análise fluorimétrica do xileno, nos diferentes adsorventes, em: a) 100% etanol; b) 80% etanol.

**Tabela 14:** Energia livre de adsorção,  $\Delta G^0$  (kJ mol<sup>-1</sup>), para os compostos orgânicos nos diferentes meios estudados e cada adsorvente, análise fluorescência.

<b>Composto</b>	<b>% etanol</b>	<b>Bentonita ácida</b>	<b>Bentonita</b>	<b>Fibra</b>	<b>Celulose</b>
<b>Benzeno</b>	<b>100</b>	-1,25	-1,64	-7,40	-0,73
<b>Benzeno</b>	<b>80</b>	-3,42	-2,10	-2,05	-3,14
<b>Tolueno</b>	<b>100</b>	-3,57	-3,99	-3,47	-4,37
<b>Tolueno</b>	<b>80</b>	-0,01	-1,08	-2,20	-3,60
<b>Xileno</b>	<b>100</b>	1,78	1,63	8,94	1,89
<b>Xileno</b>	<b>80</b>	6,67	-0,09	4,58	-1,23

## 5.5. Linearização das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção avaliadas por espectrofotometria na região do UV-vis (Figuras 24 a 26) foram submetidas aos tratamentos matemáticos de Freundlich, Langmuir e DRK (APÊNDICES B a G).

### 5.5.1. Modelo matemático de LANGMUIR

Observa-se na Tabela 15 que os sistemas que apresentaram os melhores parâmetros e os melhores coeficientes de correlação para o tratamento matemático da isoterma de Langmuir foram tolueno e xileno em 80% etanol para os adsorventes fibra e celulose, respectivamente. Os resultados sugerem que na presença de etanol 80%, a superfície pouco hidratada do adsorvente permite uma interação pouco mais efetiva do tolueno e xileno (compostos mais apolares que o benzeno) com os adsorventes, provavelmente por conta da criação de microdomínios hidrofóbicos presentes na superfície dos adsorventes. Esses dados indicam a presença de uma superfície de adsorção não homogênea com uma interação fraca entre adsorvente e adsorbato. Nessa tabela, os dados de  $Q_m$  representam a capacidade máxima de adsorção, que foi maior para o xileno em celulose em relação ao tolueno em fibra, ambos em etanol 80%.;  $K_L$  representa a constante de equilíbrio de Langmuir, representando a fraca



afinidade adsorvente-adsorbato. Em celulose, a  $Q_m$  obtida foi maior para o xileno em celulose possivelmente devido à presença de maior área superficial causada pelo tratamento da fibra. Porém, a interação é mais fraca que em fibra.

**Tabela 15:** Parâmetros obtidos a partir do tratamento matemático de Langmuir para tolueno e xileno em etanol 80%.

<b>Composto/Adsorvente</b>	<b><math>Q_m</math> (mg/g)</b>	<b><math>K_L</math> (g/mg)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>R_L</math></b>	<b>Tipo isoterma</b>
<b>Tolueno (80% etanol)</b>					
Fibra	26,31	0,90	0,963	0,04	Favorável
<b>Xileno (80% etanol)</b>					
Celulose	58,82	0,38	0,939	0,04	Favorável

### 5.5.2. Modelo matemático de FREUNDLICH

Na Tabela 16 estão apresentados os parâmetros obtidos com o tratamento matemático de Freundlich. Com exceção do tolueno em 80% etanol, os demais compostos e adsorventes apresentaram o valor de  $n$  inferior a 1, indicando que a adsorção não é favorável neste modelo. Os resultados não apresentados na tabela referida apresentaram uma correlação linear muito baixa ou até mesmo não a exibiram.

O valor de  $1/n < 1$  obtido para tolueno em celulose (80% de etanol) indica forte interação do mesmo com a celulose. Benzeno em bentonita e xileno em fibra, ambos em etanol 100%, apresentaram valor de  $1/n > 1$ , indicando que ocorre aumento da energia de adsorção com o aumento da concentração de adsorbato na superfície. Para benzeno em celulose (100% de etanol),  $1/n$  apresenta um valor próximo de 1, indicando a mesma energia de adsorção para a superfície toda. Ou seja, grande quantidade de moléculas ( $K_f$  alto) adsorvidas em superfície homogênea.

**Tabela 16:** Parâmetros obtidos a partir do tratamento matemático de Freundlich.

<b>Composto/Adsorvente</b>	<b>1/n</b>	<b><math>K_F</math> (g/mg)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Benzeno (100% etanol)</b>			
Bentonita	2,84	$5,07 \times 10^{-5}$	0,959
Celulose	1,02	15,64	0,926
<b>Tolueno (80% etanol)</b>			
Celulose	0,59	12,81	<b>0,893</b>
<b>Xileno (100% etanol)</b>			
Fibra	1,47	$4,16 \times 10^{-2}$	<b>0,889</b>

### 5.5.3. Modelo matemático de DRK

O modelo de DRK considera a energia livre de adsorção em microporos contendo uma série de superfícies equipotenciais e no caso dos sólidos lamelares, como as argilas, considera-se a adsorção na região interlamelar. Pelos dados, observa-se que o benzeno foi o adsorbato que obedeceu ao tratamento matemático de DRK, para a bentonita em 100% de etanol. Como neste meio, a argila apresenta um baixo grau de inchamento, sugere-se que os grupos  $-CH_3$  presentes na estrutura do tolueno e xileno exercem um efeito estérico dificultando a entrada das moléculas na região interlamelar. No entanto, verifica-se que o benzeno apresenta maior facilidade de intercalação por ser uma molécula plana, obedecendo à isoterma de DRK (Tabela 17).

Pela Tabela 17, verifica-se que a energia livre de adsorção por mol de adsorbato ( $E^0$ ) e a capacidade máxima de adsorção apresentam-se favoráveis para a adsorção em bentonita. O fato de não ter ocorrido adsorção na bentonita ácida nesta mesma condição pode ser atribuído ao decréscimo dos sítios de adsorção hidrofóbicos no processo de ativação ácida da argila.

**Tabela 17:** Parâmetros obtidos a partir da linearização da isoterma de DRK para o benzeno em meio de 100% etanol.

<b>Adsorvente</b>	<b><math>C_m</math> (mol/g)</b>	<b><math>C_m</math> (mg/g)</b>	<b><math>E^o</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>R^2</math></b>
Bentonita	$4,58 \times 10^{-8}$	$3,58 \times 10^{-3}$	2,56	0,956

As análises na região do ultravioleta evidenciaram que os compostos exibem diferentes tipos de adsorção. Para o benzeno, a adsorção preferencial ocorre no meio de etanol puro, obedecendo à linearização de Freundlich em celulose > celulose e DRK para a bentonita. Portanto, a adsorção ocorre em sítios específicos da celulose e nos poros da argila.

O tolueno e o xileno, por serem moléculas maiores, adsorvem-se preferencialmente nos compostos celulose e fibra em sítios específicos de mesma energia previstos pelo modelo de Langmuir e também em multicamadas previsto pelo modelo de Freundlich. Pelo modelo de Freundlich, a adsorção preferencial é do tolueno em celulose > xileno em fibra e pelo modelo de Langmuir, a adsorção do xileno em celulose > tolueno em fibra.

## **5.6. Aplicação dos modelos matemáticos das isotermas obtidas pelos dados de fluorescência.**

Os modelos matemáticos das isotermas de adsorção para os BTX estão apresentados nos Apêndices H a M.

Quando se avalia a adsorção pelos dados de fluorescência, os únicos compostos que obedeceram ao tratamento matemático de Freundlich foram o benzeno e o tolueno. O benzeno exibiu correlação linear em ambos os meios estudados, sendo que o único adsorvente que não seguiu este modelo foi a bentonita ácida para ambos os casos. As isotermas obtidas foram do tipo S, em que a adsorção inicial aumenta com o aumento do número de moléculas adsorvidas. Há, o que se chama, de adsorção cooperativa. Quanto maior o valor do parâmetro  $K_f$ , maior a capacidade de adsorção da substância

pelo adsorvente no meio estudado. Os valores de  $K_f$ , obtidos estão entre 0 e 24, indicando que a adsorção é de pequena intensidade (Falone; Vieira, 2004). Sendo assim, observa-se pelos valores de  $K_f$ , que tolueno é o que apresenta maior capacidade adsorviva em todos os adsorventes estudados. A seguinte ordem é seguida para o tolueno adsorção em bentonita > celulose > fibra  $\approx$  bentonita ácida.

Como se pode observar na Tabela 18, não há diferença significativa entre os adsorventes e o meio utilizado, no caso do benzeno. O tolueno exibiu correlação de valores apenas em etanol 100%, com maiores valores de  $K_f$  ainda e com  $1/n < 1$ , indicando que a adsorção é favorável e de forte intensidade. Ao contrário do benzeno, adsorção é do tipo L, havendo diminuição da disponibilidade de sítios quando a concentração da solução aumenta.

A avaliação dos dados pelo tratamento matemático de DRK está apresentadas na Tabela 19. O benzeno apresenta boa correlação linear em todos os meios estudados e com os adsorventes bentonita, fibra e celulose. A maior energia de interação foi obtida para benzeno em fibra em etanol 80%. Para a adsorção do tolueno (etanol puro), em bentonita ácida, bentonita e celulose, seguem o modelo de DRK com  $E_o < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicando que a adsorção ocorre por interações fracas de van der Waals nos poros da argila e celulose. Os maiores valores de  $C_m$  obtidos para o tolueno indicam a maior capacidade de adsorção nesses sistemas.

Pelos dados obtidos para a adsorção do tolueno, por Freundlich e DRK, adsorve-se preferencialmente nos sítios hidrofóbicos da bentonita e da celulose. Pelo modelo de Freundlich a adsorção ocorre em multicamadas com possível interação entre as moléculas adsorvidas, facilmente detectadas pela sensibilidade da técnica. O modelo de DRK prevê a adsorção nos sítios hidrofóbicos presentes nos poros da argila. Os valores de  $1/n > 1$  obtido para o benzeno pelo tratamento matemático de Freundlich, indica que o modelo de adsorção em multicamadas não é favorável e o parâmetro  $E^o < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  obtido pelo tratamento matemático de DRK indica fraca adsorção.

As Tabelas 20 e 21 resumem as isotermas obedecidas após o tratamento matemático, em função dos adsorventes e dos compostos orgânicos.

**Tabela 18:** Parâmetros obtidos a partir da linearização da isoterma de Freundlich.

<b>Composto/Adsorvente</b>	<b><math>\ln K_f</math></b>	<b><math>K_f</math></b>	<b><math>1/n</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>Tipo</b>
<b>Benzeno (100% etanol)</b>					
Bentonita	-0,79	0,45	1,55	0,904	S
Fibra	-1,87	0,15	1,69	0,936	S
Celulose	-2,07	0,13	1,87	0,909	S
<b>Benzeno (80% etanol)</b>					
Bentonita	-1,36	0,26	2,14	0,961	S
Fibra	-1,02	0,36	1,76	0,932	S
Celulose	-2,17	0,11	2,37	0,969	S
<b>Tolueno (100% etanol)</b>					
Bentonita ácida	2,08	8,00	0,80	0,975	L
Bentonita	2,67	14,44	0,66	0,898	L
Fibra	2,08	8,00	0,79	0,920	L
Celulose	2,62	13,74	0,64	0,889	L

**Tabela 19:** Parâmetros obtidos a partir da linearização da isoterma de DRK.

<b>Composto/Adsorvente</b>	<b><math>C_m</math> (mol/g)</b>	<b><math>C_m</math> (mg/g)</b>	<b><math>E^0</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Benzeno (100% etanol)</b>				
Bentonita	$3,83 \times 10^{-5}$	2,99	3,13	0,932
Fibra	$1,86 \times 10^{-5}$	1,45	3,12	0,923
Celulose	$3,13 \times 10^{-5}$	2,44	3,26	0,906
<b>Benzeno (80% etanol)</b>				
Bentonita	$3,75 \times 10^{-5}$	2,93	2,58	0,973
Fibra	$4,87 \times 10^{-5}$	3,80	9,74	0,910
Celulose	$2,92 \times 10^{-5}$	2,28	2,57	0,958
<b>Tolueno (100% etanol)</b>				
Bentonita ácida	$3,07 \times 10^{-4}$	28,29	4,94	0,965
Bentonita	$4,13 \times 10^{-4}$	38,05	5,29	0,907
Fibra	$2,92 \times 10^{-4}$	26,90	4,93	0,929
Celulose	$3,94 \times 10^{-4}$	36,30	5,47	0,895

**Tabela 20:** Modelos matemáticos seguidos preferencialmente por medidas de absorvância.

<i>Modelo</i>	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Xileno</i>
<b>Langmuir</b>	-	Fibra	Celulose
<b>Freundlich</b>	Celulose	Celulose	-
<b>DRK</b>	Bentonita	-	-

**Tabela 21:** Modelos matemáticos seguidos preferencialmente por medidas de fluorescência.

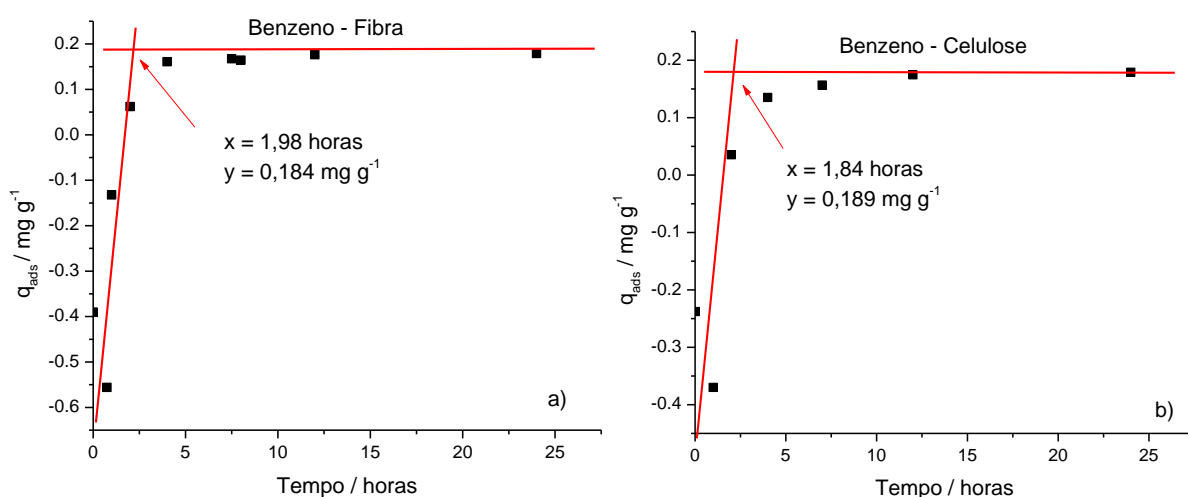
<i>Modelo</i>	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Xileno</i>
<b>Langmuir</b>	-	-	-
<b>Freundlich</b>	-	Bentonita ácida <i>Bentonita</i> Fibra <i>Celulose</i>	-
<b>DRK</b>	Fibra	Bentonita ácida <i>Bentonita</i> Fibra <i>Celulose</i>	-

### 5.7. Estudo da cinética de adsorção

Os BTX foram estudados individualmente em água deionizada, na concentração fixa de  $6,1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> apenas em fibra de cana-de-açúcar lavada e em celulose que apresentaram melhor resultado no processo adsorvivo. Após o tempo de repouso, fez-se a centrifugação de cada sistema seguida da leitura do sobrenadante nos tempos de 1 a 24 horas de contato. Os modelos cinéticos estão apresentados nos Apêndices N a P.

A figura 30a representa a quantidade adsorvida de benzeno em função do tempo de contato com a fibra e por meio dela obteve-se a quantidade máxima adsorvida (quantidade do composto adsorvido no equilíbrio) de  $1,84 \times 10^{-4}$  mg de

benzeno por grama de fibra no tempo mínimo de 1,98 horas. A figura 30b, reporta a adsorção do mesmo composto orgânico para a celulose, indicando um tempo de adsorção de 1,84 horas e a quantidade máxima adsorvida é de  $1,89 \times 10^{-4}$  mg de benzeno por grama de celulose. A Tabela 22 permite observar que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se adequou nessas condições. Para ambos os adsorventes, a quantidade máxima adsorvida calculada a partir do modelo ( $q_e$ ) e a quantidade máxima adsorvida obtida pelo gráfico ( $y$ ) são próximos. Com o valor da constante de pseudo-segunda ordem ( $k$ ), calcula-se a velocidade de adsorção inicial ( $h$ ). É notável que o benzeno adsorve-se mais rapidamente na celulose do que na fibra.



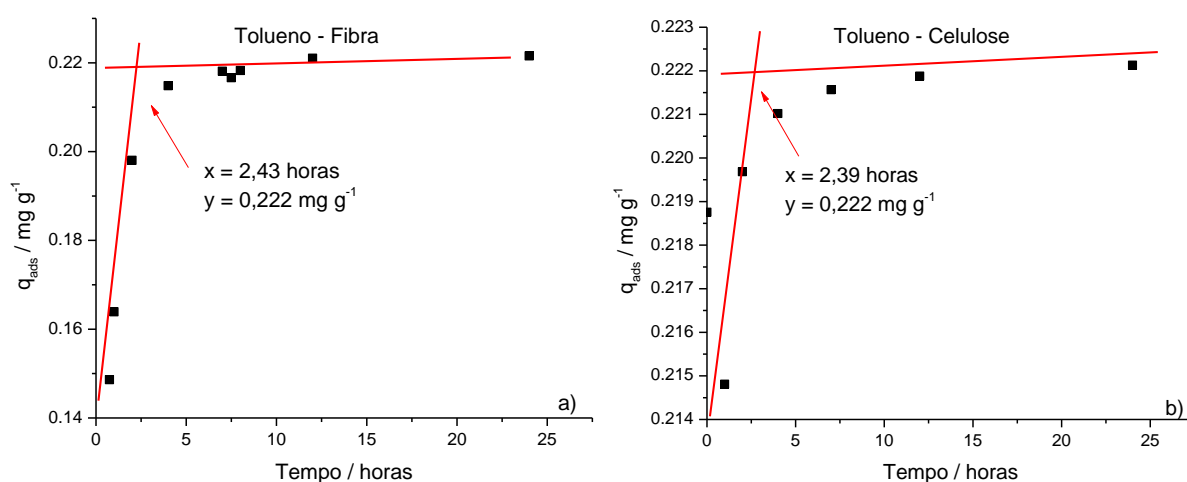
**Figura 30:** Quantidade de benzeno em função do tempo de contato para a) fibra e b) celulose.

**Tabela 22:** Parâmetros obtidos após a modelagem cinética para o benzeno.

	<b>Benzeno-Fibra</b>		<b>Benzeno-Celulose</b>	
	<b>P-1<sup>a</sup> Ordem</b>	<b>P-2<sup>a</sup> Ordem</b>	<b>P-1<sup>a</sup> Ordem</b>	<b>P-2<sup>a</sup> Ordem</b>
$q_e^{(1)}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$6,76 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4}$
$k^{(2)}$	-1,40	$26,4 \times 10^3$	-0,95	$72,7 \times 10^3$
$R^2$	0,925	0,951	0,856	0,986
$h^{(3)}$	-	$8,36 \times 10^{-4}$	-	$2,28 \times 10^{-3}$

(1)  $\text{mg g}^{-1}$ ; (2)  $\text{h}^{-1}$ ; (3)  $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$

Para o tolueno, a Figura 31 indica que a quantidade máxima adsorvida é de  $2,22 \times 10^{-4}$  mg de tolueno por grama de fibra no tempo mínimo de 2,43 horas, enquanto que para a celulose a adsorção do mesmo composto orgânico demora 2,39 horas e adsorve  $2,22 \times 10^{-4}$  mg de tolueno por grama de celulose. A Tabela 23 evidencia que, bem como para o benzeno, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se adequa, com valores de  $q_{m\acute{a}x}$  próximos aos obtidos pelo gráfico. Além do mais, o tolueno adsorve-se mais rapidamente na celulose do que na fibra ( $1,1 \times 10^2$  mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).



**Figura 31:** Quantidade de tolueno em função do tempo de contato para a) fibra e b) celulose.

**Tabela 23:** Parâmetros obtidos após a modelagem cinética para o tolueno.

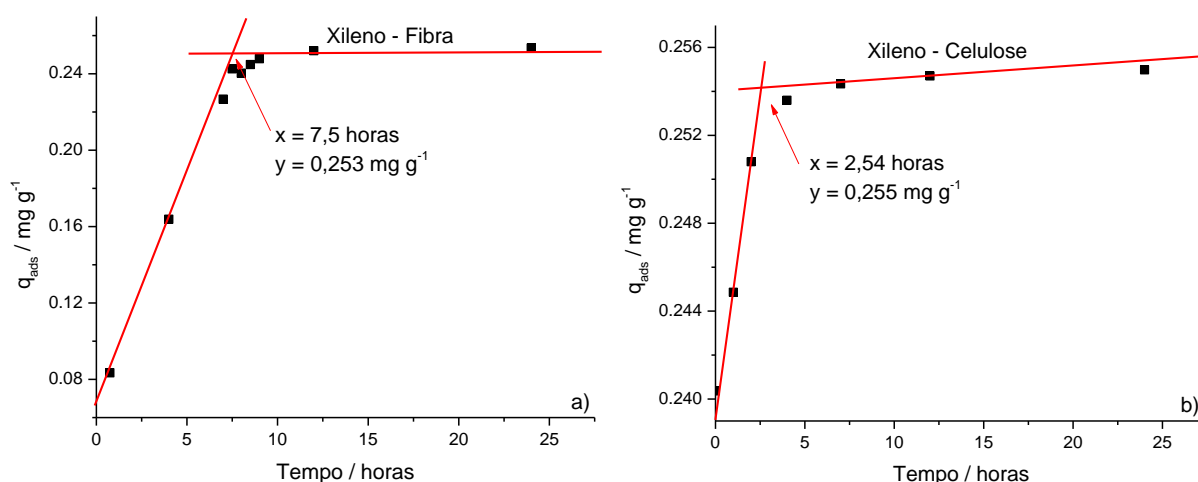
	<i>Tolueno-Fibra</i>		<i>Tolueno-Celulose</i>	
	<b>P-1ª Ordem</b>	<b>P-2ª Ordem</b>	<b>P-1ª Ordem</b>	<b>P-2ª Ordem</b>
$q_e^{(1)}$	$1,88 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$4,64 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-4}$
$k^{(2)}$	-1,26	$1,9 \times 10^4$	-0,32	$2,2 \times 10^5$
$R^2$	0,994	0,9997	0,905	1
$h^{(3)}$	-	$9,54 \times 10^{-4}$	-	$1,1 \times 10^2$

(1) mg g<sup>-1</sup>; (2) h<sup>-1</sup>; (3) mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>

Já para o xileno, a quantidade máxima adsorvida é  $2,53 \times 10^{-4}$  mg por grama de fibra, em 7,5 horas ao passo que o tempo diminui para 2,54 horas com  $2,55 \times 10^{-4}$  mg



de xileno por grama de celulose (Figura 32). As adsorções desse composto para a fibra e a celulose têm valor próximo, no entanto, bem como os demais orgânicos, o modelo que melhor se adequou foi o de pseudo-segunda ordem. A velocidade de adsorção para a celulose é de  $1,04 \times 10^3$ , superior ao obtido pela fibra (Tabela 24).



**Figura 32:** Quantidade de xileno em função do tempo de contato para a) fibra e b) celulose.

**Tabela 24:** Parâmetros obtidos após a modelagem cinética para o xileno.

	<i>Xileno-Fibra</i>		<i>Xileno-Celulose</i>	
	<b>P-1ª Ordem</b>	<b>P-2ª Ordem</b>	<b>P-1ª Ordem</b>	<b>P-2ª Ordem</b>
$q_e^{(1)}$	$2,51 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^{-4}$
$k^{(2)}$	-0,39	$5,4 \times 10^3$	-0,91	$1,6 \times 10^5$
$R^2$	0,869	0,988	0,967	1
$h^{(3)}$	-	$3,68 \times 10^{-4}$	-	$1,04 \times 10^3$

(1)  $\text{mg g}^{-1}$ ; (2)  $\text{h}^{-1}$ ; (3)  $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$

A Tabela 25 resume o tempo de adsorção de cada BTX e a quantidade máxima adsorvida em água. É possível notar que, com exceção do xileno, os compostos possuem tempo de adsorção próximo de duas horas, o mesmo utilizado para os estudos das adsorções. O xileno em fibra pode não ter apresentado adsorção nos

meios estudados pois o tempo requerido para que isso acontecesse não foi obedecido, sendo necessário 7,5 horas para a adsorção.

Comparando os dados da Tabela 25 com os dados de  $q_e$  encontrado pelo tratamento cinético de pseudo-segunda ordem dos BTX por angico (COSTA, et al, 2012), encontramos valores de aproximadamente 50 a 100 vezes maiores, que podem estar relacionados às diferentes condições experimentais como tamanho das partículas de adsorventes, tempo de contato, agitação, força iônica do meio que contribui para migração do adsorbato para os sítios ativos na superfície do adsorvente, etc.

Pela isoterma de Langmuir, encontrou-se que a capacidade máxima de adsorção em microgramas por grama ( $Q_m$ ) encontrados para tolueno e xileno estão cerca de 100 e 200 vezes maior em relação ao observado pela literatura (COSTA, et al, 2012).

**Tabela 25:** Tempo de adsorção e quantidade máxima adsorvida para cada BTX em água.

	<i>Tempo / h<sup>-1</sup></i>	<i>q<sup>t</sup><sub>e</sub> / mg g<sup>-1</sup></i>	<i>q<sup>ex</sup><sub>e</sub> / mg g<sup>-1</sup></i>
<b>Benzeno/Fibra</b>	1,98	0,184	0,178
<b>Benzeno/Celulose</b>	1,84	0,189	0,177
<b>Tolueno/Fibra</b>	2,39	0,222	0,224
<b>Tolueno/Celulose</b>	2,43	0,222	0,222
<b>Xileno/Fibra</b>	2,54	0,255	0,261
<b>Xileno/Celulose</b>	2,57	0,258	0,255

$q_e^t$  = quantidade máxima adsorvida teórica;

$q_e^{ex}$  = quantidade máxima adsorvida experimental.

## 6. CONCLUSÕES

- As medidas de absorvância são melhores para o levantamento das isotermas, pois os dados são menos afetados pelas variações do meio, como variações na polaridade e efeitos da força iônica, embora a sensibilidade da técnica seja menor que da fluorescência.
- De acordo com os FTIR, análises térmicas e DRX, obteve-se remoção parcial da lignina da fibra de cana-de-açúcar, bem como a ativação ácida da argila.
- Observa-se que a partir das técnicas utilizadas e das condições experimentais, de forma geral, os melhores adsorventes foram bentonita e celulose e os melhores adsorbatos foram tolueno seguido do benzeno.
- Os compostos estudados possuem como diferença estrutural a presença de grupos  $-CH_3$ . Essas diferenças interferem nos mecanismos de adsorção: o benzeno adsorve-se prioritariamente na bentonita e na celulose, o tolueno adsorve-se prioritariamente na celulose e na fibra, enquanto que o xileno não apresenta adsorção favorável em argila.
- De modo geral, a celulose adsorveu mais que a fibra.
- O parâmetro termodinâmico  $\Delta G^0 < 0$  indica processo espontâneo para os BTX prioritariamente em celulose.
- O modelo cinético que apresentou correlação foi o de pseudo-segunda ordem,

## 7. TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Os resíduos, quando acima do limite permitido pela legislação ambiental, são colocados em galão plástico e encaminhados ao entreposto de resíduos químicos para o descarte apropriado.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.55, p.379-387, jun.1998.

ANADÃO, P. **Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila**. 1ª ed., São Paulo: Editora Artliber, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Produção Nacional de Derivados de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=8486>>. Acesso em abril de 2013.

ARAUJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, São Cristovão, v.5, n.12, p.1-6, dez.2009.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, v.2, 2008.

AYALI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M.. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. **Desalination**, Palermo, v.185, p.391–397, abr 2005.

BERNABÉ, G. A. **Modificação da fração lignocelulósica durante o processo de compostagem do bagaço de cana-de-açúcar**. 2012. 158 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2012.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production, 3, 2011, São Paulo, 2011. Disponível em: <[http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sessoes/4B/7/Bertolini\\_TCR%20-%20Paper%20-%204B7.pdf](http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sessoes/4B/7/Bertolini_TCR%20-%20Paper%20-%204B7.pdf)>. Acesso em: jan. 2013.

BOVEY, J.; JONES, W. Characterisation of Al-pillared acid activated Clay catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, Cambrigde, v.5, p.2027-2035, 1995.

BRASIL. Portaria 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <[http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria\\_MS\\_2914-11.pdf](http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf)>. Acesso em: 15 jul. 2012.

CAVALCANTI, J. V. F. L. et al. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, São Paulo, v.32, p.2051-2057, ago.2009.

CETESB. **O gerenciamento de áreas contaminadas no estado de São Paulo. Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2011/texto-explicativo.pdf>>. Acesso em abril de 2013.

CHEN H.; WANG A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of colloid and interface science**, New York, v.307, p.309–316, out. 2007.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural Biorremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil. **Revista de Microbiologia**, São Paulo, v.27, p.43-50, 1996.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

CORSEUIL, H. X.; SANTOS, R. F.; FERNANDES, M. Contaminação de aquíferos por derramamentos de gasolina e álcool. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz do Iguaçu, 1997. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p.50-54, jun. 1997.

COSTA, et al. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. **Bioresource Technology**, Sergipe, v.105, p.31-39, 2012.

COUTINHO, R. C. P.; GOMES, C. C. Técnicas para remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 17, 2007, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <[http://www.abrh.org.br/novo/xvii\\_simp\\_bras\\_rec\\_hidric\\_sao\\_paulo\\_053.pdf](http://www.abrh.org.br/novo/xvii_simp_bras_rec_hidric_sao_paulo_053.pdf)>. Acesso em: mar. 2012.

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H.X. Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamento de Gasolina: Efeito Cossolvência. In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), 3, 1996, Gramado, 1996.

FERREIRA, J. M. *et al.*. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb<sup>2+</sup> por *Saccharomyces Cerevisiae*. **Química Nova**, São Paulo, v.30, p.1188-1193, out.2007.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e a legislação

brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Porto Alegre, v.6, n.2, p.29-46, jun. 2001.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: Butterworth; **135 - 47, 1970**.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química da celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)**. 2007. 203p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, PROAGUA, Ouro Preto, 2007.

HELENO, F. F. et al. Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.2, p.329-336, jan.2010.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. 2006. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, CTC, Florianópolis, 2006.

JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations. **Clays and Clays Minerals**, S.I., v.47, p.358-365, jan.1999.

LIU, Y. Some consideration of the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**, Singapura, v.274, p.34-36, set.2006.

MANOHAR, D. M.; NOELINE, B. F.; ANIRUDHAN, T. S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.31, p.194-206, mar.2006.

MANZANO, R. P. et al. Digestibilidade do bagaço de cana-de-açúcar tratado com reagentes químicos e pressão de vapor. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v.29, n.4, p.1196-1204, jul.2000.

MATOS, E. L. **Avaliação e Medição de Demanda de Recursos Naturais na Prestação de Serviços de Lavanderia**. 2010. 57p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Administração) – Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MAZZEO, D. E. C. **Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do BTEX, antes e após o processo de biorremediação por microrganismos, utilizando os sistemas teste de Allium cepa e cultura de células de mamíferos**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2009.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002

MOORE, W. J. **Físico-Química.** v.1, 4ª ed., São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1976.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, v.42, p.83-94, set.2004.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Budapest, v.97, p.661-665, 2009. DOI: 10.1007/s10973-009-0346-3

MURRAY, H. **Applied Clay Mineralogy- Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays.** 1ª ed., Amsterdam: Elsevier, 2007.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI (HAJIAN), M. Removal of benzene, tolueno, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, Austrália, v.191, p.341-348, mar.2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v.54, p.213-226, jan.2008.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa.** 2004. 121p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*.** 2009. 89p. Dissertação (mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PRAKASH, J. B. S. Natural clays- theoretical aspects and applications - Thermodynamics of Clays. In: WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA, **Clay Surfaces Fundamentals and Applications.** Elsevier Ltda, 2004. v.1, cap.X, p.90-117.

ROSOLINO, P. **Utilização de espectrofotômetro infravermelho portátil para a avaliação preliminar rápida de compostos orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes líquidos.** 2007. 117p. Dissertação (especialização em Engenharia e Controle de Poluição Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SANTOS, M.L. et al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.3, p.507-511, jan.2011.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas- aplicada às argilas brasileiras**. v.1, 1ª ed., São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1975.

SÃO PAULO (estado). Decreto n. 8468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo: 1976. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto\\_Estadual\\_8468\\_76.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto_Estadual_8468_76.pdf)>. Acesso em: jan. 2013.

SEIFI, L. et al. Adsorption of petroleum monoaromatics from aqueous solutions using granulated surface modified natural nanozeolites: systematic study of equilibrium isotherms. **Water Air Soil Pollut**, v.217, p.611-625, set.2010.

SELVAM, P.V.P. et al. **Biocombustível: biogás**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química; 2006.

SILVA, A. P. Estudos de avaliação de risco por resíduos perigosos no bairro Mansões Santo Antônio, município de Campinas, SP. AMBIOS ENGENHARIA E PROCESSOS LTDA. 2005. Disponível em: <[http://2009.campinas.sp.gov.br/saude/visa/mansoes\\_sto\\_antonio/contam\\_inter\\_anexo\\_s.pdf](http://2009.campinas.sp.gov.br/saude/visa/mansoes_sto_antonio/contam_inter_anexo_s.pdf)>. Acesso em dezembro de 2011.

SOARES, M. R.. **Coefficiente de distribuição de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo**. 2004. 202p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

THENG, B. K. J. **Formation and properties of clay-polymer complexes**. 2ª ed. Amsterdam: Elsevier, 1979. Cap. 4, p. 95-100.

TOOR, M. K. **Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization**. 2010. 191p. Tese (Mestrado em Ciência da Engenharia) – Escola de Engenharia Química, Universidade de Adelaide 2010.

UNUABONAH, E. I. *et al.* Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by polyvinyl alcohol-modified kaolinite clay: a novel nano-clay adsorbent. **Adsorption Science and Technology**, Nigéria, v.26, n.6, p.383-405, out.2008.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, S. P. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v.24, n.3, p.345-353, jun.2001.



VIVAS, L. F. **Remoção do corante índigo carmin da fase aquosa pela combinação de fibra de cana-de-açúcar e CTACl.** 2010. Monografia de conclusão de curso (Bacharelado em Química Ambiental) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2010.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. **Estudo da cinética e das isotermas de Adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar.** INAC 2005, Santos, SP, Brasil. ISBN: 85-99141-01-5

## APÊNDICE A

ARGILAS E ARGILAS ORGÂNICAS EM SUSPENSÃO AQUOSA: REMOÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM.

**Letícia Fachin Vivas, Iêda Ap. Pastre**

**Resumo:** No presente trabalho modificou-se a estrutura da argila bentonita (SIGMA), com polímero poli(vinil álcool) (PVA) e o surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACI), objetivando melhorar a eficiência de remoção de corantes aniônicos de soluções aquosas. Para caracterização das argilas e argilas modificadas utilizou-se técnicas de microscopia eletrônica de varedura, análise térmica simultânea TG/DTG e DTA e difratometria de raio X para melhor compreender a utilização das mesmas como adsorvente do índigo carmin em solução aquosa. Os resultados revelaram que o compósito bentonita-CTACI acima da CMC foram os que apresentaram melhores resultados para remoção da molécula modelo (corante índigo carmin) da fase aquosa.

**Palavras-chave:** argila orgânica, índigo carmin, caracterização, adsorção.

### 1. INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados geralmente em atividades industriais, como preparação têxtil, fábricas de celulose, couro, impressão, alimentos e produção de plástico (BOUNA et al, 2010; ERRAIS et al, 2011), podendo ser de caráter catiônico ou aniônico (ERRAIS et al, 2011). Em solução aquosa, os corantes aniônicos possuem uma carga negativa devido ao grupamento sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), enquanto os corantes catiônicos possuem a carga positiva devido à presença de amina protonada ou grupos contendo enxofre (ERRAIS et al, 2011). Os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, mesmo estando em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (KIMURA, et al, 1999; GUARETINI e ZANONI, 2000).

A descarga de corantes nos corpos aquáticos pode causar danos ambientais como a coloração indesejada e redução da penetração de luz solar, além de alguns corantes serem tóxicos e/ou cancerígenos (ERRAIS et al, 2011), prejudicando não somente a vida aquática como também a vida humana (ERRAIS et al, 2011; LI et al, 2010). Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de efluentes, sobretudo, têxteis, têm recebido enorme atenção nos últimos anos (ERRAIS et al, 2011; FORGACS, CSERHAITI e OROS, 2004).

De modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotometricamente permitido, definido na literatura, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios. Assim, através da comparação direta entre absorvância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto. Entretanto, a níveis não detectáveis em escala espectrofotométrica, o problema é mais sério e envolve acumulação, biodisponibilidade, etc (GUARETINI e ZANONI, 2000).

Em geral, esses compostos são facilmente removíveis pelos processos tradicionais de tratamento de efluentes e possuem efeitos mutagênicos, teratogênicos, além do impacto negativo causado ao meio ambiente (diminuição da atividade fotossintética pela dificuldade da passagem de luz, mortandade de peixes, entre outros) (DALLAGO, SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005). Deste modo, novas tecnologias, adequadas ao tratamento de efluentes coloridos, vêm sendo desenvolvidas em função do aumento das regras ambientais, da rigidez, da penalidade e da conscientização.

Um dos adsorventes mais utilizados devido à sua capacidade de adsorção é o carvão ativado. No entanto, devido à sua dificuldade de regeneração e elevado custo, ele pode não ser economicamente interessante, havendo a necessidade de novos adsorventes como alternativas mais baratas. Dessa forma, os argilominerais têm recebido maior atenção nos últimos anos (BOUNA et al, 2010).

O índigo carmin (C.I. 73015) é um corante sintético, ácido, de caráter dianiônico, pertencente à classe dos indigóis. Seus dois grupos sulfônicos tornam a molécula solúvel em meio aquoso, aumentando a sua afinidade pelas fibras no processo de

tingimento. Sua principal utilização é em indústrias têxteis (KAMIDA, et al., 2005; SOARES, 1998).

Os argilominerais como montmorilonitas e esmectitas são abundantes na natureza e possuem a propriedade de inchar e hidratar quando estão na presença de água (PARK, et al, 2012; PARK, et al, 2013). As argilas são conhecidas pela sua ampla utilização, incluindo nanocompósitos, catalisadores, reagentes em reações fotoquímicas e principalmente como adsorventes. A montmorilonita possui grande área superficial e a presença de cargas negativas contribui para a adsorção de cátions, podendo ainda ser modificada e utilizada em diferentes processos industriais e no meio ambiente. As montmorilonitas e bentonitas são formadas por duas camadas tetraédricas contendo normalmente silício, alumínio e ferro (III), que envolvem uma camada octaédrica contendo alumínio, magnésio, ferro (II e III), além de outros elementos (PARK, et al, 2013).

A argila bentonita é um material de ocorrência natural formada majoritariamente por montmorilonita além de traços de matéria orgânica, quartzo e outras impurezas. A superfície carregada negativamente é resultado da substituição isomórfica dentro das camadas (PARK, et al, 2013; ELKHALIFAH, et al, 2012) que é contrabalanceada por cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  no espaço interlamelar (PARK, et al, 2013). A hidratação dos cátions inorgânicos nos sítios de troca faz com que as superfícies minerais sejam hidrofílicas e, dessa forma, adsorventes ineficazes para a remoção de compostos orgânicos (PARK, et al, 2013). No entanto, essa deficiência pode ser contornada por meio da troca iônica dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos, como os sais quaternários de amônio (PARK, et al, 2013). A intercalação de compostos orgânicos na argila pode ser entendida como a incorporação de moléculas hóspedes ou íons solvatados, dentro do espaço lamelar (ELKHALIFAH, et al, 2012) e podendo aumentar significativamente o espaçamento basal das camadas (XI, et al, 2005). As espécies químicas podem reagir com as argilas por processos de troca iônica ou fisissorção, sendo ambos os processos reversíveis (SANTOS, 1975).

Com base na importante contribuição das argilas nos processos adsorptivos para o tratamento de efluentes o presente trabalho teve por objetivo analisar e caracterizar,

por meio de análise térmica e estudos espectrofotométricos, a eficácia de sistemas micro-heterogêneos constituídos por argilas, surfactantes e polímeros na remoção do corante índigo carmin da fase aquosa, possibilitando uma alternativa de tratamento terciário para efluentes coloridos.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Reagentes**

O corante índigo carmin foi obtido da Merck, Argila Bentonita, obtida da Sigma Chemical Co., Surfactante CTACI, Aldrich Chemical Company, Inc., PVA DuPont.

### **2.2. Equipamentos**

Espectrofotômetro UV-Visível, marca Varian modelo Cary-IE;

Centrífuga NTD III plus, Logen Scientific;

TG modelo 2960 SDT - V3.0F, marca TA Instruments;

Microscópio eletrônico, marca JEOL, modelo JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE;

Difratômetro de raios X, marca SIEMENS, modelo D5000.

### **2.3. Preparo das suspensões de argila e das argilas orgânicas**

As suspensões de argila e argila modificada com CTACI e PVA, foram preparadas dispersando-se a massa de argila em 25,0 mL de água destilada e homogeneizada por 24 horas. Posteriormente, procedeu-se a adição da solução de PVA (aquecida previamente a 90 °C) e, ou CTACI, previamente preparada. A suspensão da argila contendo o PVA ou CTACI foi colocada em sonicador por 10 minutos, centrifugada a 2500 rpm por 20 minutos e o sólido (argila modificada) levado à estufa à 60 °C por sete dias, para secar.

A argila foi preparada com PVA e ou CTACI nas concentrações de  $1,4 \times 10^{-2}$  e  $1,4 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> calculadas em termos de unidades repetitivas da cadeia do polímero e que são equivalentes àquelas do surfactante para efeito comparativo. A argila-PVA preparada na maior concentração, depois de seca, apresentou uma estrutura rígida,

não expansível e não pode ser usada nos estudos em fase aquosa.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

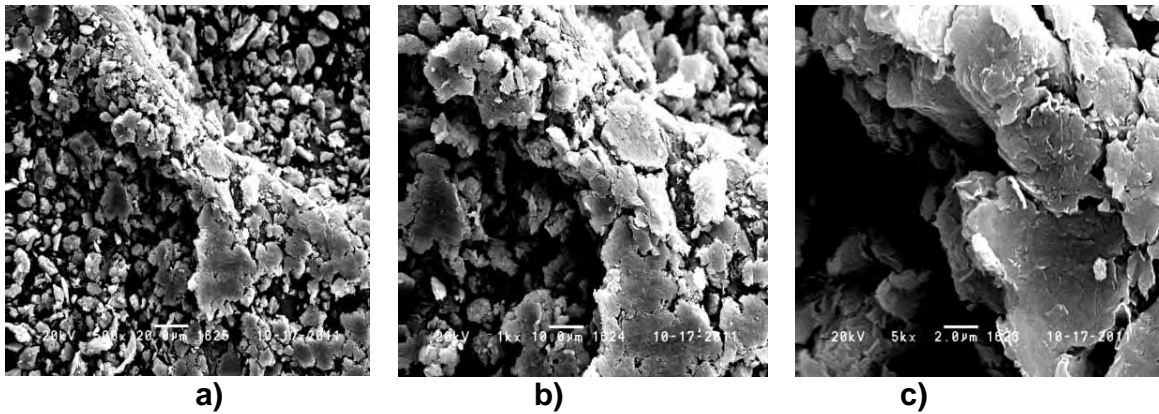
#### **3.1. Caracterização das argilas orgânicas**

As argilas natural e orgânicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), TG/DTG e TG-DTA simultâneas, e por difratometria de raios X.

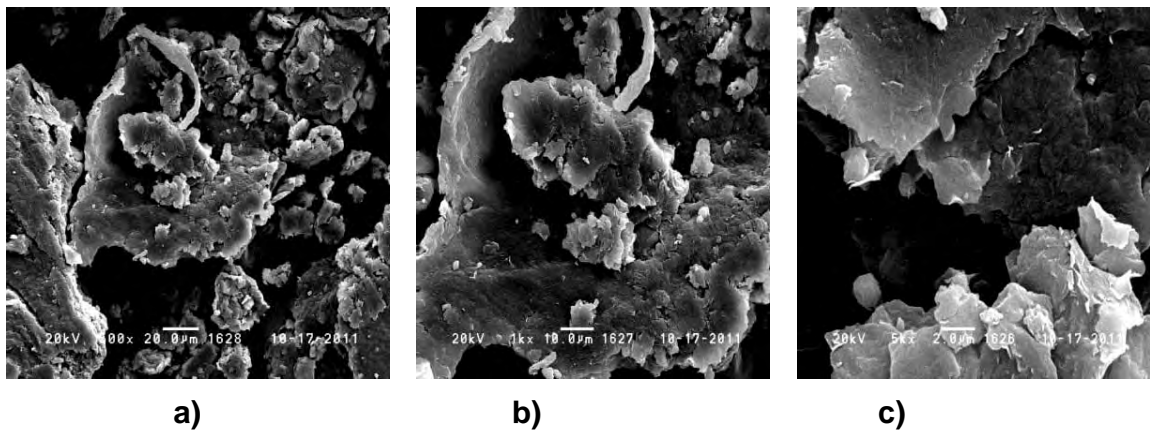
##### **3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens MEV obtidas para as amostras de argila modificada empregando PVA e CTACl estão apresentadas na Figura 1. As condições empregadas para a análise por MEV foram: 20 kV, para o feixe de elétrons e ampliações das imagens de 500, 1000 e 5000 vezes, para as argilas modificadas.

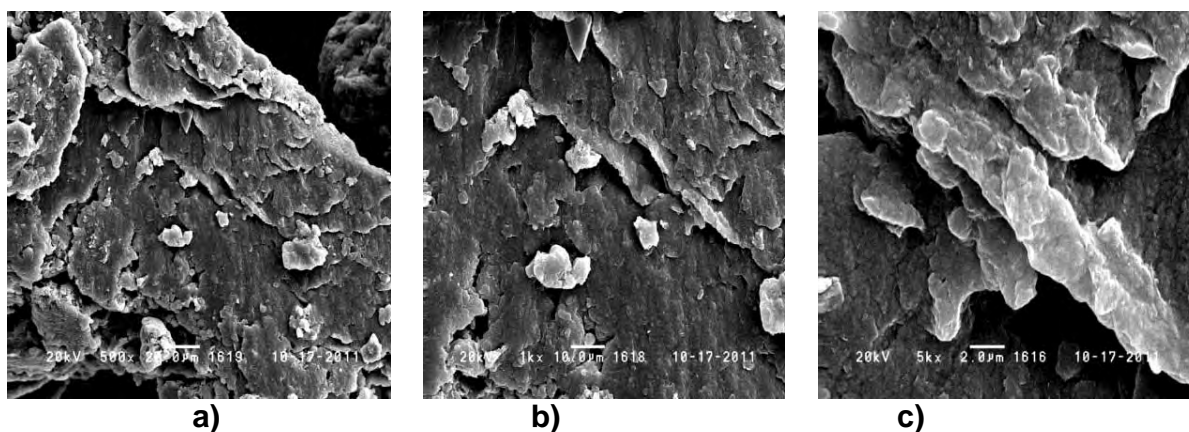
As imagens MEV apresentadas na Figura 1 são da argila pura enquanto que na Figura 2 são relativas à argila modificada com PVA, na concentração de unidades repetitivas na cadeia do polímero de  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Para as imagens obtidas para bentonita e bentonita-PVA, observa-se a formação de placas, aparentemente cimentadas pela presença do PVA. Por outro lado, as imagens MEV da Figura 3, condição de preparo do compósito com CTACl abaixo da CMC, observa-se a presença de placas, similar ao obtido para o PVA. Para o compósito argila-CTACl, em concentração acima da CMC, com o aumento da concentração de surfactante, Figura 4, observa-se o aparecimento de uma superfície constituída de grãos e em maior aumento a presença de estruturas cristalinas superpostas. Observa-se também o decréscimo do tamanho das partículas causado pelo aumento da concentração de surfactante. Estes resultados estão em concordância com os de DRX e de análise térmica, apresentados a seguir.



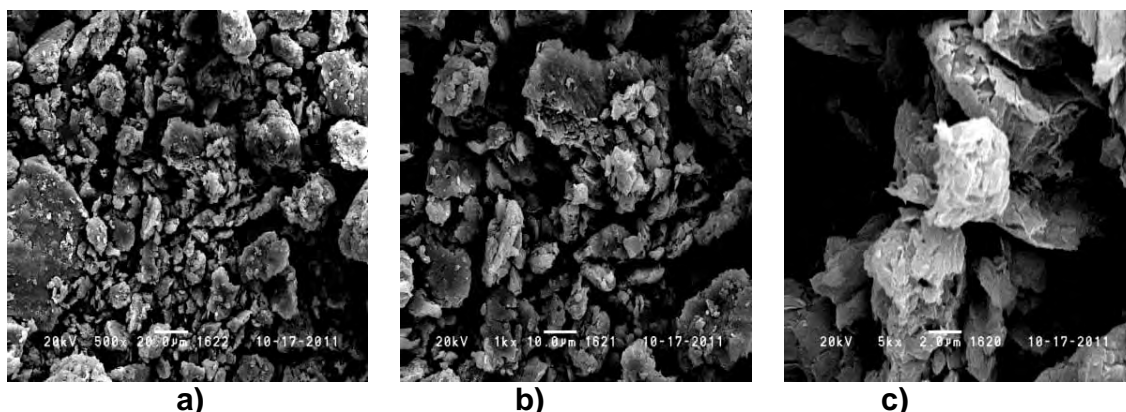
**Figura 1:** Microscopia eletrônica de varredura da bentonita nos aumentos: a) 500 vezes; b) 1000 vezes e c) 5000 vezes.



**Figura 2:** Microscopia eletrônica de varredura da bentonita-PVA nos aumentos: a) 500 vezes; b) 1000 vezes e c) 5000 vezes.



**Figura 3:** Microscopia eletrônica de varredura da bentonita-CTACl, abaixo da CMC, nos aumentos: a) 500 vezes; b) 1000 vezes e c) 5000 vezes.

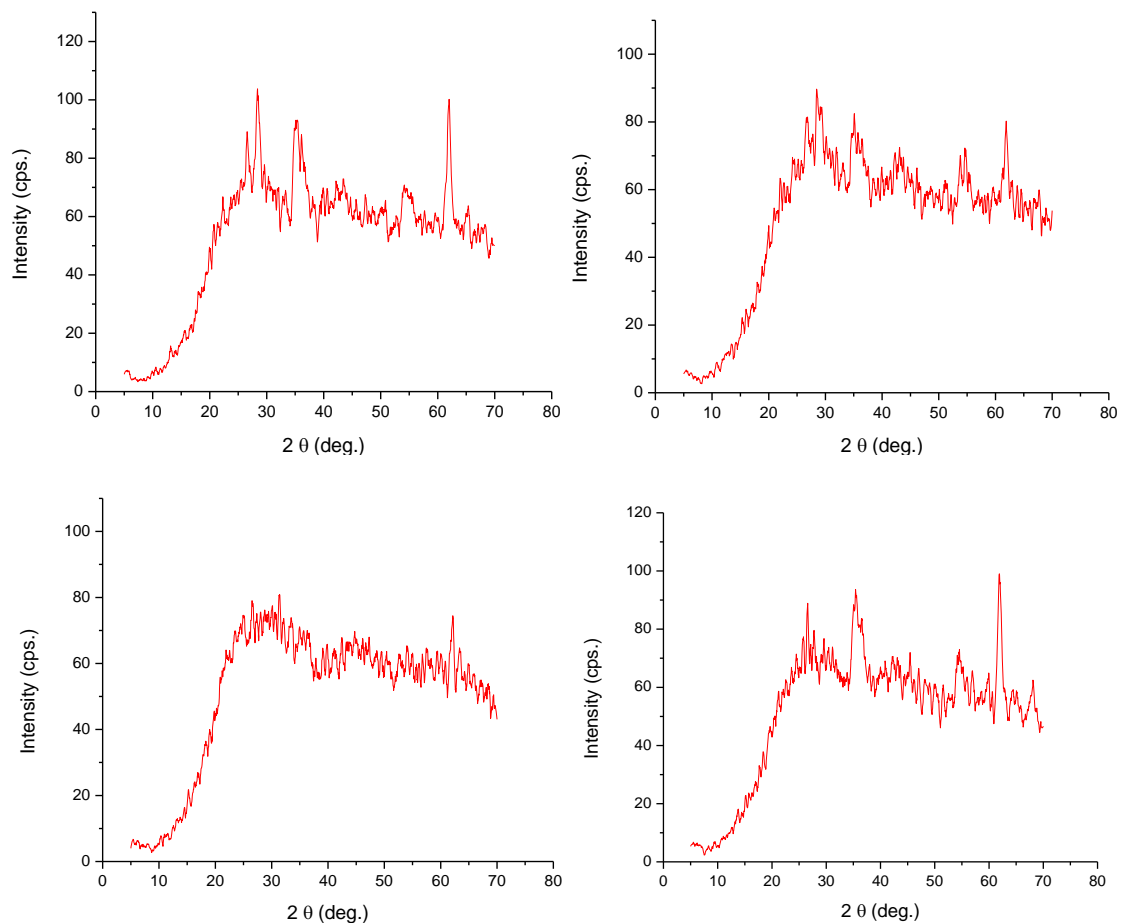


**Figura 4:** Microscopia eletrônica de varredura da bentonita-CTACl, acima da CMC, nos aumentos: a) 500 vezes; b) 1000 vezes e c) 5000 vezes.

### 3.1.2. Difratometria de Raios-X

A difratometria de raios X das argilas bentonita, bentonita-PVA, bentonita-CTACl (abaixo da CMC) e bentonita-CTACl (acima da CMC), estão representadas na Figura 5. Os difratogramas foram obtidos com a finalidade de identificar as mudanças em relação à estrutura da argila bentonita no processo de modificação a fim de torná-la mais organofílica. Os difratogramas de raios X sugerem a presença de substância não cristalina para a bentonita e para bentonita-PVA com decréscimo da cristalinidade para bentonita-PVA. Os resultados de DRX, corroboram com as imagens MEV que apresentam a bentonita e bentonita PVA com estrutura de placas. Na Tabela 1 estão representados os valores de  $d_{001}$  (Å) obtidos para as raias relacionados à separação da região interlamelar. Para bentonita-CTACl os dados de DRX mostram o aumento do espaçamento interlamelar causado pelas moléculas de surfactante intercaladas. Os resultados de DRX para o compósito preparado com CTACl acima da CMC permitiu observar as raias do substrato indicando um material com cristalinidade maior que a bentonita-CTACl em concentração abaixo da CMC.





**Figura 5:** DRX obtido para a argila modificada: a) bentonita; b) bentonita-PVA; c) bentonita-CTACI, abaixo da CMC, e d) bentonita-CTACI, acima da CMC.

**Tabela 1:** Resultado da análise por difração de Raios X.

Argila	$2\theta$	$d$ (Å)
Bentonita	5,630	15,71
Bentonita-CTACI (abaixo CMC)	5,444	16,24
Bentonita-CTACI (acima CMC)	5,303	16,67
Bentonita-PVA	5,630	15,71

### 3.1.2. Termogravimetria (TG/DTG e TG-DTA simultâneas)

As curvas termogravimétricas (Figuras 6 a 8) foram obtidas em fluxo de ar sintético,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , para  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperaturas de 20 a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 6 apresenta as curvas TG-DTG e TG/DTA simultâneas obtidas para o compósito contendo o CTACI acima da CMC. O processo de decomposição térmica ocorre em quatro etapas, o que é corroborado a partir da curva DTG. Na primeira etapa são removidas as águas de hidratação, no intervalo de temperatura de 20 a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . A segunda etapa se refere à degradação térmica do CTACI presente na amostra, a qual é corroborada pelo sinal DTA, endotérmico, correspondendo a reações simultâneas, endotérmica e exotérmica, com preponderância da reação endotérmica. A terceira etapa refere-se à degradação do resíduo carbonizado, com a liberação de grande quantidade de energia, com pico exotérmico, agudo, em  $390^\circ \text{C}$ . A quarta etapa está associada à perda de água estrutural da argila juntamente com a eliminação de resíduos de matéria orgânica carbonizada e presente na região interlamelar em  $680^\circ \text{C}$ .

Os dados obtidos na análise térmica, estão concordantes com as imagens MEV, onde para o compósito preparado com CTACI em alta concentração, Figura 6, observa-se uma grande perda de massa para a segunda etapa que está associada à saída de matéria orgânica (na DTG, observa-se um pico intenso de saída de CTACI fracamente associado em  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  e um pico de fraca intensidade do CTACI fortemente associado à argila em  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

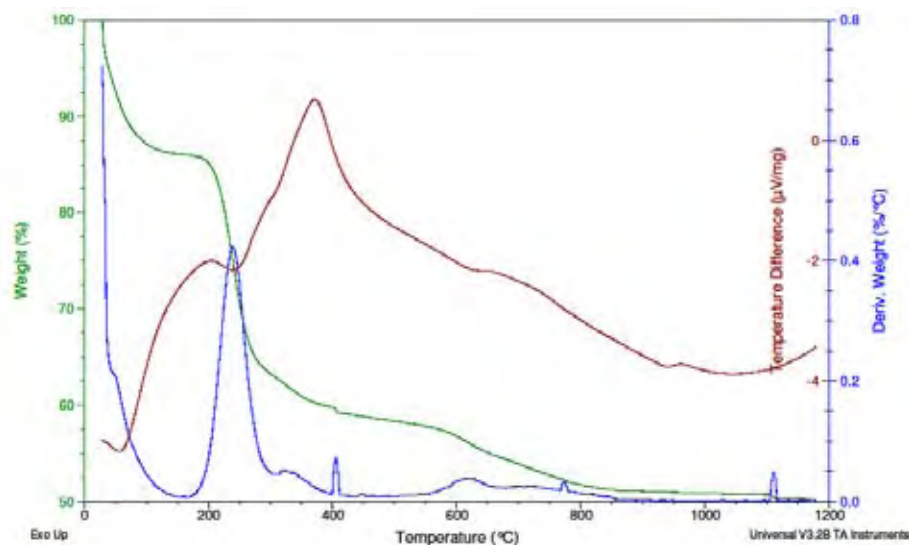
Na Figura 7 estão representadas as curvas TG-DTG e TG/DTA simultâneas obtidas para o compósito preparado pela adição de CTACI abaixo da CMC. Comparando-se as Figuras 6 e 7, observa-se que a primeira figura apresenta três etapas de perda de massa. A primeira etapa foi atribuída à remoção de água de hidratação, sendo esta etapa de perda de massa (25%) consideravelmente superior à observada para o compósito preparado pela adição de CTACI acima da CMC (12 %). A segunda etapa está associada à degradação térmica do CTACI associado à argila. Outro aspecto importante é a ausência do pico endotérmico no processo inicial da decomposição térmica o que revela a diferença da condição do CTACI na superfície da argila. O pico exotérmico na curva DTA apresenta-se alargado e de menor intensidade

(observar que as escalas dos gráficos das Figuras 6 e 7 são diferentes). A terceira etapa de perda de massa está associada à eliminação de água de constituição da argila e a degradação de resíduos de matéria orgânica carbonizada, a 643° C.

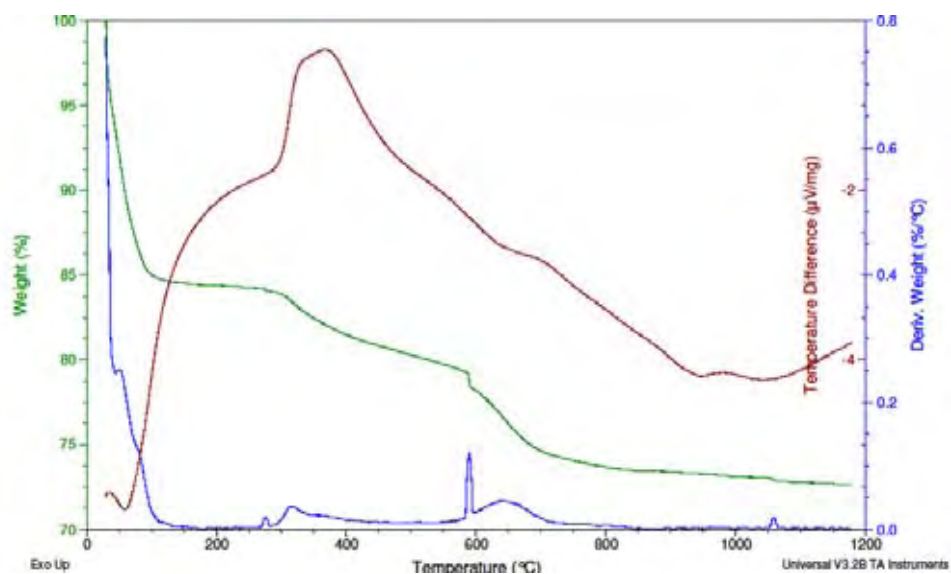
Na Figura 8 estão representadas as curvas TG-DTG e TG/DTA referentes ao compósito contendo PVA em concentração próxima à do CTACI abaixo da CMC. A curva TG, corroborada pela curva DTG, apresenta-se com três etapas de perda de massa. A partir da curva TG-DTG foi possível sugerir que a perda do PVA (2,5%) ocorre no intervalo de temperatura de 150 a 450 °C, posterior a primeira etapa de perda de massa devido a remoção da água de hidratação do sistema, que é da ordem de 25 %, semelhante ao observado para o compósito contendo CTACI abaixo da CMC. A terceira e última etapa de perda de massa está associada à perda de água estrutural da argila, levando-a ao colapso em 682° C.

Conforme verificado anteriormente para o compósito argila-PVA, a curva TG/DTG apresenta uma perda de massa significativamente menor para a etapa de degradação térmica do PVA (segunda etapa de perda de massa da curva TG/DTG; Figura 8). Como consequência há uma maior eliminação de água de superfície (primeira etapa da curva TG/DTG).

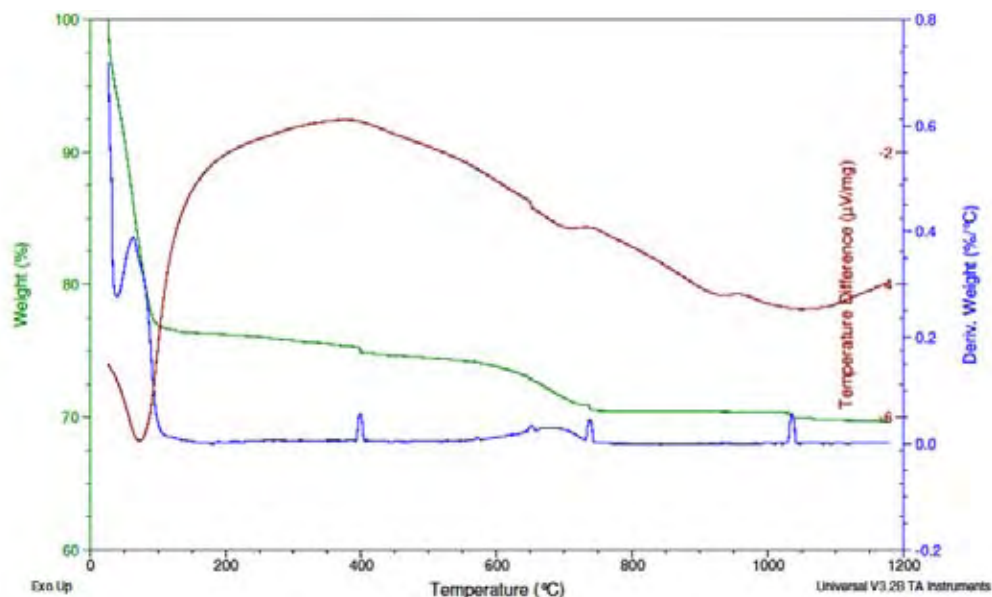
Os resultados de análise térmica são concordantes com os de DRX evidenciando para o compósito argila-PVA uma perda de massa gradativa no intervalo de temperatura de 150 a 450° C (Figura 8) a qual não é detectada a partir da curva DTG, nem mesmo a partir da Curva DTA. A perda de sinal pode estar relacionada à perda de sensibilidade do instrumento de medição com o aumento da temperatura, pelo fato de ocorrer contração da argila e diminuição da área de contato com a base do cadinho. As curvas TG/DTG e TG-DTA referente ao compósito preparado com concentração do CTACI acima da CMC apresenta considerável perda de massa na região de temperatura supramencionada.



**Figura 6:** Curvas TG-DTG e TA-DTA para o compósito bentonita-CTACl acima da CMC. Condições – razão de aquecimento,  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , fluxo de ar =  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ; cadinho de alumínio.



**Figura 7:** Curvas TG-DTG e TA-DTA para o compósito bentonita-CTACl abaixo da CMC. Condições – razão de aquecimento,  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , fluxo de ar =  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ; cadinho de alumínio.



**Figura 8:** Curvas TG-DTG e TA-DTA para o compósito bentonita-PVA. Condições – razão de aquecimento,  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , fluxo de ar =  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ; cadinho de alumínio.

### 3.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA A BENTONITA MODIFICADA COM CTACI E PVA

As argilas utilizadas para esta etapa foram a bentonita modificada com surfactante CTACI, acima e abaixo da CMC, e a bentonita modificada com PVA em baixa concentração, pois o compósito preparado com PVA em alta concentração não pode ser re-suspendido devido a sua característica plástica.

A interação corante e argila é fraca, pois ambos são aniônicos e como não há neutralização das cargas da argila pelo corante, a floculação da mesma fica dificultada nas condições experimentais empregadas.

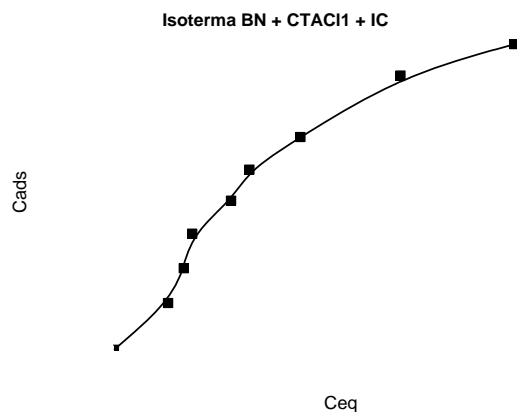
Assim, as argilas modificadas com CTACI e PVA, foram aplicadas de modo a se testar a possibilidade da efetiva remoção do corante de solução aquosa e efetuar a descoloração da água pela remoção do mesmo.

Na Figura 9 está representada a isoterma de adsorção obtida a partir dos estudos espectrofotométricos para adsorção do corante no compósito contendo CTACI acima da CMC. O aspecto geral da isoterma está associado ao tipo de interação entre o compósito e o corante. Neste caso, em específico, ocorre interação eletrostática do

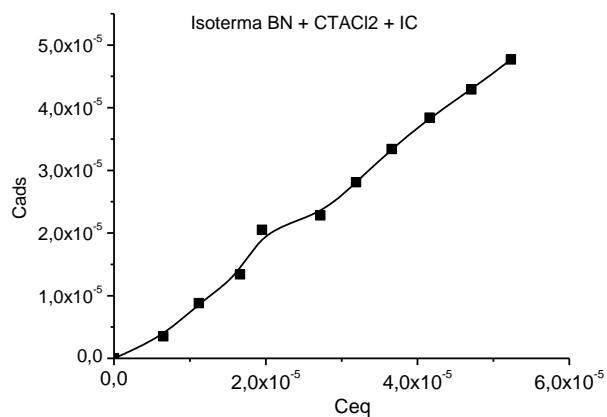
surfactante catiônico com a argila levando à formação de agregados do surfactante na superfície da mesma. Assim, os agregados de surfactantes atuam como facilitadores à adsorção do índigo carmim, por se tratarem de espécies orgânicas catiônicas, enquanto o corante é aniônico. O perfil observado para a isoterma é do tipo S. Isotermas com este perfil permitem sugerir que o processo de adsorção para baixas concentrações do corante é lenta, sendo facilitada pelo aumento de sua concentração. Os dados são concordantes com as imagens MEV e com DRX que mostram um aumento do espaçamento basal entre as camadas, um decréscimo no tamanho das partículas e um maior grau de organização estrutural da argila orgânica criando microdomínios que favorecem a solubilização do corante, facilitando a sua remoção da fase aquosa.

Por outro lado, para o compósito preparado com o surfactante em concentração abaixo da CMC espera-se a ausência de agregados catiônicos do surfactante, na superfície da argila, dificultando a adsorção do corante. Tal comportamento pode ser constatado a partir do perfil de adsorção obtido para a isoterma apresentada na Figura 10.

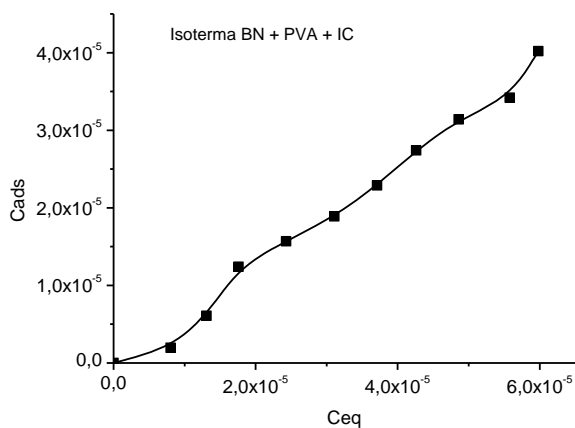
O PVA, por sua vez, trata-se de um polímero com ausência de carga, possuindo grupos (H-C—OH). Esses grupos são passíveis de formação de ligações de hidrogênio com a superfície da argila. Tais interações permitem a formação de ambientes hidrofóbicos na superfície da argila, favorecendo a adsorção do corante em relação à bentonita não tratada. Na Figura 11 está representada a isoterma de adsorção obtida para o compósito contendo o PVA. O comportamento inicial da isoterma se assemelha muito a isoterma obtida para o compósito preparado com CTACI acima da CMC (Figura 9), no entanto, os valores de  $C_{ads}$  são inferiores aos observados para o compósito preparado com CTACI (acima da CMC), o que lhe confere menor efetividade na remoção do corante.



**Figura 9:** Isoterma de adsorção do corante índigo carmin em argila orgânica bentonita-CTACI,  $[CTACI] = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 10:** Isoterma de adsorção do corante índigo carmin em argila orgânica bentonita-CTACI,  $[CTACI] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 11:** Isoterma de adsorção do corante índigo carmin em argila orgânica bentonita-PVA,  $[PVA] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4. CONCLUSÃO

Os estudos de análise térmica permitiram caracterizar o material adsorvente em estudo, juntamente com as técnicas de DRX e MEV.

A possibilidade de remoção do corante índigo carmin, utilizado como molécula modelo de amostras de águas contendo o corante foi investigada empregando-se as argilas modificadas. Observou-se a partir dos ensaios de adsorção e da construção das isotermas de adsorção: 1) a concentração do surfactante catiônico apresentou-se determinante na adsorção do corante; 2) os compósitos, argila-agregados de surfactante, mostraram-se mais efetivos na remoção do corante índigo carmin da fase aquosa em comparação com o compósito argila-PVA; 3) o compósito, argila PVA, apresentou-se mais efetivo do que a argila pura na remoção do corante.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUNA, L. et al. Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite. **Applied Clay Science**, v.48, p.527-530, 2010.

DALLAGO, M. R.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, A. C. L. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v.28, p.433-437, 2005.

ELKHALIFAH, A. E. I.; MAITA, S.; BUSTAM, M. A.; MURUGESAN, T. Thermogravimetric analysis of different molar mass ammonium cations intercalated different cationic forms of montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, p.765-771, nov.2012.

ERRAIS, E. et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, v.275, p.74-81, 2011.

FORGACS, E.; CSERHA'TI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v.30, p.953-971, 2004.

GIROTTI, E. M. **Propriedade eletrocrômicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmin**. Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2000.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v.23(1), p.71-78, 2000.



KAMIDA, M. H. et al. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, v.28(4), p.629-632, 2005.

KIMURA, I. Y. et al. Efeito do pH e tempo de contato na adsorção de corantes reativos em microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.51-57, Jul/Set.1999.

LI, Q. et al. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. **Journal of Environmental Management**, v.91, p.1601-1611, 2010.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J.; HORVA'TH, E.; FROST, R. L. Thermal stability of organoclays with mono- and di-alkyl cationic surfactants: A comparative study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, p. 1087-1093, dez.2012.

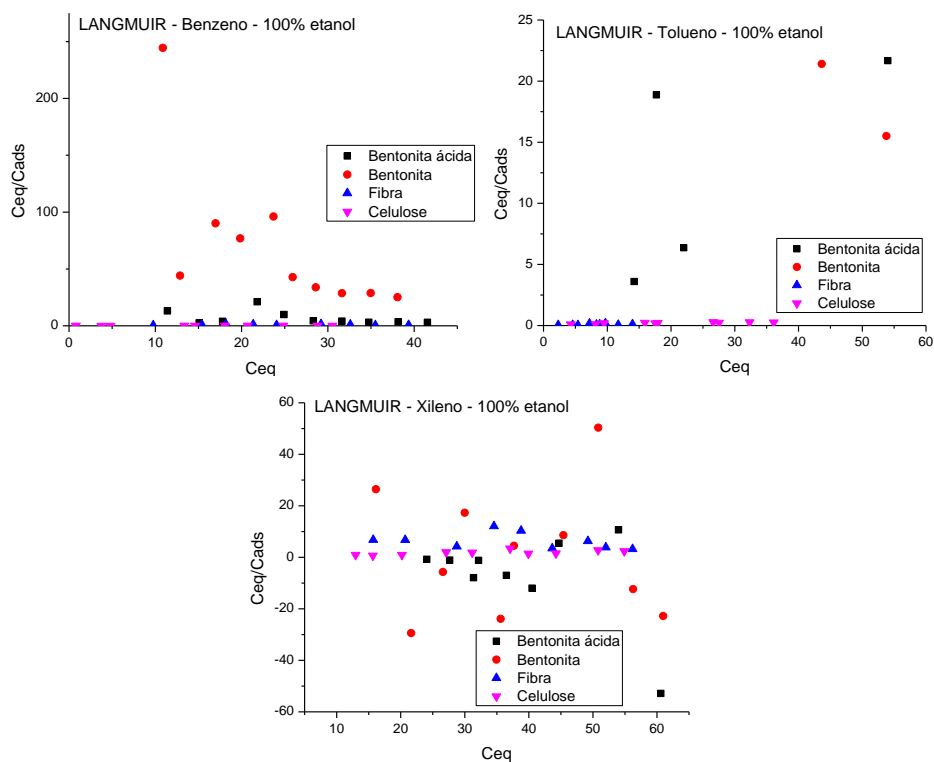
PARK, Y.; FROST, R.L.; AYOKO, G.A.; MORGAN, D.L. Adsorption of p-nitrophenol on organoclays: A thermoanalytical study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.111, p.41-47, jan. 2013.

SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas – Fundamentos. v.1, Editora Edgard Blucher Ltda, 1975.

SOARES, L. J. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

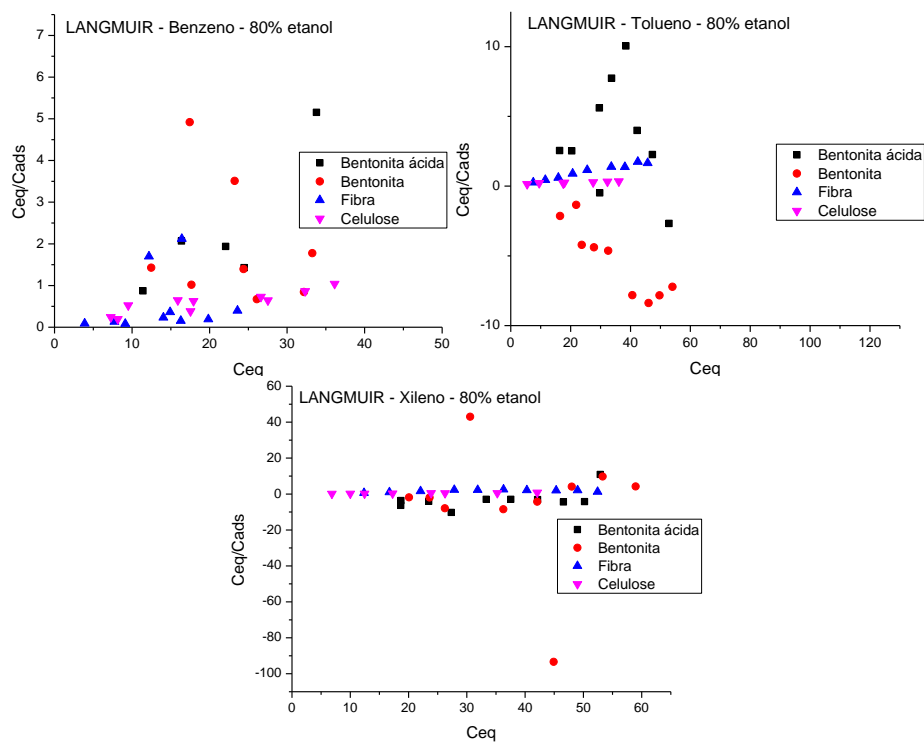
XI, Y. et al. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p.91-97, 2005.

**APÊNDICE B** – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 100% de etanol – ULTRAVIOLETA.



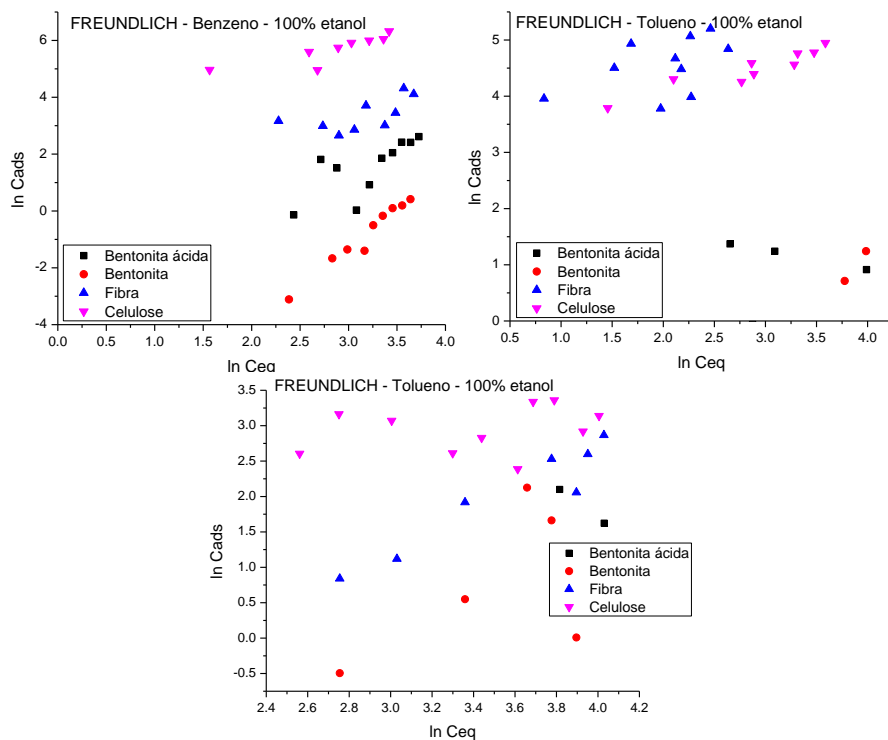
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,082	-0,109	0,117
Bentonita	0,411	0,122	-0,122
Fibra	-0,143	0,050	-0,003
Celulose	-0,076	0,732	-0,123

**APÊNDICE C**– Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 80% de etanol – ULTRAVIOLETA.



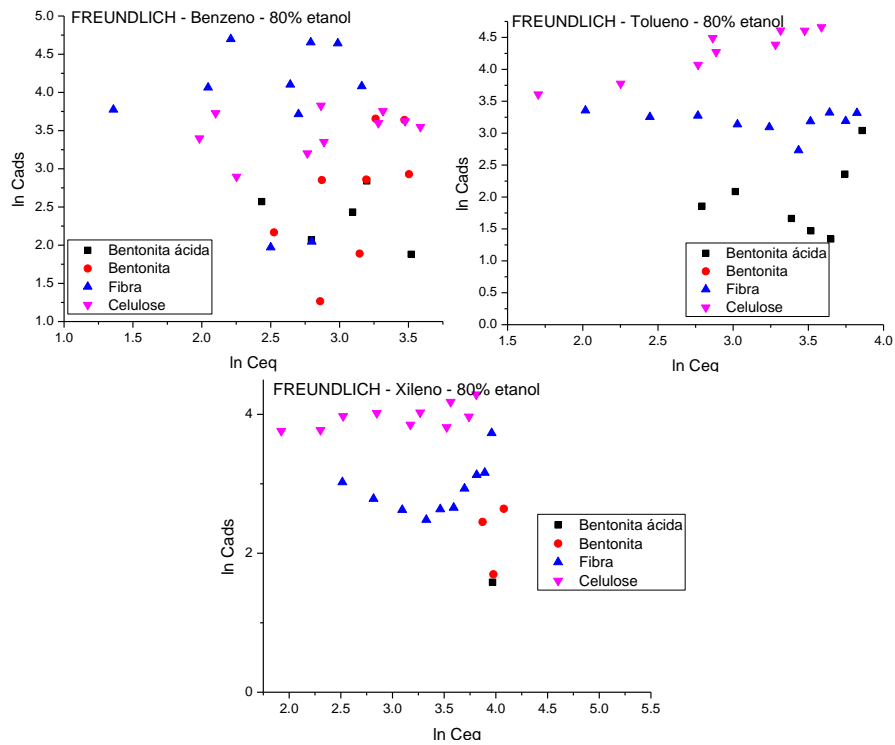
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,196	-0,110	0,226
Bentonita	-0,106	-0,105	-0,107
Fibra	-0,092	0,962	0,130
Celulose	0,780	0,873	0,939

**APÊNDICE D** – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 100% de etanol – ULTRAVIOLETA.



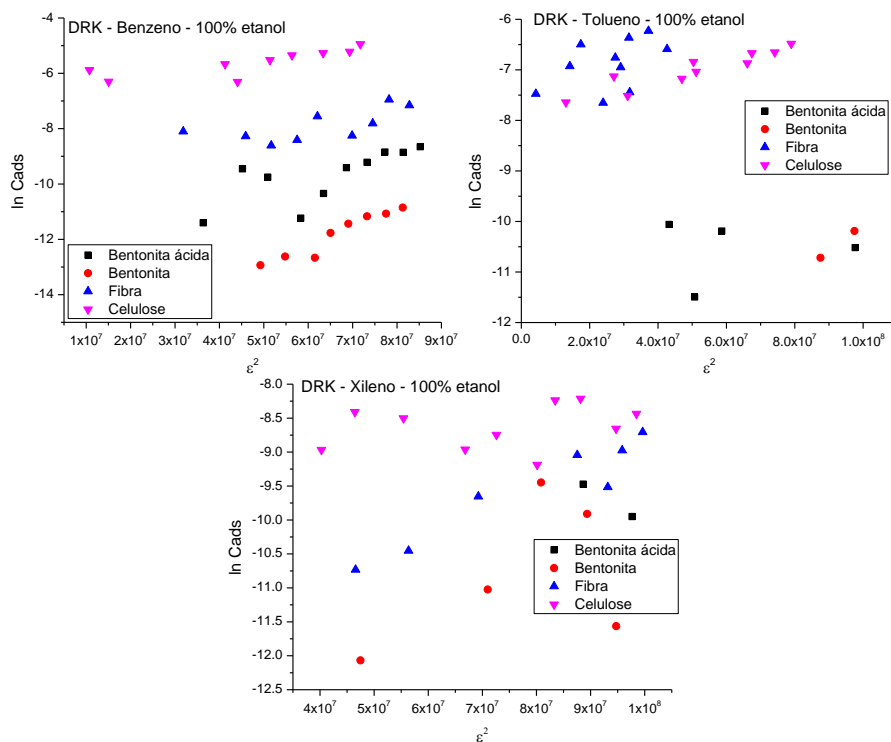
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,491	-0,499	-
Bentonita	0,959	-	0,089
Fibra	0,309	0,114	0,889
Celulose	0,677	0,858	0,050

**APÊNDICE E – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 80% de etanol – ULTRAVIOLETA.**



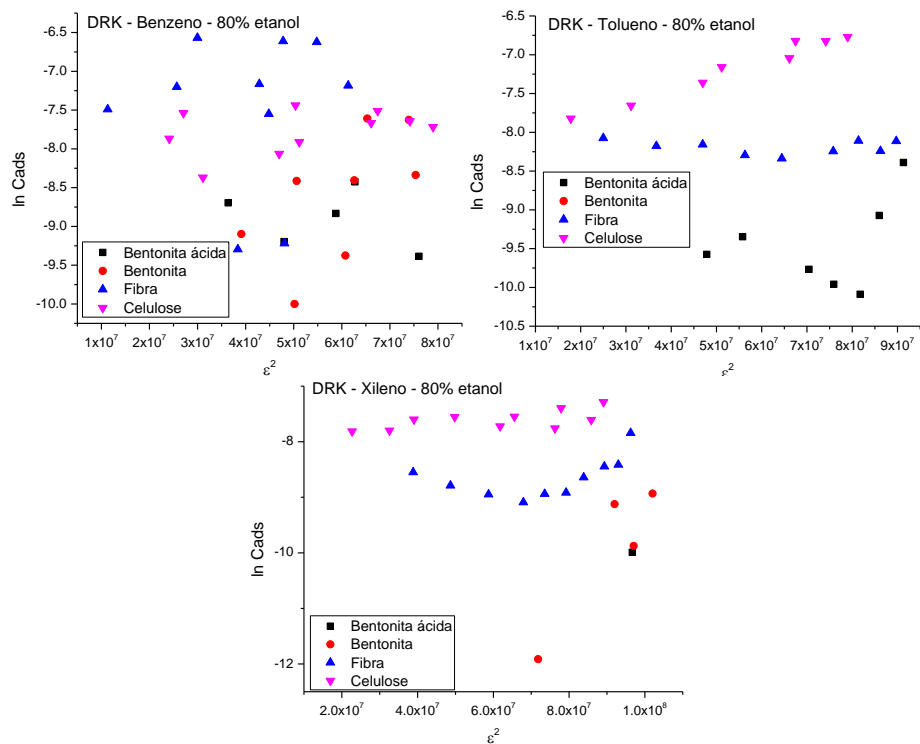
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	-0,192	-0,079	-
Bentonita	0,269	-	0,795
Fibra	-0,125	-0,052	0,096
Celulose	0,043	0,893	0,331

**APÊNDICE F – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 100% de etanol – ULTRAVIOLETA.**



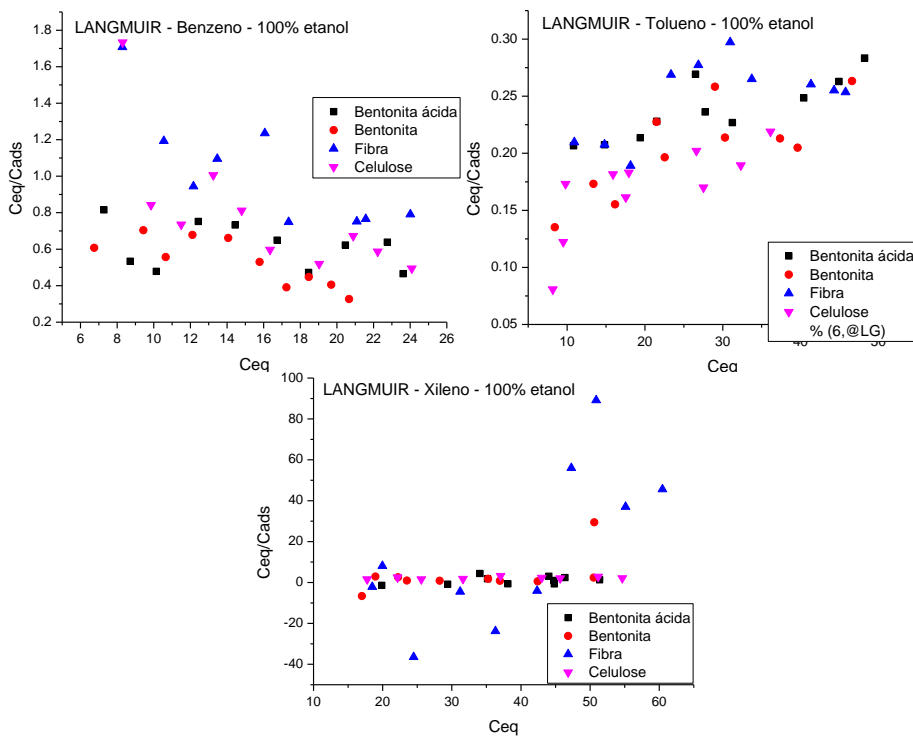
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,502	-0,498	-
Bentonita	0,956	-	0,005
Fibra	0,364	0,115	0,883
Celulose	0,601	0,850	-0,045

**APÊNDICE G** – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 80% de etanol – ULTRAVIOLETA.



$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	-0,175	-0,057	-
Bentonita	0,283	-	0,784
Fibra	-0,125	-0,102	0,149
Celulose	0,052	0,965	0,334

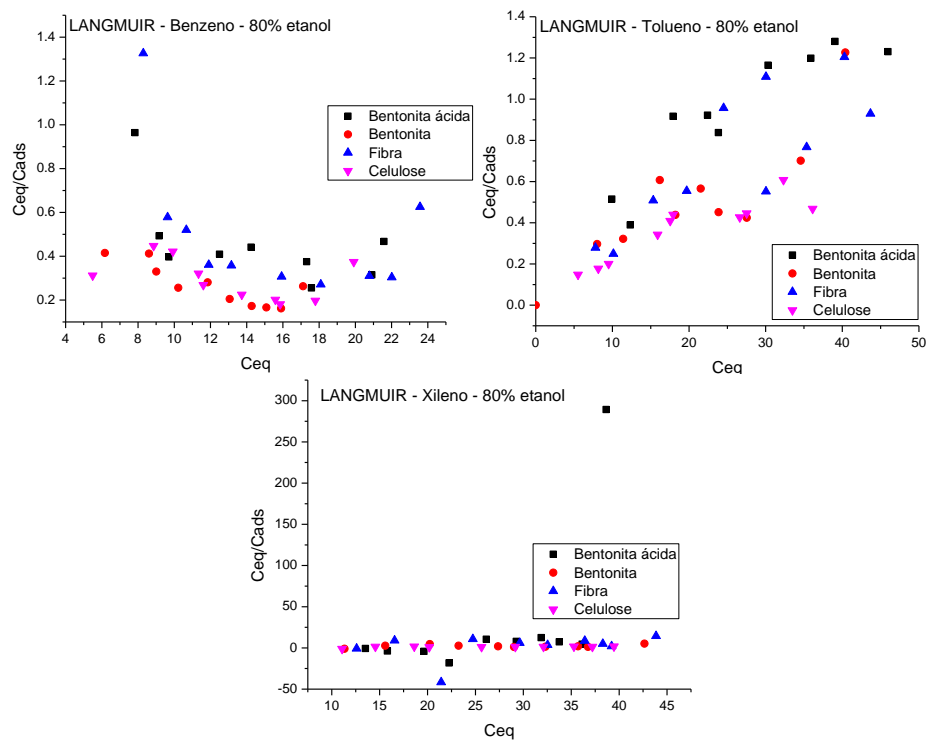
**APÊNDICE H – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 100% de etanol – FLUORESCÊNCIA.**



$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,011	0,685	0,022
Bentonita	0,638	0,550	0,246
Fibra	0,594	0,259	0,419
Celulose	0,486	0,519	0,045

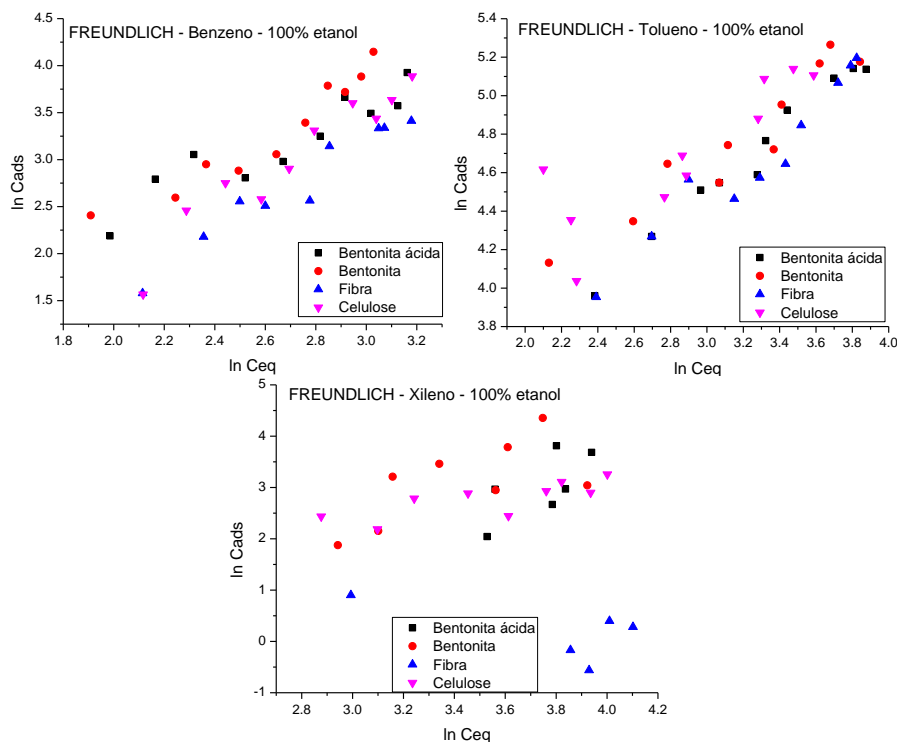


**APÊNDICE I – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de LANGMUIR para os BTX em 80% de etanol – FLUORESCÊNCIA.**



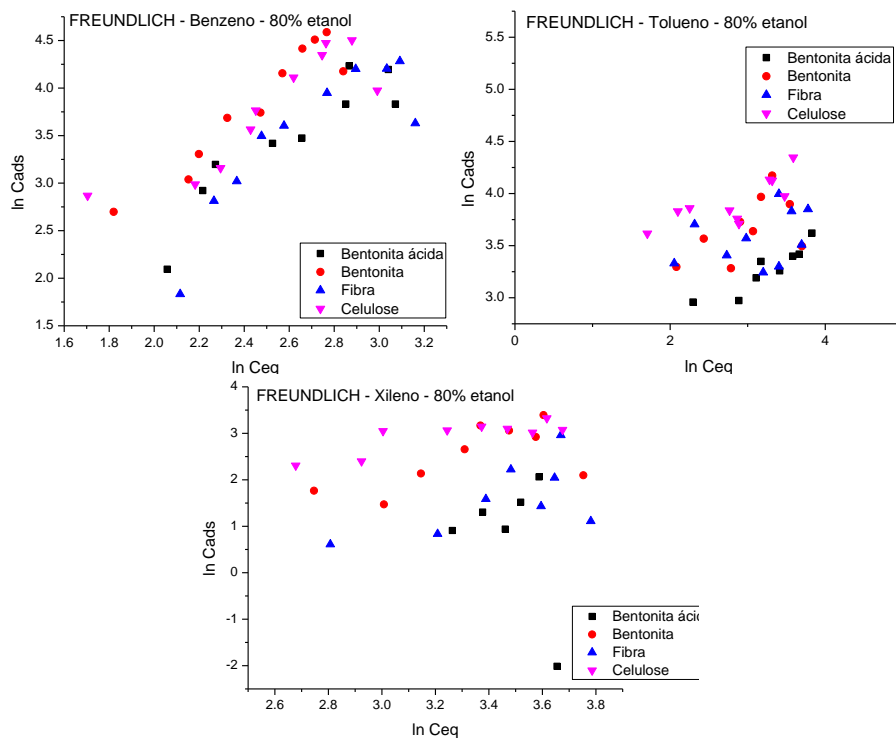
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,248	0,806	0,193
Bentonita	0,659	0,740	0,017
Fibra	0,141	0,627	0,015
Celulose	0,097	0,781	0,295

**APÊNDICE J – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 100% de etanol – FLUORESCÊNCIA.**



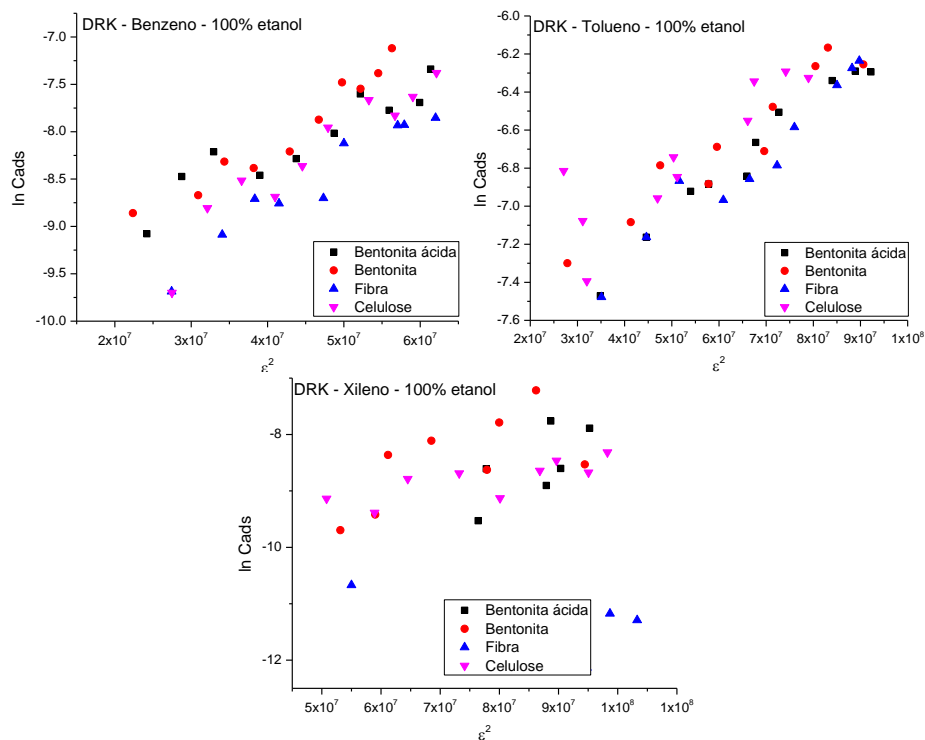
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,836	0,975	0,373
Bentonita	0,904	0,898	0,367
Fibra	0,936	0,920	0,181
Celulose	0,909	0,705	0,547

**APÊNDICE K** – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de FREUNDLICH para os BTX em 80% de etanol – FLUORESCÊNCIA.



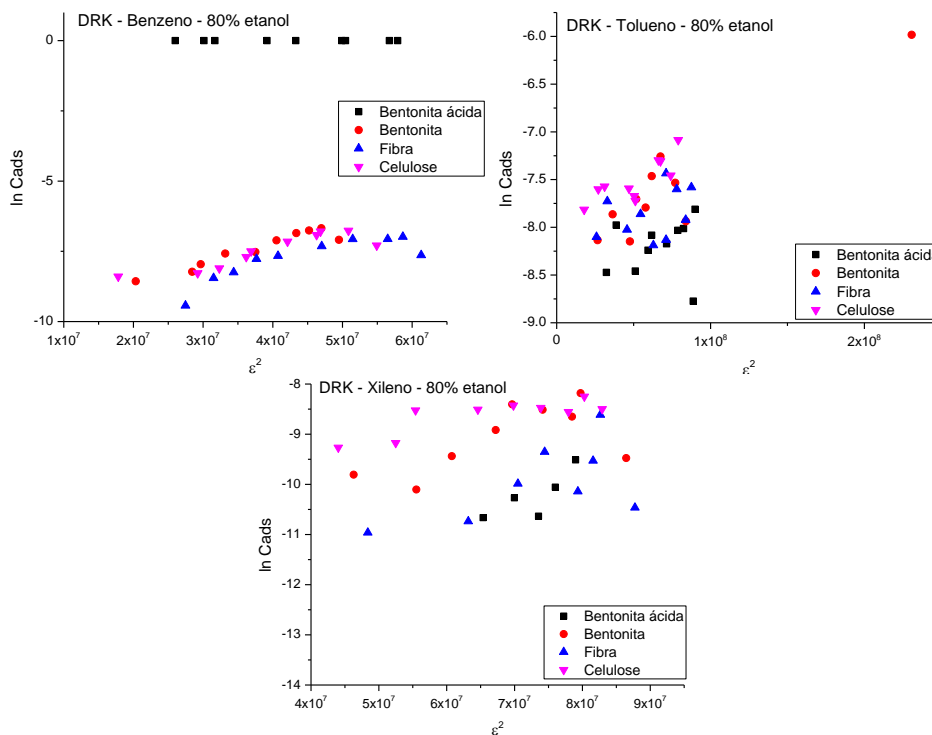
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,813	0,804	-0,053
Bentonita	0,899	0,204	0,329
Fibra	0,708	0,021	0,260
Celulose	0,749	0,548	0,636

**APÊNDICE L – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 100% de etanol – FLUORESCÊNCIA.**



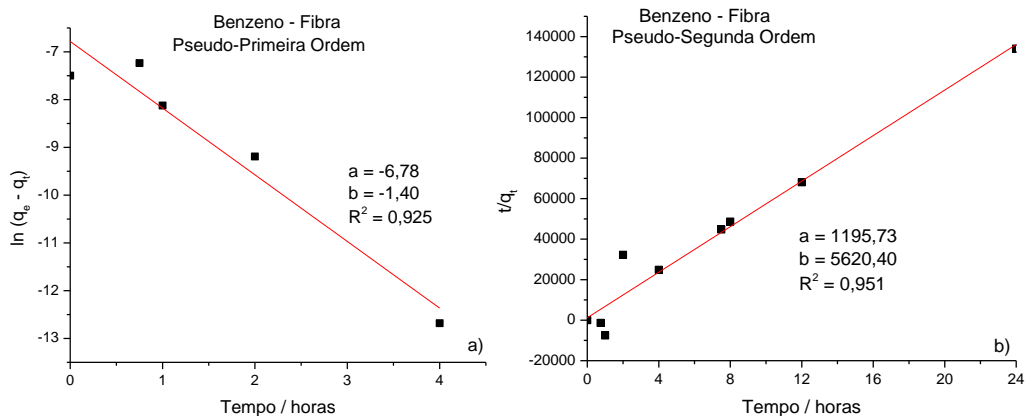
$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,835	0,965	0,374
Bentonita	0,933	0,907	0,341
Fibra	0,923	0,929	0,153
Celulose	0,893	0,736	0,554

**APÊNDICE M – Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de DRK para os BTX em 80% de etanol – FLUORESCÊNCIA.**

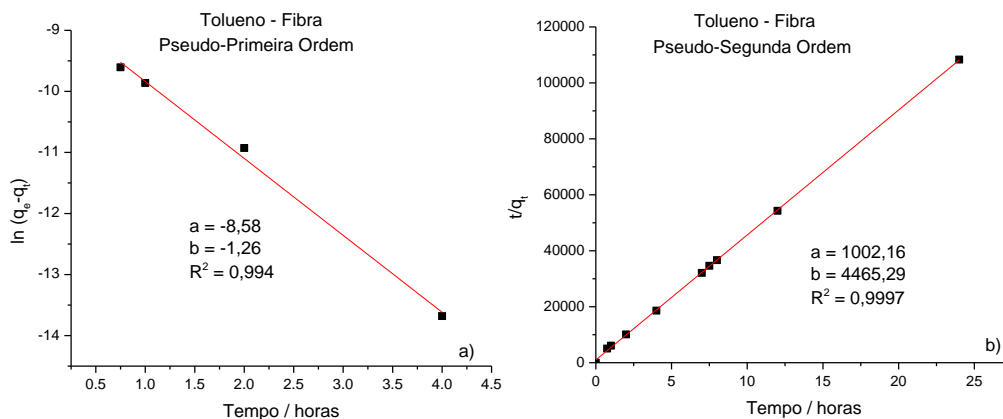


$R^2$	Benzeno	Tolueno	Xileno
Bentonita ácida	0,758	-0,097	-0,042
Bentonita	0,892	0,831	0,305
Fibra	0,661	0,033	0,247
Celulose	0,751	0,594	0,609

**APÊNDICE N** - Aplicação dos modelos matemáticos das cinéticas para o benzeno: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.



**APÊNDICE O** - Aplicação dos modelos matemáticos das cinéticas para o tolueno: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.



**APÊNDICE P** - Aplicação dos modelos matemáticos das cinéticas para o xileno: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.

