

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

CARLA BASTOS VIDAL

**REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO USANDO
ZEÓLITA SINTÉTICA MODIFICADA.**

FORTALEZA

2011

CARLA BASTOS VIDAL

**REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO USANDO
ZEÓLITA SINTÉTICA MODIFICADA.**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2011

CARLA BASTOS VIDAL

**REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO USANDO
ZEÓLITA SINTÉTICA MODIFICADA.**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como Parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em: 18/04/2011

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. José Capelo Neto
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS

*A minha mãe, aos meus irmãos e ao meu querido
esposo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pelo dom do trabalho.

A minha mãe, pelo amor e educação oferecidos, pela dedicação e pelo incentivo constante em minha vida.

Ao meu querido esposo, Werther, pela paciência, amor e cuidado.

Aos meus irmãos, pelo incentivo e carinho.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela excelente orientação, sempre com contribuições indispensáveis.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Allen, Ari, André, Juliene, Rouse, Giselle, Paula, Claudio, Cícero, Diego, Jefferson, Clérton, Sarah, Wagner, Nívea, Vicente, Nonato, Regina, Kátia, Natan, Clebiana e Fernando Pedro.

Aos colegas de curso de mestrado, pela agradável convivência.

Aos colegas do LABFMINC em especial Jardel, Adonay, Flávia e Luelc pelo apoio e ajuda para desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo auxílio durante o curso de mestrado.

A Policlay Nanotech Ind. e Com. Ltda. pelo fornecimento das zeólitas.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que de alguma forma foram importantes para a realização deste trabalho.

"A maior recompensa do nosso trabalho não é o que pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma"

John Ruski.

RESUMO

Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) constituem preocupação particular pela sua toxicidade, sendo formados no meio ambiente pela oxidação incompleta dos combustíveis fósseis, os quais contaminam a atmosfera; pelo descarte de efluentes industriais, por derrames durante o transporte e por vazamentos em postos de combustíveis, contaminando o solo e a água, e acumulando-se, principalmente, nas águas subterrâneas. Tecnologias convencionais e avançadas vêm sendo utilizadas na tentativa de tratamento e remediação de áreas contaminadas por BTEX. As zeólitas englobam grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. O grande potencial de aplicação das zeólitas sintéticas na área ambiental é mundialmente comprovado. Neste trabalho, avaliou-se a modificação superficial da zeólita sintética Y com surfactante HDTMA-Br e sua aplicação para a remoção de BTEX de amostras aquosa. Foi realizado estudo da capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita e em seguida foram realizadas três modificações da zeólita com surfactante, correspondente a 50% da CTC, 100% da CTC e 200% da CTC. A zeólita sintética e as modificadas foram submetidas a teste de adsorção dos BTEX. Os resultados mostraram que dentre as zeólitas modificadas, a ZMS-100 se mostrou mais eficiente na remoção dos BTEX. Este material foi utilizado para estudo de cinética e isoterma de adsorção. O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multicomponente foi atingido em 6 horas e segue cinética de pseudo-segunda ordem. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para avaliar o mecanismo de adsorção dos BTEX pela ZMS-100. O modelo de Temkin foi adequado para todos os BTEX em um sistema multicomponente e os valores de capacidade de adsorção máxima foram de 175,32; 164,58; 162,22; 152,41; 150,42 mg/g para m,p-xilenos, o-xileno, etilbenzeno, tolueno e benzeno, respectivamente. Foi realizado estudo de ciclos de regeneração do material em batelada e os resultados mostraram que o adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção na remoção do benzeno, para os outros componentes é possível realizar quatro ciclos de adsorção.

Palavras-chave: BTEX, Adsorção, Zeólita Modificada com Surfactante.

ABSTRACT

BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) are organic compounds of particular concern due to their toxicity. BTEX occur in the environment as products of incomplete oxidation of fossil fuels, thus polluting the atmosphere. Also, the disposal of industrial effluents, oil spills, and fuels leaks at gas stations are sources of BTEX contamination in soil and water, resulting in their accumulation mainly in groundwater. Conventional and advanced technologies have been used for treatment and remediation of contaminated areas. Zeolites include many natural and synthetic minerals that have characteristics in common. The potential application of synthetic zeolites in the environmental field has been reported worldwide. In this work, surface modification of synthetic zeolite Y by Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA-Br) was studied, as well as its application for removal of BTEX from aqueous solution. The zeolite cation exchange capacity (CEC) was evaluated and three modifications of the zeolite with surfactant HDTMA-Br were carried out, with results corresponding to 50%, 100%, and 200% of CEC. The results of BTEX adsorption experiments onto both synthetic and modified zeolites showed that the ZMS-100 was the most efficient modified zeolite for BTEX removal. Adsorption isotherms and kinetics study of this material were carried out. Kinetics study indicated that multicomponent adsorption equilibrium was reached in 6 hours and followed pseudo-second order kinetics. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin models were used to evaluate the adsorption capacity of BTEX by ZMS-100. Temkin model was found to be suitable all BTEX in a multicomponent system, and maximum adsorption capacities of 175, 32, 164.58, 162.22, 152.41, and 150.42 mg g⁻¹ were observed for m-xylene, p-xylene, o-xylene, ethylbenzene, toluene and benzene, respectively. Regeneration cycles of the zeolite were also performed and the results showed that the adsorbent can be used only for one adsorption cycle for the removal of benzene, while for the other BTEX up to four regeneration cycles can be achieved.

Keywords: BTEX, Adsorption, Surfactant-Modified Zeolite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Poluição e Meio Ambiente.....	21
3.2 Características dos Hidrocarbonetos monoaromáticos	22
3.3 Métodos de remoção de BTEX em águas residuárias	25
3.4 Zeólitas.....	25
3.4.1 Tipos de Zeólitas	27
3.3.1.1 Zeólitas Naturais.....	27
3.4.1.2 Zeólitas Sintéticas.....	27
3.5 Uso das zeólitas modificadas com surfactante na remoção de BTEX.....	29
3.6 Adsorção	30
3.6.1 Cinética de adsorção.....	32
3.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	32
3.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	33
3.6.1.3 Modelo de difusão intrapartícula.....	34
3.6.2 Isotermas de adsorção	35
3.6.2.1 Isoterma de Langmuir.....	38
3.6.2.2 Equilíbrio multicomponente (Modelo estendido de Langmuir).....	39
3.6.2.3 Isoterma de Freundlich	40
3.6.2.4 Isoterma de Temkin	41
3.6.2.5 Isoterma de Redlich-Peterson.....	42
3.6.2.6 Isoterma de BET	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44

4.1 Reagentes e soluções	44
4.2 Caracterização do Material	45
4.2.1 Fluorescência de Raio-X	45
4.2.2 Difração de Raios X	45
4.2.3 Espectro de fotometria no Infravermelho.....	45
4.2.4 MEV	46
4.2.5 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	46
4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
4.2.7 Potencial Zeta.....	47
4.2.8 Capacidade de troca catiônica (CTC).....	47
4.3 Determinação do BTEX por cromatografia gasosa acoplada por espectrômetro de massas.	48
4.4 Adsorção em batelada.....	50
4.4.1 Efeito da cobertura do surfactante.....	50
4.4.2 Cinética de adsorção.....	50
4.4.3 Isotermas de adsorção	51
4.5 Regeneração do adsorvente	51
4.6 Disposição dos resíduos gerados em laboratório.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Caracterização do material.....	52
5.1.1 Fluorescência de Raios-X.....	52
5.1.2 Difração de Raio- X	53
5.1.3 Espectrofotometria no Infravermelho	53
5.1.4 MEV	54
5.1.5 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	55
5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
5.1.6 Potencial Zeta.....	57

5.2 Efeito da cobertura do surfactante na zeólita.....	59
5.3 Cinética de adsorção	61
5.4 Isotermas de adsorção	65
5.4.1 Isotermas de adsorção em sistema monocomponente.....	65
5.4.2 Isotermas de adsorção em sistema multicomponente	72
5.5 Efeito de competição na adsorção dos BTEX	81
5.6 Regeneração do material.....	84
6. CONCLUSÕES.....	86
7. RECOMENDAÇÕES	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	oo

LISTA DE TABELAS

TABELA – 1: Propriedades físico-químicas e estruturais dos BTEX.	24
TABELA – 2: Características dos poros de algumas peneiras moleculares.	29
TABELA - 3: Principais diferenças entre adsorção física e química.	31
TABELA – 4: Valores limites de R_L para o comportamento do processo de adsorção.	39
TABELA – 5: Rampa de aquecimento utilizada na análise cromatográfica.	49
TABELA – 6: Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados da zeólita.	52
TABELA – 7: Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção.	64
TABELA – 8: Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção monocomponente.	71
TABELA - 9: Faixa de valores do fator de separação, R_L , calculados para os BTEX para uma concentração monocomponente entre 2 e 60 mg/L.	72
TABELA – 10: Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção multicomponente.	77
TABELA – 11: Faixa de valores do fator de separação, R_L , calculados para os BTEX para uma concentração multicomponente entre 2 e 60 mg/L.	78
TABELA – 12: Parâmetros de Langmuir para adsorção de BTEX para vários adsorventes.	80
TABELA – 13: Parâmetros de Freundlich para adsorção de BTEX para vários adsorventes.	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA – 1: Nomes e fórmulas estruturais de alguns derivados do benzeno.	23
FIGURA – 2: Isotermas de adsorção.....	36
FIGURA – 3: Isotermas (n versus P/P0) do tipo I ao tipo VI.	43
FIGURA – 4: Zeólita utilizada como adsorvente no estudo.	44
FIGURA – 5: Cromatógrafo em fase gasosa acoplado por Espectrômetro de massas utilizado para a determinação dos BTEX.	49
FIGURA – 6: Difratoograma de raios-x da zeólita e ZMS.	53
FIGURA – 7: Espectros no infravermelho da zeólita e da ZMS-100.	54
FIGURA – 8: Micrografias da zeólita sintética bruta (A) e da ZMS modificada com 100% da CTC (B).	55
FIGURA – 9: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ da zeólita.....	55
FIGURA – 10: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ da ZMS-100.....	56
FIGURA – 11: Curva de TGA para ZMS-100.....	56
FIGURA – 12: Modelo conceitual da partição do benzeno nos grupos apolares do surfactante.....	57
FIGURA – 13: Potencial zeta da zeólita e ZMS.	58
FIGURA – 14: Estrutura do surfactante utilizado no estudo.	60
FIGURA – 15: Eficiência de remoção dos BTEX nas três zeólitas funcionalizadas....	60
FIGURA – 16: Cínética de adsorção dos BTEX.....	61
FIGURA – 17: Pseudo-primeira ordem.....	63
FIGURA – 18: Pseudo-segunda ordem.	63
FIGURA – 19: Difusão Intrapartícula.	64
FIGURA – 20: Isoterma de adsorção monocomponente para o benzeno na ZMS-100. 65	
FIGURA – 21: Isoterma de adsorção monocomponente para o tolueno na ZMS-100. . 66	

FIGURA – 22: Isoterma de adsorção monocomponente para etilbenzeno na ZMS-100.	66
Figura – 23: Isoterma de adsorção monocomponente para m- xileno e p - xileno na ZMS-100.....	67
FIGURA – 24: Isoterma de adsorção monocomponente para o-xileno na ZMS-100....	67
FIGURA – 25: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto benzeno.....	68
FIGURA – 26: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto tolueno.....	68
FIGURA – 27: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto etilbenzeno.	69
FIGURA – 28: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto m,p – xileno.....	69
FIGURA – 29: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto o – xileno.....	70
FIGURA – 30: Isoterma de adsorção multicomponente para o benzeno na ZMS-100..	72
Figura – 31: Isoterma de adsorção multicomponente para o tolueno na ZMS-100.	73
Figura – 32: Isoterma de adsorção multicomponente para o etilbenzeno na ZMS-100.	73
FIGURA – 33: Isoterma de adsorção multicomponente para m- xileno e p - xileno na ZMS-100.....	74
FIGURA – 34: Isoterma de adsorção multicomponente para o- xileno na ZMS-100....	74
FIGURA – 35: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para o composto benzeno.	75
Figura – 36: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para o composto tolueno.....	75
FIGURA – 37: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para o composto etilbenzeno.	76
FIGURA – 38: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para os compostos m-xileno e p-xileno.....	76

FIGURA – 39: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para os compostos o-xileno.	77
FIGURA – 40: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o benzeno numa solução multielementar.	82
FIGURA – 41: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o tolueno numa solução multielementar.	82
FIGURA – 42: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o etilbenzeno numa solução multielementar.	83
FIGURA – 43: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o m,p - xilenos numa solução multielementar.	83
FIGURA – 44: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o - xileno numa solução multielementar.	84
FIGURA – 45: Eficiência de remoção dos compostos em função do número de ciclos de utilização do adsorvente. Condições: solução multicomponente $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, temperatura ambiente.	85

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

1/n	Constante relacionada a intencidade de adsorção
A	Constante de Temkin (g.L^{-1});
b	Constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção (kJ.mol^{-1});
B	Constante relacionada à energia de interação com a superfície;
BET	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller
C₀	Concentração inicial de BTEX (mg.L^{-1})
C_{eq}	Concentração de BTEX no equilíbrio (mg.L^{-1})
C_i	Concentração final do soluto no equilíbrio (mg.L^{-1})
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_s	Concentração de saturação de um adsorbato (mol.L^{-1})
CTC	Capacidade de troca catiônica (mmol.g^{-1})
GCMS	Cromatógrafo gasoso com detecção por espectrômetro de massas
HDTMA	Surfactante catiônico Hexadeciltrimetilamônio
K	Constante de Langmuir
K₁	Constante da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
K₂	Constante da reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
K_f	Constante da velocidade para difusão intrapartícula ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)
K_L	Constante de equilíbrio (L.mg^{-1})
K_{RP}, β	Parâmetros de Redlich-Peterson
M	Massa do adsorbente (g)
Mn⁺	Íon dos grupos 1 ou 2 ou outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos;
n	Carga do cátion passível de troca;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_{HCl}	Molaridade do ácido clorídrico (mmol.L^{-1})
Q	Capacidade de adsorção (mg BTEX.g^{-1} de zeólita)
Q_{BET}	Capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamada (mol.g^{-1})
q_{c(calc)}	Capacidade de adsorção calculada pelo modelo (mg.g^{-1})

q_e	Quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg de BTEX. g ⁻¹ de zeólita)
q_{e(exp)}	Capacidade de adsorção experimental (mg.g ⁻¹)
q_i	Capacidade de adsorção em mono-sistema (mg do Composto.g ⁻¹ adsorvente);
Q_{máx}	Capacidade máxima de adsorção (mg de BTEX. g ⁻¹ de zeólita)
q_t	Quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg de BTEX .g ⁻¹ de zeólita)
R	Constante dos gases (0,0083 kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹);
R²	Constante de determinação
R_L	Fator de separação
T	Temperatura absoluta (K)
TGA	Análise termogravimétrica
V	Volume da solução dos BTEX (L)
V_{HCl}	Volume de ácido clorídrico titulado (L)
x e y	Número de átomos de Al e Si por cela unitária, respectivamente.
z	Mols de água de hidratação;
ZMS	Zeólita modificada com surfactante
ZMS-50	Zeólita modificada com surfactante correspondente a 50% da CTC da zeólita
ZMS-100	Zeólita modificada com surfactante correspondente a 100% da CTC da zeólita
ZMS-200	Zeólita modificada com surfactante correspondente a 200% da CTC da zeólita

1. INTRODUÇÃO

Devido ao constante aumento na escala de produção, transporte e utilização mundial, tanto como fonte de energia como na fabricação de plásticos, solventes, produtos farmacêuticos, cosméticos, combustíveis fósseis, borrachas sintéticas e outros, o petróleo e seus derivados têm sido considerados uns dos principais contaminantes do meio ambiente (FORTE, 2007; FINOTTI et al, 2001).

Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) constituem uma preocupação particular pela sua toxicidade, sendo introduzidos no meio ambiente pela oxidação incompleta dos combustíveis fósseis, pelo descarte de efluentes industriais, por derrames durante o transporte e por vazamentos em postos de combustíveis, contaminando o solo, água e ar, acumulando-se, principalmente, nas águas subterrâneas (FORTE, 2007; FINOTTI et al, 2001).

Esses compostos são extremamente prejudiciais à saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central. O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX, pois trata de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue). Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. O tolueno, etilbenzeno e os xilenos, também são considerados tóxicos (FORTE, 2007; BRITO et al, 2005).

Uma vez que as águas sejam contaminadas por estes compostos, há necessidade de adotar metodologias que minimizem os impactos causados. Tecnologias convencionais e avançadas vêm sendo utilizadas na tentativa de tratamento e remediação de áreas contaminadas bem como diminuir os altos custos das tecnologias existentes. As tecnologias aplicadas na remoção de compostos orgânicos são geralmente tratamento biológico, filtração por membrana, adsorção em carvão ativado ou adsorção em zeólitas sintéticas (LOURENÇO, 2006).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 . A substituição parcial do Si^{4+} pelo Al^{3+} resulta em um excesso de carga negativa, que é

compensada por cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) (TAFFAREL & RUBIO, 2010).

As propriedades de troca catiônica das zeólitas podem ser exploradas para modificar sua superfície externa a fim de que outras classes de compostos (aniônicos e orgânicos não-polares) também possam ser adsorvidas, resultando em uma aplicação interessante para remediação ambiental.

A adsorção de um surfactante catiônico sobre uma superfície negativamente carregada é governada principalmente pela troca catiônica e interações hidrofóbicas (XU & BOYD, 1995). Em baixas concentrações de surfactante, os cátions do surfactante são retidos por troca iônica até a formação de uma monocamada na superfície externa da zeólita (HAGGERTY & BOWMAN, 1994; LI & BOWMAN, 1998). O surfactante confere a zeólita propriedades hidrofóbicas na sua superfície, tornando-a adequada para retenção de compostos orgânicos, como os BTEX (RANCK et al, 2005).

O grande potencial de aplicação das zeólitas sintéticas na área ambiental é comprovado, embora, por razões econômicas, predomine o uso das naturais. Pelo conhecimento atual da geologia do País, não há registro de depósito de zeólitas naturais, de significado comercial, julgamos oportuno estudar o uso de zeólita sintética, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental voltado a indústria petroquímica especificamente na remoção de BTEX em efluentes gerados nas plataformas de petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o potencial da zeólita modificada com surfactante como material adsorvedor de BTEX em solução aquosa.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização da zeólita modificada e não modificada.
- Avaliar a eficiência da cobertura do surfactante na superfície da zeólita para remoção de BTEX em sistema de batelada.
- Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção dos BTEX em solução mono e multicomponente com a zeólita modificada com surfactante como adsorvente.
- Estudar a regeneração e reutilização do adsorvente na adsorção dos BTEX.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição e Meio Ambiente

No Brasil, as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de combustíveis vêm crescendo, fazendo com que se elaborem legislação sobre o tema. Os principais contaminantes capazes de impactar o meio ambiente em casos de derramamentos de combustíveis são os hidrocarbonetos mono aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - os BTEX) e os policíclicos aromáticos, como naftaleno e benzo(a)pireno (FORTE et. al 2007).

A poluição marinha por petróleo é uma decorrência da crescente demanda de energia experimentada pela nossa civilização e pela elevada participação dos derivados de petróleo na atual matriz energética. Na maioria dos casos, esta poluição é de caráter crônico, em função das atividades portuárias e pelo lançamento no mar de efluentes industriais e municipais contaminados por óleo. Com a extração de petróleo e o transporte marítimo de elevados volumes de petróleo e derivados, a poluição marinha também é agravada de forma sistemática ou acidental (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000).

Durante a produção de petróleo em sistemas que operam com recuperação secundária, é comum a co-produção de parte da água empregada no processo de injeção. A consequência desse fato é a geração de grandes volumes de água a serem descartados no mar. Esta água, denominada água produzida, geralmente, contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000).

Os compostos orgânicos presentes nas águas produzidas podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves (< C5), pois são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000).

Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, são relativamente solúveis na água quando comparados com os compostos

poliaromáticos. Os compostos aromáticos juntamente com os alifáticos, constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000).

A gasolina é composta por hidrocarbonetos e aditivos usados para melhorar o desempenho do combustível e do motor e apresenta boa mobilidade, atingindo a água subterrânea por infiltração quando de um derramamento. Nas contaminações com a gasolina brasileira, o etanol adicionado adquire grande importância, pois sua presença altera o comportamento da gasolina em termos de solubilidade, mobilidade e degradação. Ao entrar em contato com a água, o etanol passa para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos compostos monoaromáticos. A degradação natural (biodegradação) do etanol será preferencial sobre os constituintes solúveis da gasolina, aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea (FORTE et. al, 2007).

Em função destes fatores a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. A agência de proteção ambiental norte-americana (EPA), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração de benzeno em $5\mu\text{g/L}$ em água potável. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da portaria N° 518, de 25 de março de 2004, determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de 5, 170, 200 e $300\mu\text{g/L}$, respectivamente, para que a água seja considerada potável. Para efluentes industriais ainda não existe legislação vigente.

3.2 Características dos Hidrocarbonetos monoaromáticos

O nome aromático foi introduzido no século passado para designar uma série de substâncias encontradas na natureza (LOURENÇO, 2006).

O benzeno, representante mais simples e mais importante da classe foi obtido pela primeira vez por Faraday em 1825, pela cristalização do gás de iluminação utilizado na Inglaterra. Esse pesquisador determinou sua fórmula bruta, C_6H_6 , denominado de bircabureto de hidrogênio. Hofmann, em 1845, isolou o benzeno do alcatrão de hulha, que foi a fonte principal desse hidrocarboneto até 1950, quando o petróleo passou a ser sua matéria-prima mais importante (CAMPOS, 1997 apud LOURENÇO, 2006).

Dentre os quatro compostos, o benzeno é o mais volátil e o mais perigoso, podendo causar câncer quando manipulado por muito tempo sem proteção. O

etilbenzeno, quando inalado, é rapidamente absorvido pelas vias respiratórias causando irritação do trato respiratório, contração torácica e tonturas, enquanto que o tolueno pode causar bronquite, edema pulmonar, entre outros problemas. Os isômeros do xileno afetam o cérebro, podendo causar dores de cabeça, falta de coordenação dos músculos, desmaio e confusão mental (LANÇAS, 2004).

Os derivados mais simples do benzeno possuem nomes próprios. O metilbenzeno é denominado tolueno, enquanto que os três dimetilbenzeno são conhecidos como xilenos. Na Figura 1 estão representadas algumas fórmulas estruturais de derivados do benzeno e seus respectivos nomes e na Tabela 1 estão representadas algumas propriedades físico-químicas e estruturais dos mesmos.

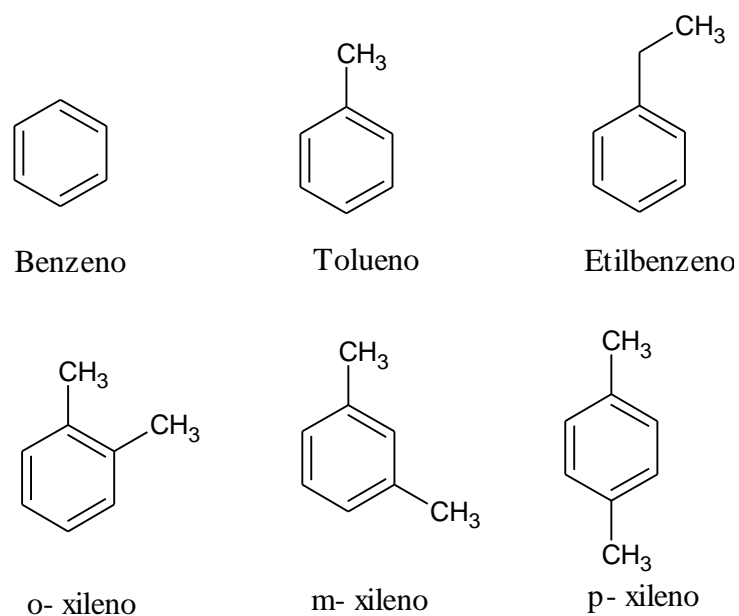


FIGURA – 1: Nomes e fórmulas estruturais de alguns derivados do benzeno.

TABELA – 1: Propriedades físico-químicas e estruturais dos BTEX. (FONTE: SCHWARZENBACH, 1993).

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-xileno	o-xileno	p-xileno
Fórmula Química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso Molecular (g/mol)	78,11	92,14	106,17	106,17	106,17	106,17
Solubilidade (mg/L)	1785,5	532,6	161,5	161,5	171,5	181,6
Ponto de Ebulição (°C)	80	110,6	136,1	139,1	144,5	138,3
Pressão de vapor (mmHg)	95,19	28,4	4,53	8,3	6,6	3,15
Coefficiente de partição, K _{ow}	2,13	2,73	3,15	3,20	3,12	3,15
Diâmetro da Molécula (Å)	5,6	5,68	-	7,1	7,4	6,7

A mobilidade dos hidrocarbonetos do petróleo no solo, na água e no ar é definida em função das suas características físico-químicas como a massa molar, a solubilidade, a polaridade, a densidade e os coeficientes de distribuição (SCHWARZENBACH, 1993). O peso molecular afeta a densidade e a solubilidade do composto orgânico em água. A solubilidade, definida como sendo a máxima concentração de um composto químico em água considerando a influência da temperatura, tem grande importância na distribuição dos contaminantes para a água subterrânea. A polaridade está associada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, o que influencia na distribuição dos contaminantes para a água. Os BTEX são compostos apolares e, portanto hidrofóbicos. A densidade relativa é a relação entre a densidade do composto e a densidade da água. A densidade relativa influencia a flotação dos compostos químicos (SCHWARZENBACH, 1993). O grau de hidrofobicidade de um composto é representado pelo coeficiente de partição n-octanol-água, K_{ow}. Quanto maior o valor de K_{ow}, maior a hidrofobicidade e maior será a afinidade do composto pela matéria orgânica. Considerando uma amostra líquida de uma substância pura num recipiente fechado, tem-se que a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido é denominada pressão de vapor da substância (Atkins e Paula, 2003).

3.3 Métodos de remoção de BTEX em águas residuárias

Os métodos de tratamento para a remoção de hidrocarbonetos incluem clarificação química, filtração por membranas, oxidação fotocatalítica, fitorremediação, sorção em argilas alteradas, adsorventes carbonados, ou carvão ativado.

Tão et al, (1993), relataram um sistema de tratamento utilizando métodos de clarificação química, filtração, osmose reversa, a fim de atender aos padrões de portabilidade da água da Califórnia. Esses métodos possuem altos custos operacionais.

Santos & Wiesner (1997), concluíram que a filtração por membrana (ultrafiltração) se mostrou ineficiente no tratamento apesar de economicamente viável. Thoma et al., 1999, testando o sistema de “bubble separation” obteve 40% de remoção para tolueno e etilbenzeno, mas não relatou o custo do sistema.

Bessa et al, (2001), pesquisaram o uso de semicondutores de óxido de titânio para fotocátalise de BTEX. Apesar desse método reduzir os níveis de BTEX, os custos dos semicondutores não seriam viáveis para pequenas empresas.

Negri & Hinchman, (1991), estudaram a fitoremediação de água de produção, a qual provou ser de baixo custo e baixa manutenção, porém a eficiência do tratamento sofreu influência do clima local e da época do ano.

Gallup et al, (1996), estudaram o efeitos do adsorvente comercial Amborsorb®, o qual apresentou alta capacidade de sorção para BTEX quando comparando com o carvão ativado e alguns argilominerais, possuindo custos operacionais mais baixos do que o carvão ativado, porém apresentou perda de 1-40% da capacidade após a regeneração do material.

Ranck et al, 2005 estudaram a adsorção de BTEX em água de produção por zeólita modificada com surfactante em coluna de leito fixo e relataram teores de BTEX encontrados em água de produção, os quais foram de 15,8 mg. L⁻¹ para benzeno, 36,7 mg. L⁻¹ para tolueno, 1,4 mg. L⁻¹ para etilbenzeno, 6,4 mg. L⁻¹ para m, p – xilenos e 3,4 mg. L⁻¹ para o-xileno.

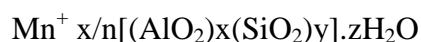
3.4 Zeólitas

O termo zeólita abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO₂ e Al₂O₃, ligados entre si pelos

átomos de oxigênio (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Os aluminossilicatos podem ser amorfos ou ordenados e, estes últimos ter uma estrutura micro ou mesoporosa.

Particularmente, os aluminossilicatos cristalinos microporosos são denominados zeólitas. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação. Estes cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorvatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades desta estrutura. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus poros (MARTINS & CARDOSO, 2006).

A fórmula estrutural das zeólitas, expressa pela cela unitária cristalográfica, pode ser representada da seguinte forma:



Sendo:

n: carga do cátion passível de troca;

Mn^{+} : íon dos grupos 1 ou 2 ou outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos;

z: mols de água de hidratação;

x e y: número de átomos de Al e Si por cela unitária, respectivamente.

As zeólitas são classificadas, normalmente, em relação ao tamanho de seus poros, que dependem do número de átomos de oxigênio presentes na abertura dos poros (GIANNETTO et. al. 1990; LOBO, 2003).

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros. Isto permite que elas sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação. Atualmente, quarenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas, como as zeólitas A, X, Y, L, F e ZSM-5 (IZUMI et. al. 1992; SUBOTIC & BRONIC, 2003).

3.4.1 Tipos de Zeólitas

3.3.1.1 Zeólitas Naturais

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, concentração das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (LUZ, 1995).

Os aluminossilicatos encontrados na natureza são classificados como feldspatos, feldspatóides, escapolitas e zeólitas. As zeólitas diferem dos demais pela presença de moléculas de água e por suas estruturas abertas. As zeólitas naturais ocorrem nas rochas ígneas e sedimentares. Algumas se encontram em depósitos de minérios metálicos e vulcânicos (LUZ, 1995).

As zeólitas naturais são de valor limitado, sua composição varia de um depósito para outro, até mesmo em extrações diferentes em um mesmo local (JEWUR et al, 1985; WEITKAMP et al, 2000). A estabilidade química das zeólitas naturais é inferior a das zeólitas sintéticas.

3.4.1.2 Zeólitas Sintéticas

As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais devido a sua uniformidade em composição e pureza, o que é extremamente relevante quando se deseja elevado grau de reprodutibilidade para aplicação desses materiais em processos industriais de separação (LOIOLA, 2006). Elas diferem dos adsorventes tradicionais pela adsorção seletiva de pequenas moléculas, pela alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares (RUTHVEN, 1984).

A síntese de zeólitas a partir de fontes naturais de SiO_2 e Al_2O_3 apresenta inúmeras vantagens de ordem econômica e tem sido reportada em inúmeros trabalhos (LOIOLA, 2006). Assim, além de géis de aluminossilicato, zeólitas também são sintetizadas a partir de outros substratos reativos. Dentre os minerais utilizados como

substratos, o grupo do caulim é o mais importante, sendo quimicamente representado por:



O caulim é uma excelente matéria prima para a síntese de zeólitas, pois possui teor de SiO_2 e Al_2O_3 próximos, o que é ideal para zeólitas com baixo teor de sílica.

A síntese de zeólitas a partir do caulim consiste essencialmente de duas etapas: ativação do caulim para a formação de um produto desidroxilado chamado metacaulim, e reação hidrotérmica do metacaulim com solução de um álcali. Em aluminossilicatos, o átomo de alumínio pode existir tanto tetra coordenado como hexa coordenado. Nas zeólitas, o alumínio é tetra coordenado, ligados a átomos de oxigênio. A estrutura do caulim consiste de uma folha tetraédrica de sílica e de uma folha octaédrica de alumínio combinados para formar a estrutura unitária em camadas (lamela) dessa argila, dispostas uma sobre as outras (LOIOLA, 2006).

A união internacional de química pura e aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 2. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (MEIER & OLSON, 1992 apud LUNA & SCHUCHARDT, 2001; LI & WU, 2003).

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 , são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si: Al que pode variar de 1: 1 até ∞ : 1. Além do tamanho apropriado, as afinidades por água (hidrofilicidade) do substrato e da zeólita devem ser coincidentes.

As estruturas dos aluminossilicatos possuem carga negativa por causa dos desbalanceamentos entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas por um simples processo de troca iônica (ARRENS et al, 1997 apud LUNA & SCHUCHARD, 2001; SHERRY, 2003).

TABELA – 2: Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/ Å	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*	Maior molécula adsorvível	Menor razão Si/Al
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano	1
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZMS-5	MFI	3	ciclohexano	1,1
	3,9 x 6,3	AlPO-11	AEL	1	ciclohexano	-
	5,5 x 6,2	ZMS-12	MTW	1	-	-
Grande	7,3	AlPO-5	AFI	1	neopentano	-
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina	1,5
	~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3	-	6
Supergrande	7,9 x 8,7	AlPO-8	AET	1	-	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno	-
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3	-	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-	-

*Dimensionalidade 1 = canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z.

3.5 Uso das zeólitas modificadas com surfactante na remoção de BTEX

A superfície das zeólitas apresenta caráter hidrofílico, tendo pouca afinidade com poluentes orgânicos, porém a zeólita pode ter seu caráter hidrofílico alterado para hidrofóbico pela troca catiônica de cátions naturalmente presentes na zeólita como Na^+ , K^+ por cátions orgânicos, como por exemplo, surfactantes (HUTTENLOCH et al, 2001; CAMPOS et al, 2007; GITIPOUR et al, 1997).

Moléculas de surfactantes catiônicos, como hexadeciltrimetilamônio, HDTMA, têm uma forte afinidade pela superfície da zeólita, neutralizando sua superfície negativa. As moléculas do surfactante conferem caráter hidrofóbico à superfície da zeólita, permitindo a mesma reter compostos orgânicos, incluindo BTEX (ALTARE et al. 2007).

É importante a constante busca por adsorventes de baixo custo no tratamento de BTEX da água de produção do petróleo. As zeólitas modificadas por surfactante (ZMS) têm sido estudadas por sua capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos dissolvidos a partir de soluções aquosas. Janks & Cadena, (1992), Neel & Bowman, (1992), e Bowman et al, (1995) avaliaram capacidade de adsorção da ZMS para benzeno, tolueno e p-xileno.

3.6 Adsorção

Adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregados nas indústrias a fim de reduzir, dos seus efluentes, os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-líquido e sólido-gás na qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, possibilitando a separação dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de *adsorvato* e a superfície sólida no qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* (RUTHVEN, 1984).

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

Segundo MacKay (1996), o mecanismo de adsorção de um adsorvato em sólidos porosos pode ser descrito como:

1. Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
2. Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
3. Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

É possível diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (Tabela 3). A primeira ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1984). Envolve fenômeno de condensação ou atração por força de Van der Waals, sendo este tipo de adsorção de caráter reversível (CIOLA, 1981). Na adsorção física nenhuma ligação é feita ou quebrada, sendo assim, a natureza do adsorvato permanece inalterada. O aumento da temperatura acarreta uma diminuição notável na quantidade adsorvida (COONEY, 1999).

Na adsorção química há a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, e envolve o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos, a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvente do adsorvato (RUTHVEN, 1984).

TABELA - 3: Principais diferenças entre adsorção física e química. FONTE: MOREIRA, 2008.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de <i>van der Waals</i>	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2-6 Kcal/mol	Calor de adsorção = 10-200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção.
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas

Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
--------------------------------	---

Segundo Atkins (1997) as velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem as adsorções químicas das físicas. A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

3.6.1 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção de soluto na solução em relação ao tempo.

Para determinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, vários modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. Assim, o coeficiente angular de cada equação cinética foi escolhido para interpretar o mecanismo de adsorção dos BTEX na fase sólida. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula foram testados neste estudo.

3.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de Langergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção para sistema sólido-líquido, sendo o mais utilizado para determinar a taxa de adsorção de um adsorvato em uma solução líquida, podendo ser representado pela Equação 01.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 01})$$

Integrando e aplicando as condições $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$, temos a Equação 02.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (\text{Eq. 02})$$

Sendo:

q_e : Quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg BTEX/ g adsorvente).

q_t : Quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg BTEX/ g adsorvente).

K_1 : Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (1/min)

A Equação 02, que se encontra na forma linearizada, é utilizada para determinar os parâmetros cinéticos q_e e K_1 . A formação de uma linha reta no gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t sugere a possível aplicação deste modelo cinético.

Na maioria dos casos, a equação de primeira ordem não se ajusta bem para toda faixa de tempo, e geralmente é aplicável para os minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2001 apud MOREIRA, 2008).

3.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de adsorção do adsorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001 apud MOREIRA, 2008). Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de adsorção que envolve um mecanismo químico, também denominado de quimiossorção (VASQUEZ, 2005 apud MOREIRA, 2008).

Obedecendo a um modelo de segunda ordem, a equação de cinética poderia ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 03})$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 02, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 04.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (\text{Eq. 04})$$

A Equação 04 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 05.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 05})$$

Sendo

q_e e q_t têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem

K_2 : Constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)

Se o processo corresponde a cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t *versus* t , da Equação 5, fornece uma relação linear, na qual q_e e K_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico (LIMA, 2009).

3.6.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (MCKAY, 1996). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada.

$$q_t = K_f \cdot t^{0,5} \quad (\text{Eq. 06})$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida quando o gráfico de q_t *versus* $t^{0,5}$ é linear e passa pela origem. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção (MCKAY, 1996).

Primeira etapa, a adsorção é instantânea ou adsorção na superfície externa;

Segunda etapa, a adsorção é gradual e a difusão dentro da partícula é a etapa limitante;

Terceira etapa é o estagio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido as concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução.

A Equação 06 considera um transporte difusivo, onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (K_f) em $\text{g/mg min}^{0.5}$.

Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 .

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do adsorvato no adsorvente e, a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados com BTEX (PINO, 2005 apud MOREIRA, 2008).

3.6.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica. Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 2.

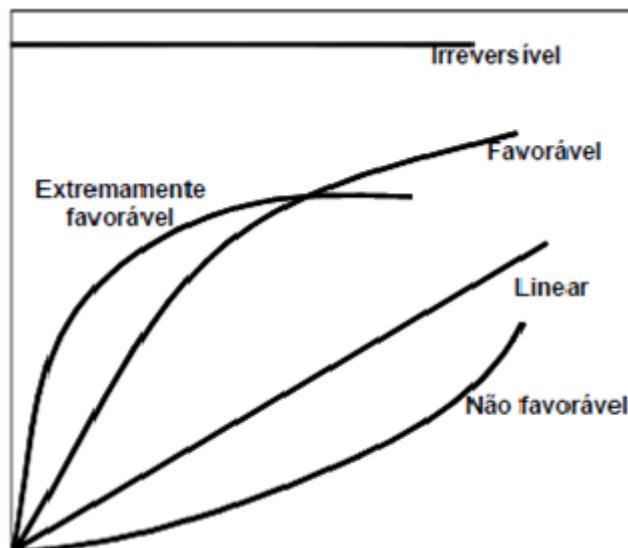


FIGURA – 2: Isothermas de adsorção. FONTE: LIMA, 2009.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isothermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

A informação daí retirada é importante na estimação da quantidade total de adsorvente necessária para certo processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorptivo (CAVALCANTE Jr, 1998; RUTHVEN, 1984).

A principal variável obtida da construção das isothermas corresponde à adsorção, simbolizada pela letra “Q”, a qual expressa a quantidade de BTEX adsorvido por massa unitária de zeólita. O cálculo de quantidade de BTEX adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema, no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução (COONEY, 1999):

$$Q = \frac{V \times (C_0 - C_{eq})}{M} \quad (\text{Eq. 07})$$

Sendo:

Q: Capacidade de adsorção (mg BTEX/ g adsorvente);

C_0 : Concentração inicial de BTEX no meio líquido (mg/g);

C_{eq} : Concentração de BTEX no meio líquido no equilíbrio (mg/g);

V: volume da solução do BTEX (L);

M: massa do adsorvente (g).

O método mais comum de determinação de parâmetros de isotermas é usando regressão linear através de variáveis transformadas, a qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do modelo (LIMA, 2009).

Por definição um modelo de regressão é não linear se pelo menos um de seus parâmetros aparece na forma não-linear. Um modelo de regressão não linear é considerado “intrinsecamente linear” se este pode ser reduzido a um modelo linear por meio de uma reparametrização apropriada. O inconveniente de uma transformação é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposições: Linearização de dados transformados implica em alteração de erros estruturais e podem violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados (FEBRIANTO et al, 2009).

Como alternativa, otimizações não lineares podem ser usadas para estimação de parâmetros (MAZUCHELI, 2002). Os algoritmos mais usados são baseados no método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquadt (MAZUCHELI, 2002). A determinação dos parâmetros das isotermas por regressão não-linear pode ser realizada por compiladores como, Fortran, C++, estes programas necessitam de conhecimento prévio de programação tornando-se difícil seu uso, por outro lado, alguns programas como, Origin e Excel, carregam em suas bibliotecas pacotes computacionais que possibilitam análises de regressão não linear, no Excel esta análise é realizada através da ferramenta Solver. No presente trabalho foi utilizado o Excel. O uso do programa Excel torna-se fácil devido ao manuseio de planilhas eletrônicas serem bastante difundido. Dentre algumas desvantagens deste método, podemos citar que para um grande número de parâmetros o Solver pode demorar a realizar os cálculos, a sensibilidade do método depende do valor inicial adotado, valores inapropriados podem levar o processo de iteração para um caminho errado (BROWN, 2001).

O procedimento de otimização requer que seja definida uma função erro para evolução do modelo.

A Soma do quadrado dos erros (ERRSQ) é a função erro mais utilizada na literatura (Eq. 08). ERRSQ fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (GUNAY, 2007).

$$\sum_{i=1}^p (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad (\text{Eq. 08})$$

3.6.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido inicialmente por Langmuir para representar o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido (LANGMUIR, 1916), este modelo assume que:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

Este modelo foi originalmente baseado na cinética, é termodinamicamente consistente e se reduz a lei de Henry a baixas pressões.

A equação geral que representa a isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{Eq. 09})$$

Onde,

q_e quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} capacidade máxima de adsorção (mg/g);

C_e concentração no equilíbrio (mg/L) e

K_L constante de equilíbrio (L/mg).

A Equação 09 é frequentemente rearranjada para a forma linear, para se determinar os valores de K_L e q_{max} graficamente na forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L} \quad (\text{Eq. 10})$$

A representação gráfica de C_e/q_e versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{max}$ e a intersecção com o eixo C_e/q_e é igual a $(1/ q_{max}K_L)$.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de R_L , o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{max} e K_L da Equação 10 (MOREIRA, 2008). O valor de R_L é obtido através da Equação 11. A Tabela 4 mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{Eq. 11})$$

TABELA – 4: Valores limites de R_L para o comportamento do processo de adsorção.

R_L	Processo de adsorção
>1	Não favorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$=0$	Irreversível

3.6.2.2 Equilíbrio multicomponente (Modelo estendido de Langmuir)

Considerando que qualquer adsorvente sólido tem uma determinada área de superfície, a presença de outros solutos invariavelmente leva a competição por sítios de adsorção disponíveis. Porém, alguns sítios de adsorção são específicos para alguns solutos e nem todas as moléculas competem pelos mesmos sítios (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

Então, uma tentativa para correlacionar o efeito competitivo das moléculas na adsorção foi realizado com uma solução multicomponente, usando a equação estendida de Langmuir (Equação 12).

$$q_i = \frac{Q_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (\text{Eq. 12})$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$, onde i e j representam os compostos.

q_i : Capacidade de adsorção em mono-sistema (mg do Composto/ g adsorvente);

K : constante de Langmuir

C_i : concentração final do soluto no equilíbrio (mg/L)

3.6.2.3 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros modelos a equacionar a relação entre a quantidade do material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava no eixo da concentração (BRANDÃO, 2006).

Pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Sendo

q_e quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

C_e concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

$1/n$ Constante de Freundlich;

K_f constante de adsorção de Freundlich (L/mg).

Os valores de $1/n$ e K_f representam a intensidade da adsorção e capacidade de adsorção do adsorvente. A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de 0, mais heterogênea é a superfície. O valor de n deve ser sempre maior do que 1 e quando se encontrar no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável (ORTIZ et. al., 2003).

3.6.2.4 Isoterma de Temkin

Temkin e Pyzhev consideraram efeitos de algumas interações indiretas adsorvato/adsorvato nas isotermas de adsorção, sugere que por causa destas interações o calor de adsorção de todas as moléculas decai linearmente com a cobertura. A isoterma de Temkin pode ser representada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e) \quad (\text{Eq. 14})$$

A equação pode ser expressa na sua forma linear:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde:

A constante de Temkin (g.L^{-1});

b constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção (kJ.mol^{-1});

R constante dos gases ($0,0083 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T temperatura absoluta (K)

Os dados de adsorção podem ser analisados plotando-se q_e versus $\ln C_e$ para determinar as constantes A e b.

3.6.2.5 Isoterma de Redlich-Peterson

A equação de Redlich-Peterson é uma equação empírica de três parâmetros que pode ser utilizada para representar equilíbrio de adsorção em uma larga faixa de concentração. A equação de Redlich-Peterson pode ser representada por:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde

K_{RP}, β são os parâmetros de Redlich-Peterson.

Quando $\beta=1$ a equação se reduz a Langmuir, e quando $\beta=0$ se reduz a lei de Henry (Redlich and Peterson, 1959). Esta equação se reduz a uma forma de Freundlich para altas concentrações.

3.6.2.6 Isoterma de BET

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van Der Waals e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sob a superfície do adsorvente. A equação de BET pode ser representada por:

$$q_e = \frac{BC_e Q_{BET}}{(c_s - c_e) \left[1 + (B-1) \left(\frac{c_e}{c_s} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde

C_s é a concentração de saturação de um adsorbato (mol.L^{-1});

B é uma constante relacionada à energia de interação com a superfície;

Q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamada (mol.g^{-1}).

Através do formato da isoterma de BET é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material (Teixeira et. al, 2001). As isotermas são obtidas por adsorção não específica com nitrogênio, onde o objetivo é expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja a relação entre pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura utilizada. As isotermas de BET podem assumir os formatos conforme Figura 3.

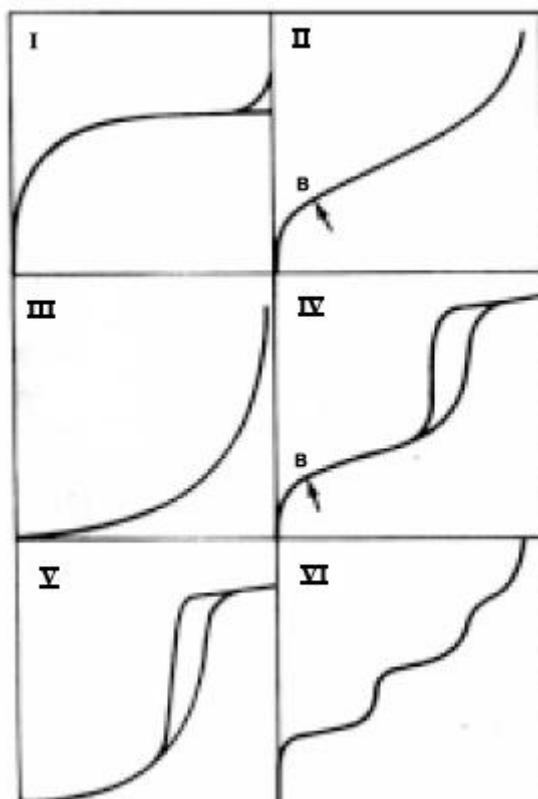


FIGURA – 3: Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI. FONTE: TEIXEIRA et al, 2001.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos não são de interesse para análise de estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através de adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

No preparo das zeólitas funcionalizadas foi utilizado o surfactante brometo de Hexadeciltrimetilamônio (Sigma-Aldrich), zeólita NaY (Figura 4) fornecida pela Policlay Nanotech Ind. e Com. Ltda. e água deionizada.

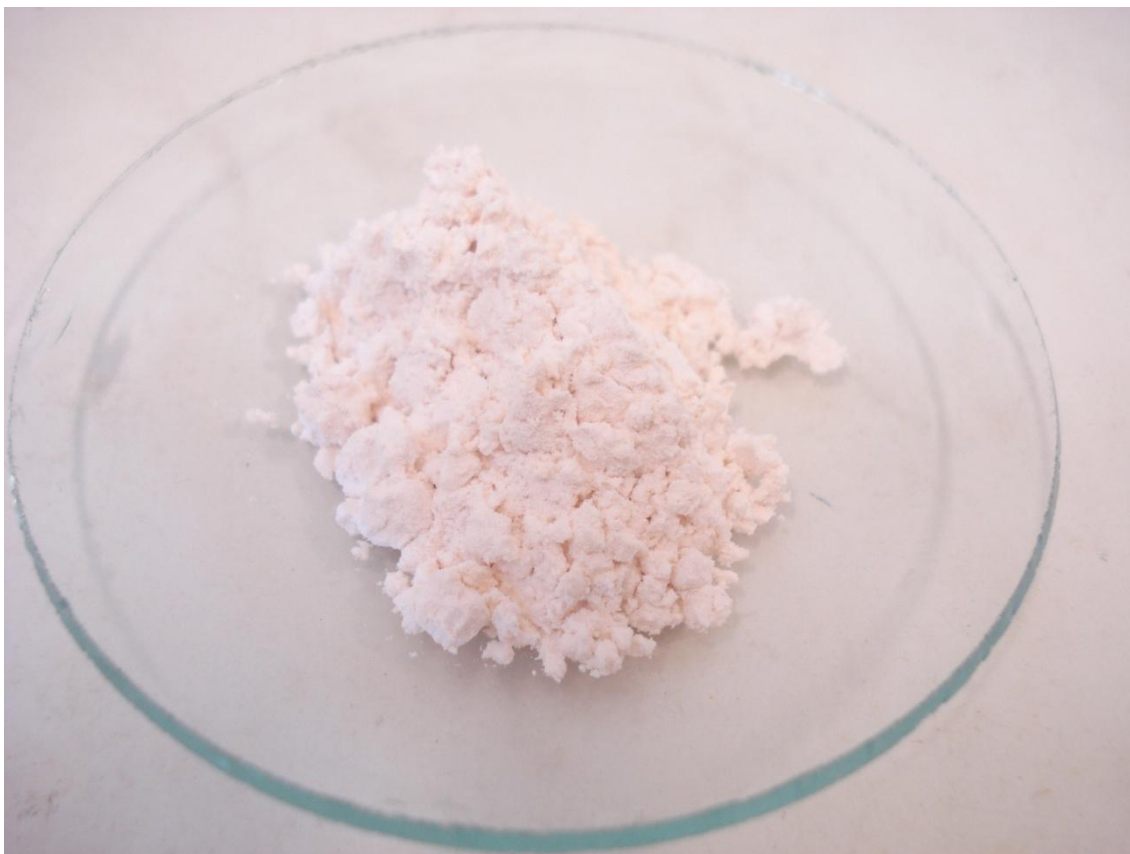


FIGURA – 4: Zeólita utilizada como adsorvente no estudo.

Nos experimentos de adsorção foram utilizados padrões analíticos dos BTEX (Sigma-Aldrich), metanol grau HPLC e água destilada.

As soluções utilizadas na construção das curvas analíticas de calibração e nos teste de adsorção foram preparadas imediatamente antes do uso, a partir de diluições da solução padrão.

4.2 Caracterização do Material

4.2.1 Fluorescência de Raio-X

Com o objetivo de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente foi realizada a análise de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda. A técnica consiste em incidir um feixe de raios-X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas do átomo), que são características para cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um cristal analisador (de acordo com a Lei de Bragg) e captadas por um detector (CIENFUEGOS E VAITSMAN, 2000).

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (modelo ZMS Mini II, Rigaku) pelo Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2 Difração de Raios X

A verificação das fases cristalográficas foi realizada mediante medidas de difração de raios-X, usando o método do pó, realizadas em um difratômetro de pó de raios-X usando um Difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku (Japão) constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2kW.

4.2.3 Espectro de fotometria no Infravermelho

A fim de identificar os principais grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes foram realizadas análises de infravermelho. Esta técnica consiste de uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem as bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, na região 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr com concentração de 2% da amostra (previamente seca em pistola à vácuo).

4.2.4 MEV

As informações sobre a morfologia das zeólitas como: textura, tamanho e forma das partículas antes e depois das etapas de modificação foram obtidas pelo departamento de física da Universidade Federal do Ceará por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando-se equipamento SERIES, modelo Philips XL30, com uma tensão de 20 KV e aumentos de 100 e 1000 vezes.

4.2.5 Isotermas de adsorção-dessorção de N_2

Através das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 determinou-se as características texturais das zeólitas antes e depois da modificação. Sendo a distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH (ZHANG et al, 2008), descrito por Barrett, Joyner e Halenda (1951) e área superficial específica determinada pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER et al, 1938).

A verificação da área superficial e do diâmetro de poros da zeólita antes e após a modificação foi obtida a partir de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K (-196 °C). As análises foram realizadas pelo Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará em um analisador por adsorção gasosa do modelo *Surface area and porosity analyzer* (Micromeritics ASAP 2020).

4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudos de termogravimetria foram realizados a fim de obter informações das condições ideais de temperatura a qual a zeólita modificada com o surfactante suporta sem modificações estruturais, a fim de realizar os testes de reutilização do adsorvente.

A curva termogravimétrica foi obtida aquecendo a amostra em porta-amostra de platina, na faixa de temperatura de 0-1000 °C, em atmosfera de ar. A análise foi realizada no departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará com auxílio de uma temobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu, utilizando massa de aproximadamente 10 mg da amostra.

4.2.7 Potencial Zeta

O potencial zeta é um reflexo do potencial da superfície do adsorvente, mudando a medida que aumenta os níveis de surfactante na superfície da zeólita, refletindo a transição entre monocamada e bicamada na ZMS. A superfície perde progressivamente a sua carga negativa com o aumento da carga de HDTMA, tornando-as mais hidrofóbicas.

As medidas de potencial Zeta foram realizadas no departamento de química orgânica e inorgânica da Universidade Federal do Ceará, utilizando-se o equipamento Nano Zetasizer da malvern modelo ZEN 3500 e realizadas em alíquotas de suspensão das zeólitas modificadas (ZMS-50, ZMS-100 e ZMS-200) e da zeólita sem modificação obtida pela adição 0,1g do adsorvente a 10 mL (1% em massa) à 25°C.

4.2.8 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A zeólita foi submetida a um processo de troca catiônica, com o íon amônio, pelo método convencional, conforme descrito por LOIOLA (2006). Para 10 mL de solução de acetato de amônio 1M foram utilizados 0,1 g da zeólita na forma sódica, os quais ficaram sob agitação por 24 horas. O sistema permaneceu em repouso por 16 horas, centrifugado, e o sobrenadante foi armazenado para análises posteriores. Este

procedimento foi repetido cinco vezes para assegurar uma troca catiônica total . A zeólita na forma amoniacal foi filtrada, lavada e seca. A quantificação da amônia retida pela zeólita mediante o processo de troca iônica foi realizada através do método de Kjeldahl, que consiste na volatilização da amônia presente em uma amostra da zeólita que será capturada em ácido bórico 2% (Eq.15) e subsequente titulação com solução de ácido clorídrico 0,01N com e verde de bromocresol como indicador (Eq. 16).



Os valores de NH_4^+ quantificados na solução representam os teores dos íons retidos na estrutura da zeólita. Os teores expressos na unidade miligrama por litro (mg/L) foram convertidos em milimol por grama (mmol/g) para expressarem o valor da capacidade de troca catiônica. A concentração de amônio encontrada foi usada para o cálculo de capacidade de troca catiônica total da zeólita (CTC total). O valor do volume titulado foi usado na Equação 17 para o calculo da CTC.

$$\text{CTC} = \frac{V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}}{M} \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde:

M_{HCl} é a molaridade do ácido clorídrico (mmol/L);

V_{HCl} é o volume de ácido clorídrico titulado (L);

M é a massa de zeólita (g).

4.3 Determinação do BTEX por cromatografia gasosa acoplada por espectrômetro de massas.

A quantificação dos BTEX foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrômetro de massas GCMS-QP2010 PLUS (Shimadzu, Japão) (Figura 5). O gás de arraste hélio foi utilizado com fluxo de 1 mL/min e pressão de 53,5 KPa. O volume de injeção foi de 1 μL , no modo splitless. Foi utilizada coluna DB-5

com 30m de comprimento, 0,25 mm d.i. e espessura do filme da fase estacionária de 0,25 μm . A rampa de aquecimento utilizada na análise cromatográfica é representada na Tabela 5.



FIGURA – 5: Cromatógrafo em fase gasosa acoplado por Espectrômetro de massas utilizado para a determinação dos BTEX.

TABELA – 5: Rampa de aquecimento utilizada na análise cromatográfica.

Razão ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperatura Final ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)
-	40	1
5	70	0
20	200	0

4.4 Adsorção em batelada

4.4.1 Efeito da cobertura do surfactante

Para o processo de modificação da zeólita, foram realizados três testes de adsorção com surfactante, a fim de avaliar o efeito da cobertura do surfactante adicionado à superfície da zeólita.

Pesou-se 300 mg do material que foi adicionado a 50 mL de solução de surfactante correspondente a 50% da CTC da zeólita (ZMS-50), 100% da CTC (ZMS-100) e 200% da CTC (ZMS-200) e mantido sob agitação de 300 rpm durante 24 horas.

O excesso do surfactante foi eliminado por centrifugação e lavagens com água deionizada.

As três zeólitas modificadas com surfactantes (ZMS-50; ZMS-100 e ZMS-200) e o controle (zeólita sem adição de surfactante) foram submetidos a teste de adsorção.

Os experimentos de adsorção dos BTEX foram realizados em frascos de vidro (50 mL), em mesa agitadora (Marconi, Brasil) operando a 300 rpm e temperatura de 28 ± 1 °C durante 24 horas. Em cada frasco foi adicionado 300 mg do adsorvente e 10 mL de solução mista dos seis analitos, em concentração de 10 mgL^{-1} . Alíquotas de 1 μL do sobrenadante foram coletadas e imediatamente analisadas por GC-MS. Os testes foram realizados em duplicatas.

4.4.2 Cinética de adsorção

Frascos fechados de 50 mL contendo 300 mg do adsorvente modificado foi colocado em contato com 10 mL da solução multi (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) de concentração de 10 mg.L^{-1} de cada composto, em pH natural sob agitação de 300 rpm. Durante a agitação, 1 μL do sobrenadante foram coletadas nos intervalos de tempo de 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1140 e 2880 min. Logo depois de coletadas, as amostras foram imediatamente analisadas em CG-MS. Os experimentos foram realizados em duplicatas. Os dados experimentais obtidos neste ensaio cinético foram aplicados de acordo com a seção 3.6.1 deste trabalho.

4.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionadas a concentração do soluto na fase sólida Q (mg.g^{-1}) em função da concentração do soluto na fase líquida C_e (mg.L^{-1}) foram descritas utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson de acordo com as equações mostradas na seção 3.6.2 deste trabalho.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 300 mg de adsorvente em frascos de vidro de 50 ml contendo de 10 mL da solução multicomponente (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e monocomponente na concentração de 10 mg.L^{-1} , em pH natural sob agitação de 300 rpm numa faixa de concentração de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 30 e 60 mg.L^{-1} . Os frascos foram mantidos sob agitação durante 11 horas até atingirem o equilíbrio sob temperatura ambiente (28 ± 2 °C) e em seguida analisadas. Os testes foram realizados em duplicatas.

4.5 Regeneração do adsorvente

Foi realizado estudo de regeneração do material a fim de verificar a eficiência do mesmo ao passar por ciclos de adsorção.

A ZMS-100 pré-concentrada com BTEX foi levada a estufa e mantida sob temperatura de 100 °C durante 6 horas, a fim de volatilizar os BTEX. Essa temperatura foi escolhida com base nos dados da análise termogravimétrica, a qual mostrou que a partir dessa temperatura o material já sofre degradação.

Foram estudados 5 ciclos de adsorção em batelada e para cada ciclo, foram utilizados 10 mL de solução aquosa dos BTEX (multicomponente) em concentração de 10 mg.L^{-1} , utilizando 300 mg do material, em mesa agitadora durante 24 horas a 300 rpm. Por meio da determinação das concentrações dos compostos no final do tempo, determinou-se a percentagem de remoção para cada ciclo. Os testes foram realizados em duplicatas.

4.6 Disposição dos resíduos gerados em laboratório

Os resíduos gerados em laboratório foram coletados e armazenados em frascos de vidro escuros, afim de futuramente encaminhar o mesmo para devido tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material

5.1.1 Fluorescência de Raios-X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada com o propósito de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente. Foram analisadas a zeólita e a ZMS-100. De acordo com os dados de percentagem em massa da zeólita e ZMS-100, foram obtidos as relações de Si/Al das mesmas, as quais foram 2,04 e 2,20, respectivamente. Essa faixa de valor é típica de zeólitas do tipo Y, as quais possuem relação Si/Al acima de 2 (CHANDRASEKHAR & PRAMADA, 2004).

Foi possível observar, como esperado, aumento na perda de sódio na ZMS-100 em relação à zeólita, devido à troca catiônica do sódio pelo surfactante.

A Tabela 6 apresenta os elementos identificados e suas percentagens em massa na zeólita e ZMS-100.

TABELA – 6: Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados da zeólita.

Elementos	Zeólita	ZMS-100
Si	55,37	59,83
Al	27,09	27,14
Na	14,20	9,01
K	2,94	3,37
Fe	0,12	0,33
Cl	0,28	0,32

5.1.2 Difração de Raio- X

A Figura 6 apresenta o espectro de absorção de raios-X dos materiais estudados. Observam-se picos bem definidos e finos indicando que as zeólitas obtidas caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza (RIGO et al, 2009).

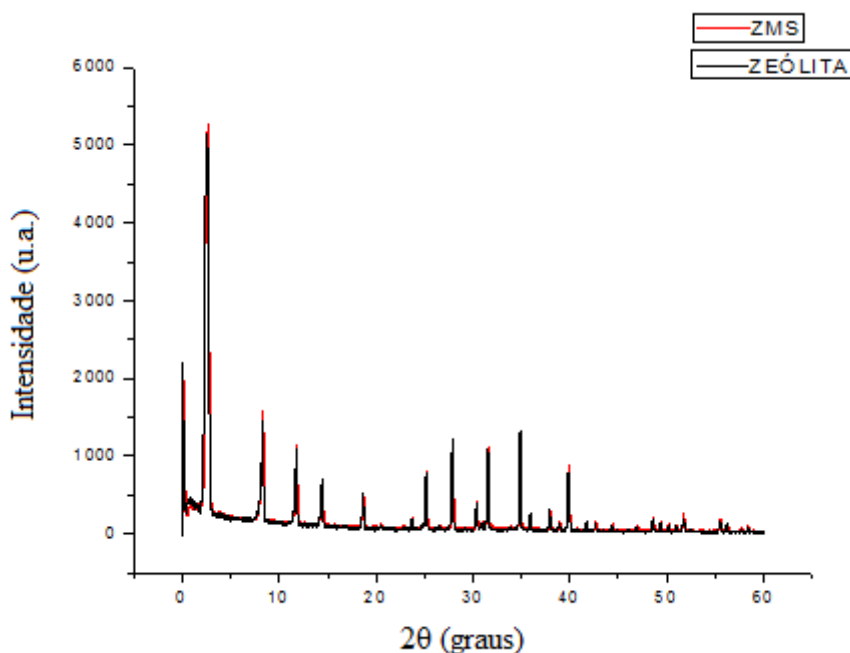


FIGURA – 6: Difratograma de raios-x da zeólita e ZMS-100.

Neste gráfico, é possível observar um pico em $2\theta = 8,73$. A localização deste pico é muito próxima à do pico (001) da haloisita, um argilomineral que também pertence a um grupo do caulim, entretanto não se refere a ele. Isto é facilmente explicado mediante consulta à Fig. 6 (ADONAY, 2006).

5.1.3 Espectrofotometria no Infravermelho

Com objetivo de identificar os grupos funcionais constituintes da zeólita antes e após a modificação com surfactante obtiveram-se os espectros de absorção dos

materiais na região do infravermelho. O adsorvente é um aluminossilicato, constituído de silício e alumínio na proporção de 2,04, conforme visto na seção 5.1.2 (Figura 7).

Verificam-se vários grupos funcionais característicos entre as regiões de 500-4000 cm^{-1} . Para zeólita sintética, a maior banda de aluminossilicato aparece na faixa de 500-1300 cm^{-1} . Essas bandas estão associadas com Si-O-Si e Si-O-Al. Como estas vibrações estão dentro da estrutura cristalina, o surfactante adsorvido não altera as bandas de ligações Si-O e Al-O (TAFFAREL & RUBIO, 2010).

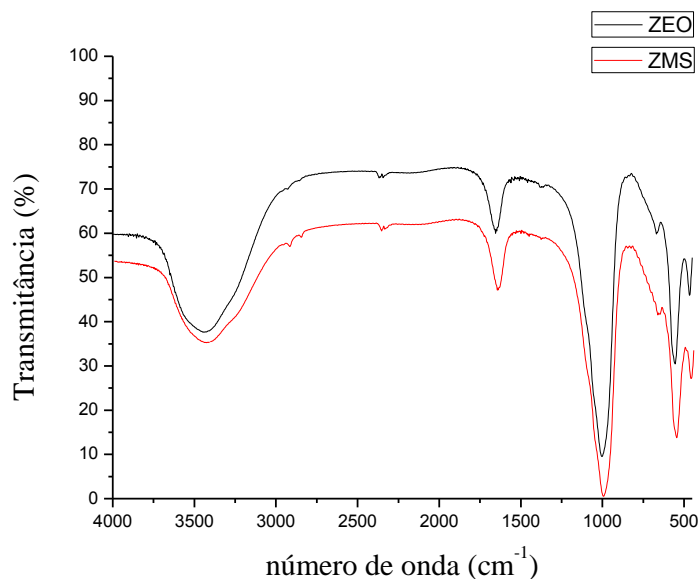


FIGURA – 7: Espectros no infravermelho da zeólita e da ZMS-100.

5.1.4 MEV

A morfologia e a superfície das partículas da zeólita natural e ZMS foram avaliadas usando MEV. A Figura 8 mostra as micrografias da zeólita sintética bruta (A) e da ZMS modificada com 100% da CTC (B). Uma análise macroscópica revela alguns detalhes da morfologia da superfície e agregação das partículas. A imagem mostra também, que tanto o material zeolítico sintético quanto a ZMS-100 ocorrem predominantemente na forma de cristais.

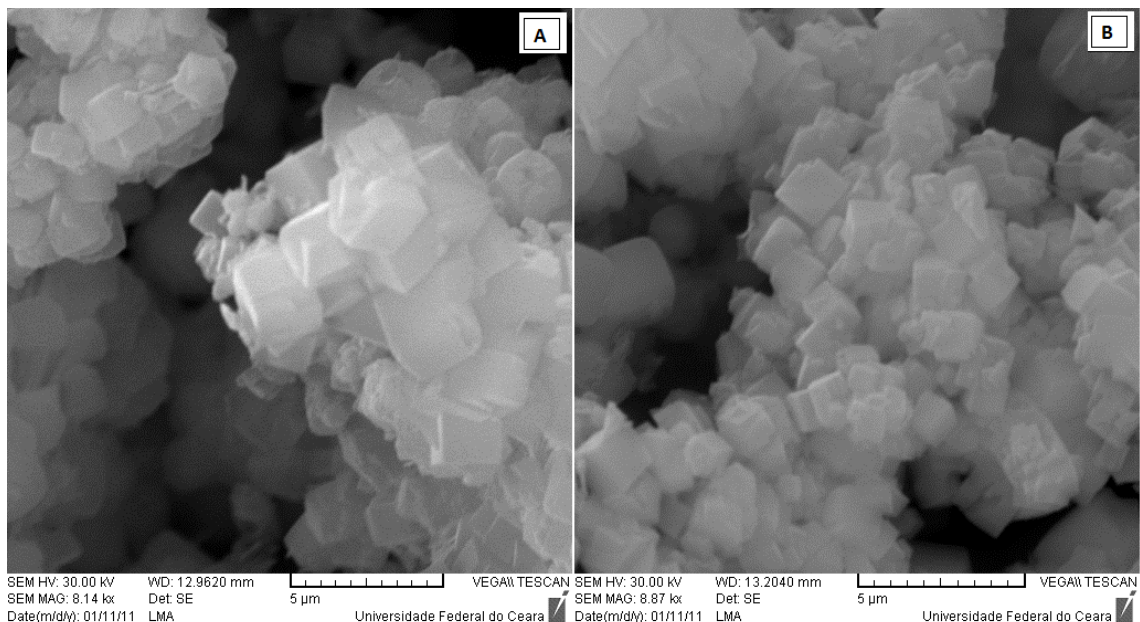


FIGURA – 8: Micrografias da zeólita sintética bruta (A) e da ZMS modificada com 100% da CTC (B).

5.1.5 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ tanto para zeólita sintética (Figura 9) quanto para ZMS-100 seguem isoterma BET tipo I (Figura 10), indicando que o material é uniformemente microporoso com diâmetro de 7,4 Å, para as duas amostras, calculado pelo método BJH e área superficial BET de 650,3 m²/g e 652,3 m²/g para zeólita sintética e ZMS-100, respectivamente.

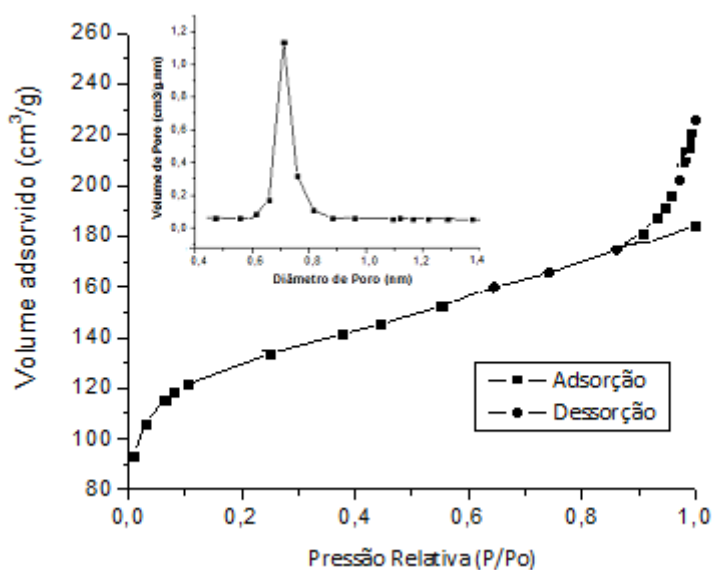


FIGURA – 9: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita.

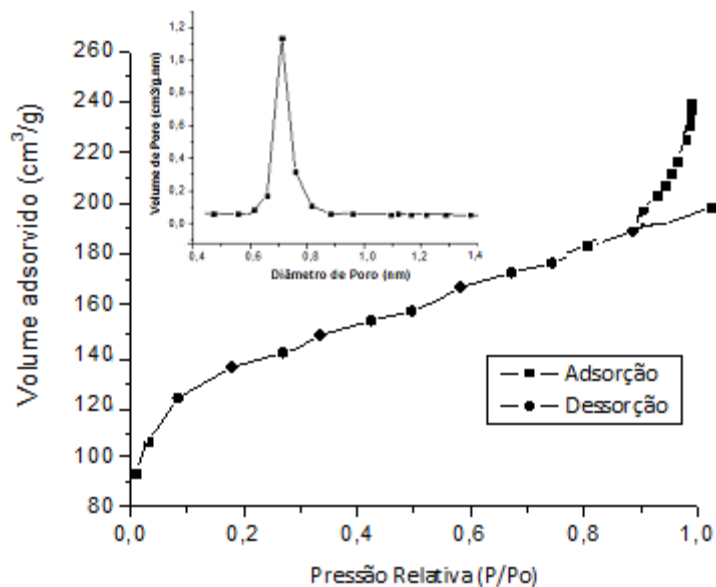


FIGURA – 10: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da ZMS-100.

5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir da análise termogravimétrica é possível notar modificações estruturais na ZMS-100 principalmente a partir da temperatura de 100 °C, sendo que antes desta temperatura a perda de massa foi em torno de 6,7 % a qual foi atribuída a presença da água na estrutura da zeólita (Figura 11). Com base nos dados foi utilizada temperatura de 100 °C para teste de recuperação do material, o qual é tratado na seção 5.6 deste trabalho.

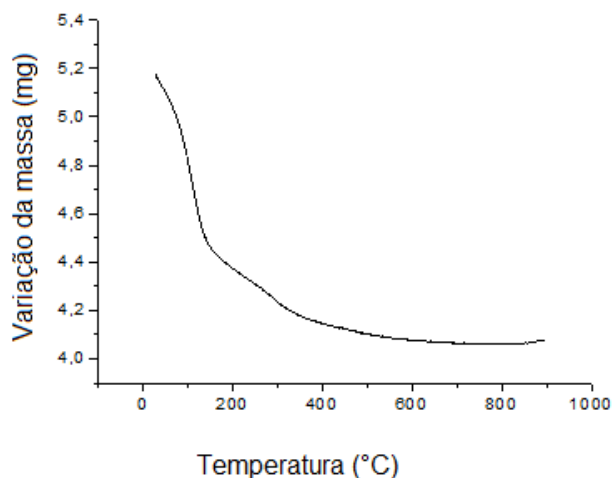


FIGURA – 11: Curva de TGA para ZMS-100.

5.1.6 Potencial Zeta

Os resultados do potencial zeta da zeólita (0% da CTC) e das ZMS (50, 100 e 200% da CTC) são apresentados na Figura 13. A zeólita apresenta carga negativa em sua superfície. A modificação superficial da zeólita com surfactante em diferentes concentrações resultou na mudança do potencial zeta das partículas de negativo para positivo o que reflete a transição entre monocamada e dupla camada sobre a ZMS (LI & BOWMAN, 1998).

As zeólitas modificadas com surfactante com concentrações abaixo da CTC apresentam carga negativa, provavelmente devido à formação de uma sub-monocamada em relação ao número de sítios ativos trocáveis na superfície externa da zeólita (Figura 12).

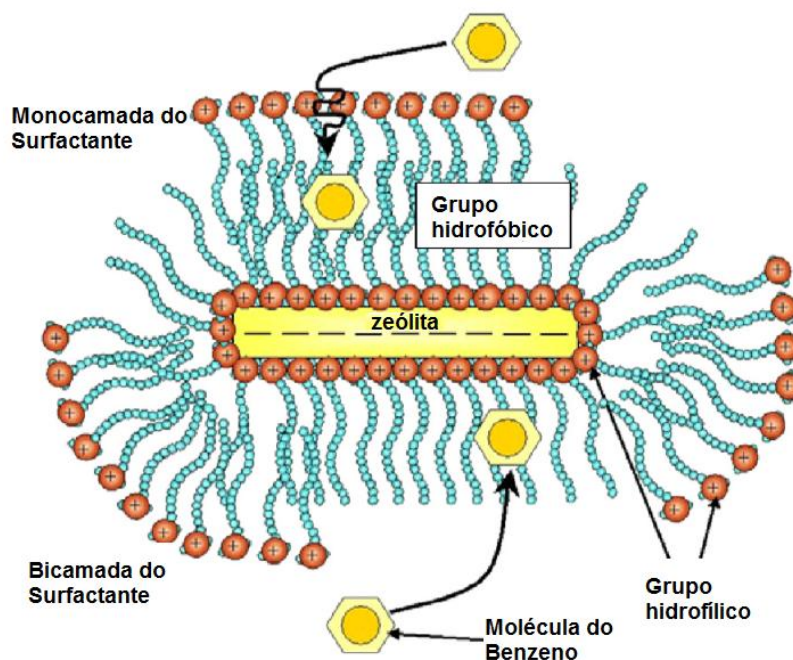


FIGURA – 12: Modelo conceitual da partição do benzeno nos grupos apolares do surfactante. FONTE: SIMPSON & BOWMAN, 2009.

A superfície da zeólita diminui, progressivamente, sua carga negativa com o aumento da carga de surfactante, tornando-se mais hidrofóbica à medida que se aproxima do ponto isoelétrico (Potencial zeta = 0).

Na modificação com 100% da CTC os cátions da superfície da zeólita foram substituídos pelas moléculas catiônicas do surfactante, deixando-a sem carga e mais hidrofóbica. O ponto isoelétrico no qual a concentração de surfactante adsorvida corresponde a CTC da zeólita ($2,9 \text{ mmol g}^{-1}$), que corresponde a uma completa formação da monocamada superficial de surfactante e é um bom indicador para uma superfície exibindo uma hidrofobicidade máxima (LI & BOWMAN, 1998).

Para valores acima do ponto isoelétrico, uma segunda camada ou uma incompleta segunda camada de moléculas de surfactante inverte a carga superficial e a superfície torna-se novamente hidrofílica (HAGGERTY E BOWMAN, 1994; LI & BOWMAN, 2001). Este comportamento também foi observado no presente trabalho (Figura 13).

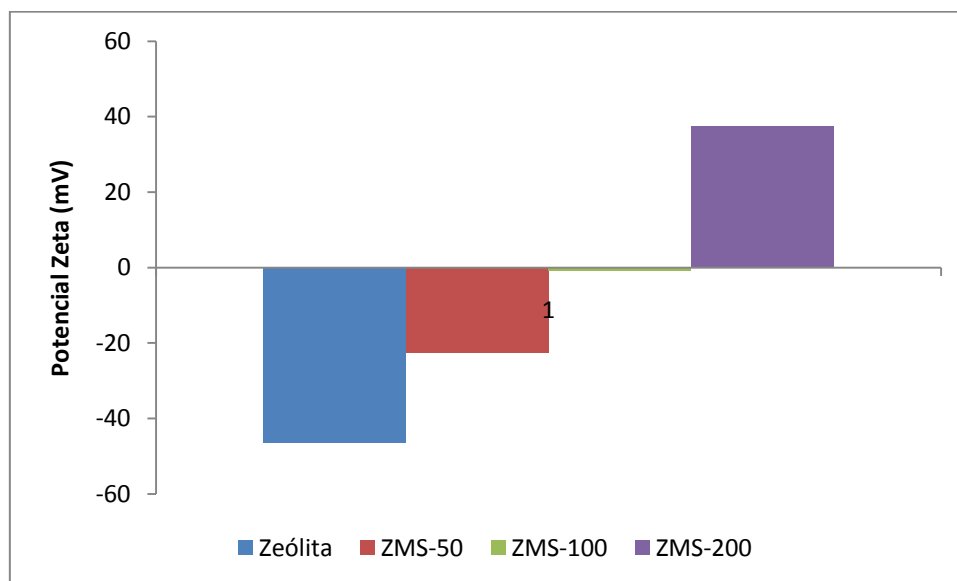


FIGURA – 13: Potencial zeta da zeólita e ZMS.

Antes da análise do potencial zeta, foi verificado o pH das soluções contendo as amostras e verificou-se os valores de 7,25; 7,52; 7,68; 8,05 para zeólita, ZMS-50, ZMS-100 e ZMS-200, respectivamente.

Esses valores são atribuídos aos sítios básicos das zeólitas associados aos ânions oxigênio pertencentes à rede, logo por serem intrínsecos (ou estruturais), o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. A força desses sítios depende, dentre outros fatores, da acidez do cátion neutralizando a carga do oxigênio (MARTINS E CARDOSO, 2006).

Barthomeuf realizou medidas de comparação de acidez e basicidade, verificando que zeólitas do tipo faujasita (FAU) apresentam sítios ácido-básicos conjugados, sendo que a força de um aumenta com a diminuição de força do outro (MARTINS E CARDOSO, 2006; SIVAGURU et al, 2003). Portanto quanto menor a acidez do cátion, maior a basicidade do ânion oxigênio. A acidez do cátion, por sua vez diminui quando seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menor eletronegatividade). Para metais alcalinos presentes na zeólita, a basicidade do oxigênio da rede aumenta na seguinte ordem $Li > Na > K > Rb > Cs$ (MARTINS E CARDOSO, 2006).

Araújo et al, (2008) estudou a adsorção de HPAs em zeólitas mesoporosas com elevado teor de alumínio e relatou que o aumento no teor de alumínio na zeólita aumenta a acidez na superfície da mesma.

Su et al, 2010 realizaram estudo da variação do pH durante a adsorção dos BTEX em nanotubos de carbono oxidados com NaOCl e observaram que não houve alteração significativa na capacidade de adsorção em relação ao pH.

Neste trabalho, a zeólita apresentou-se inicialmente na forma sódica, tendo os valores de pH revelado que os materiais encontravam-se próximos a neutralidade tendendo à basicidade tanto para a zeólita-Na como para as zeólitas já modificadas com o surfactante.

5.2 Efeito da cobertura do surfactante na zeólita

As zeólitas possuem cargas negativas em suas superfícies, tornando-as assim inadequadas para adsorção de compostos orgânicos apolares, como os BTEX, porém sua carga superficial pode ser alterada por tensoativos catiônicos a fim de melhorar a retenção desses contaminantes (LI et al., 1998).

O surfactante catiônico Brometo de hexadeciltrimetilamônio (Figura 14), um dos grupos dos compostos quarternário de amônio, é comumente utilizado para modificações de superfícies.

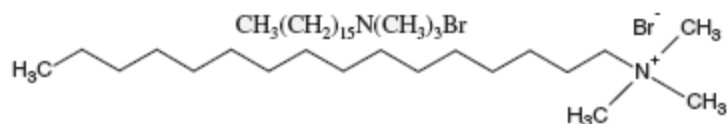


FIGURA – 14: Estrutura do surfactante utilizado no estudo.

As trocas acontecem entre o surfactante e os cátions trocáveis da zeólita, no caso Na^+ . Como as moléculas do surfactante são grandes demais para penetrar nos poros da zeólita, logo é provável que o processo de adsorção entre a zeólita e o surfactante seja quimissorção (LI et al., 1998).

No presente estudo a capacidade de troca catiônica da zeólita estudada foi calculada pela Equação 17, onde se obteve o valor $2,9 \text{ mmol.g}^{-1}$ de CTC. A partir deste dado foram realizados testes de adsorção com a zeólita modificada com surfactante nas concentrações de 50%, 100% e 200% da CTC a fim de estudar o efeito da concentração do surfactante na remoção de BTEX.

Dentre as três zeólitas funcionalizadas, a ZMS-100 se mostrou mais eficiente na remoção dos BTEX (Figura 15). A eficiência de remoção dos BTEX do meio aquoso foi próxima a 100% para benzeno, 95% para tolueno, 80% para etilbenzeno, 75% para o-xileno e para 80% m, p – xileno. Os compostos p-xileno e m-xileno não se separam, apresentando-se coeluídos (Ranck et al, 2005).

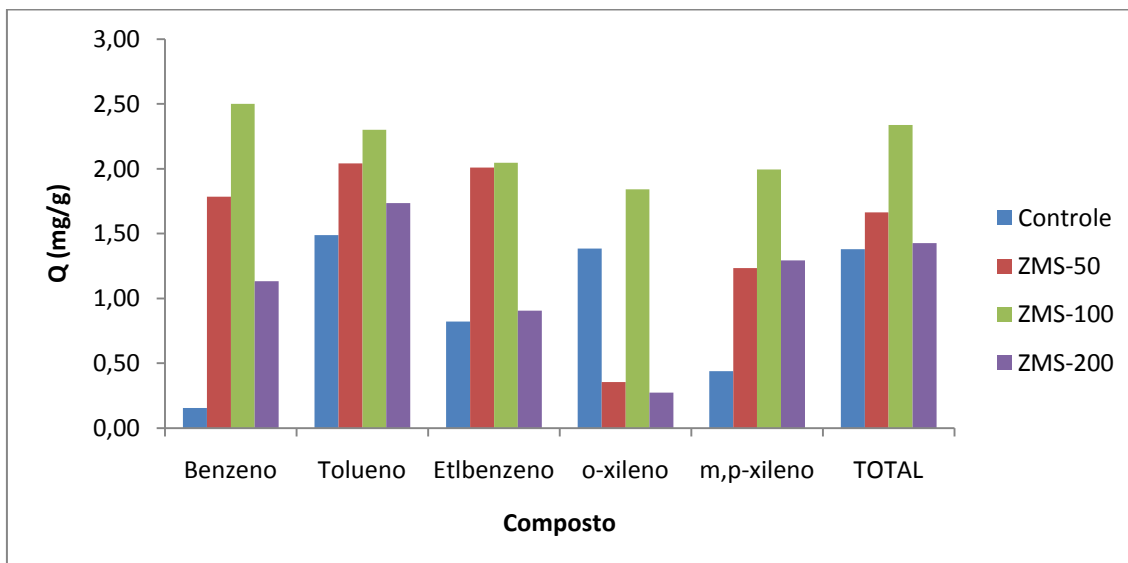


FIGURA – 15: Eficiência de remoção dos BTEX nas três zeólitas funcionalizadas. Condições: C_0 : 10 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg , volume utilizado: 10 mL , Temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando os compostos na mistura, podemos perceber que a ordem decrescente de eficiência de remoção de BTEX nos materiais testado foi ZMS-100> ZMS-50> ZMS-200> controle (Figura 15). Podemos concluir que a concentração de 50% da CTC adicionada a zeólita não foi suficiente para neutralizar toda a superfície da zeólita, logo a mesma tinha grupos hidrofílicos predominantes em sua estrutura. Já para concentração de 200% da CTC na zeólita, a remoção de BTEX também é ineficiente, provavelmente devido a formação de dupla camada de surfactante na superfície da zeólita, predominando assim os grupos hidrofílicos. Para a zeólita com 100% da CTC, houve remoção de mais de 95% dos BTEX, provavelmente devido a formação de monocamada de surfactante na superfície da zeólita, facilitando assim a adsorção dos compostos na zeólita.

5.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado para verificar o tempo necessário até o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. A partir dos resultados obtidos no ensaio cinético para adsorção dos BTEX em solução pelo ZMS-100 foi verificado que o tempo de equilíbrio foi de 6 horas para todos os BTEX (Figura 16).

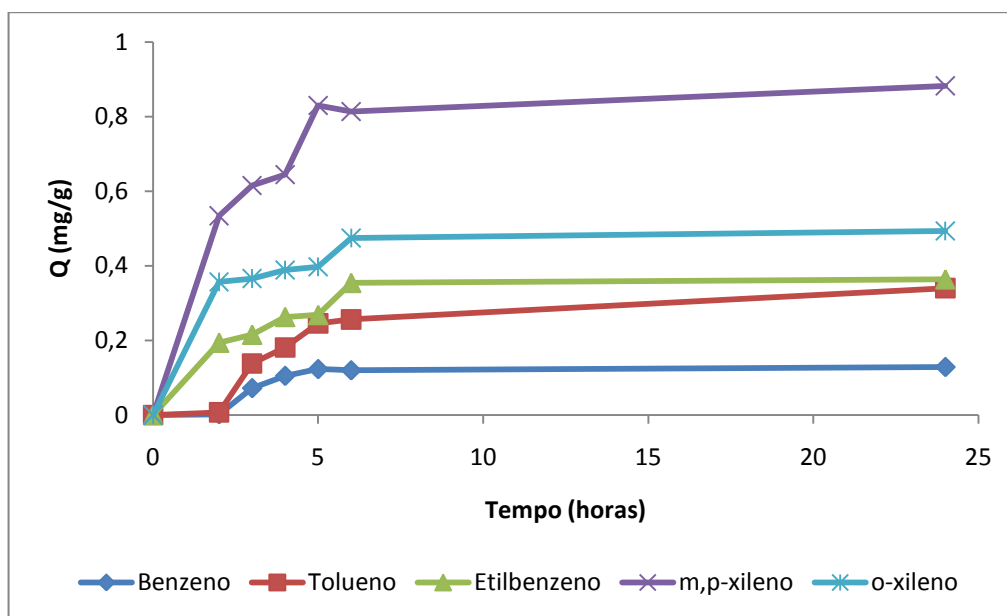


FIGURA – 16: Cinética de adsorção multicomponeente dos BTEX. Condições: C_0 : 10 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo Fernandes (2005), a cinética de adsorção é rápida inicialmente em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos. O volume de microporos em zeólitas é considerado grande, explicando assim a cinética de adsorção mais lenta.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados com objetivo de determinar o comportamento cinético do processo, bem como o mecanismo que controla a adsorção.

As constantes K_1 e K_2 mostradas respectivamente na Tabela 7 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das equações lineares das retas obtidas. Os resultados mostraram que os valores da capacidade de adsorção experimental (Q_e) apresentaram concordância com os valores da capacidade de adsorção teórica (Q_c) calculados para o modelo pseudo-segunda ordem. Fato corroborado pelos valores de R^2 e função do erro, que justificam a representação dos dados pelo modelo de segunda ordem, indicando assim que as interações químicas estão presentes nos mecanismos de adsorção dos BTEX na zeólita (Figuras 17 e 18).

Seifi et al, 2010 realizaram o estudo da cinética de adsorção dos BTEX usando Zeólita natural nanoparticulada modificada com surfactante e observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem também representa melhor os dados experimentais.

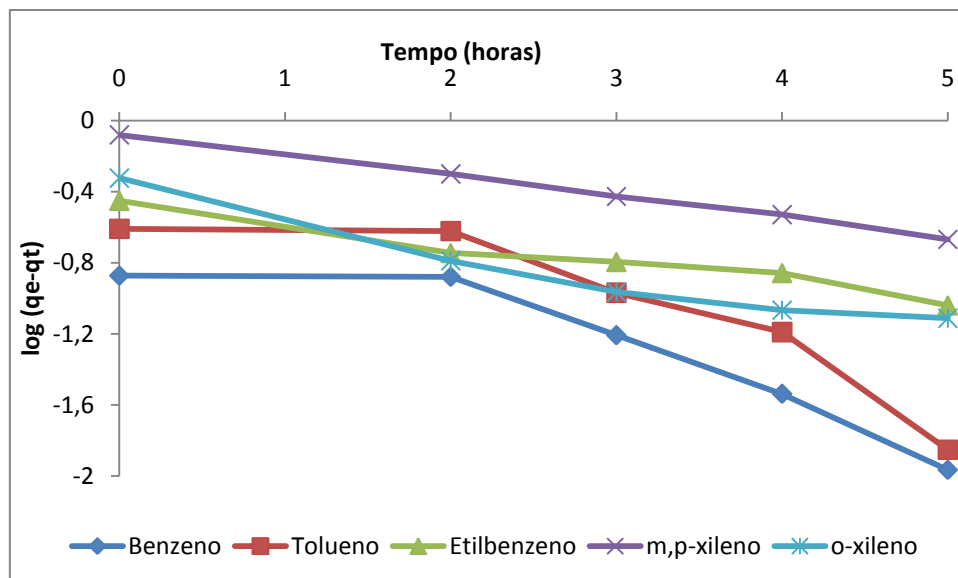


FIGURA – 17: Pseudo-primeira ordem. Condições: C_0 : 10 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

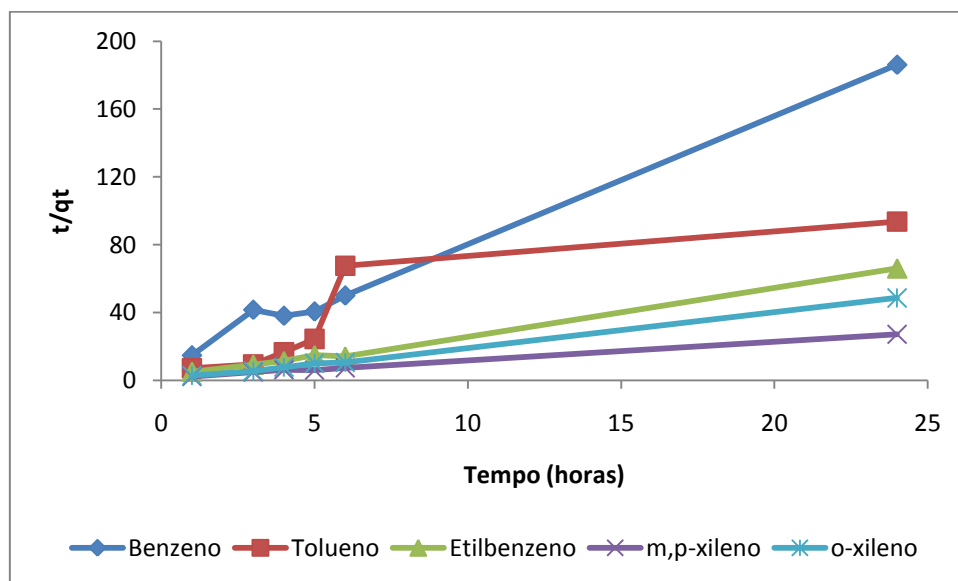


FIGURA – 18: Pseudo-segunda ordem. Condições: C_0 : 10 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

De acordo com o modelo de difusão intrapartícula, se a curva obtida é linear e passa pela origem, o mecanismo predominante da adsorção é a difusão, o qual é o mecanismo limitante. Neste trabalho, o comportamento do gráfico q_t versus $t^{0,5}$ e o coeficiente de determinação indicou boa correlação linear. No entanto, não foi a única etapa predominante do processo (Figura 19).

No processo de difusão intra-partícula, a primeira etapa é instantânea e a adsorção ocorre na superfície externa do adsorvente. Já na segunda etapa, a adsorção é gradual e a difusão intra-partícula é a etapa limitante. Na terceira etapa ocorre o estágio de equilíbrio, na qual a difusão intra-partícula diminui devido à baixa concentração de adsorvato na solução (WU et al, 2005; SEIFI et al, 2010).

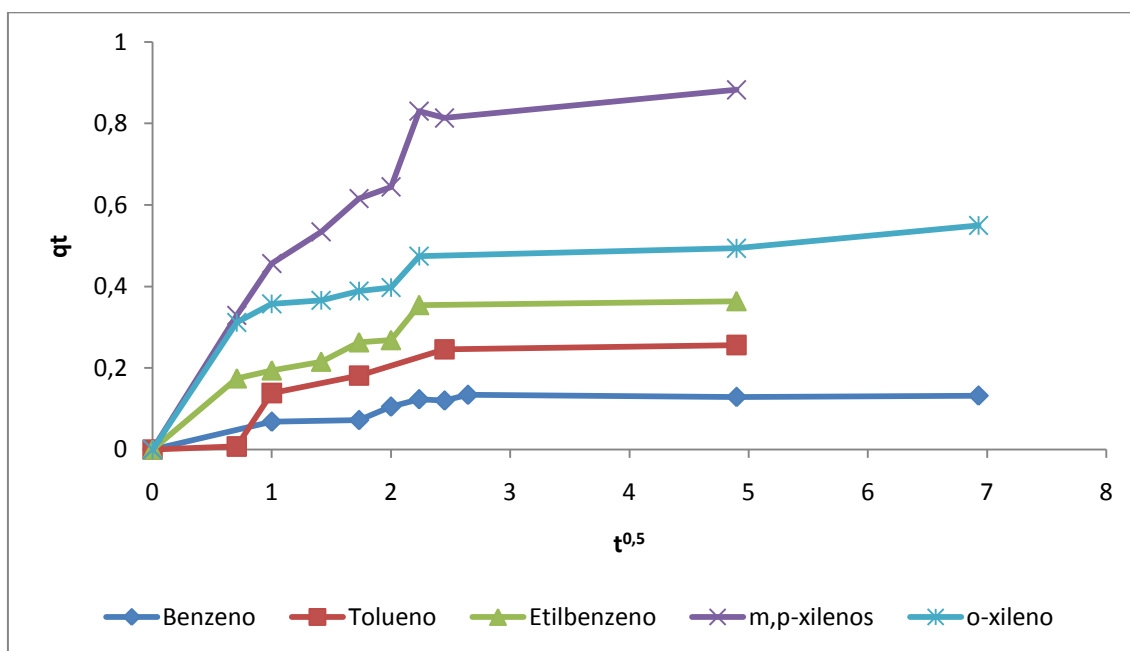


FIGURA – 19: Difusão Intrapartícula. Condições: C_0 : 10 mg.L⁻¹, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C

TABELA – 7: Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção.

BTEX	C_0 (mg/L)	Q_e (mg/g)	Pseudo-primeira-ordem				Pseudo-segunda-ordem				Intrapartícula		
			Q_c (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	ERRSQ	Q_c (mg/g)	K_2 (min ⁻¹)	R^2	ERRSQ	K_f	R^2	ERRSQ
Benzeno	10	0,134	0,160	0,432	0,819	0,346	0,141	7,114	0,998	0,301	0,042	0,644	0,021
Tolueno	10	0,256	0,240	0,463	0,864	0,201	0,270	3,825	0,999	0,193	0,105	0,724	0,037
Etilbenzeno	10	0,354	0,262	0,311	0,849	0,347	0,382	1,891	0,997	0,254	0,152	0,688	0,105
m,p- xileno	10	0,830	0,640	0,340	0,909	0,479	0,810	1,460	0,997	0,406	0,355	0,719	0,002
o-xileno	10	0,474	0,291	0,388	0,776	0,279	0,510	2,092	0,998	0,145	0,224	0,562	0,167

5.4 Isotermas de adsorção

5.4.1 Isotermas de adsorção em sistema monocomponente

As isotermas de adsorção dos compostos orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m-xileno e p-xileno) na zeólita modificada com surfactante em 100% da CTC da zeólita foram obtidas construindo-se as curvas de concentração do composto na fase sólida (Q) em função da concentração do composto na fase líquida (C_e) à temperatura ambiente. Os resultados das isotermas de adsorção em sistema monocomponente são mostrados nas Figuras 20-24.

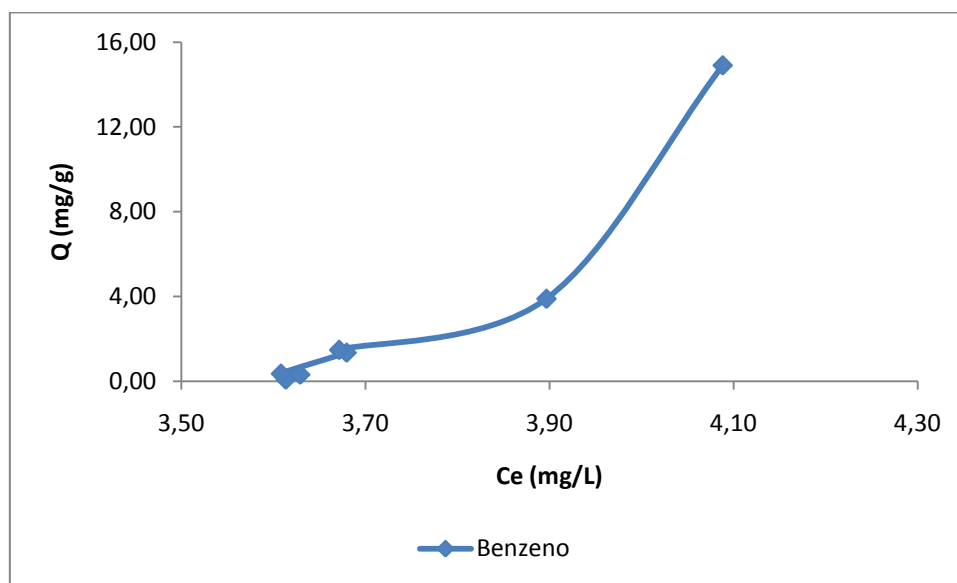


FIGURA – 20: Isoterma de adsorção monocomponente para o benzeno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

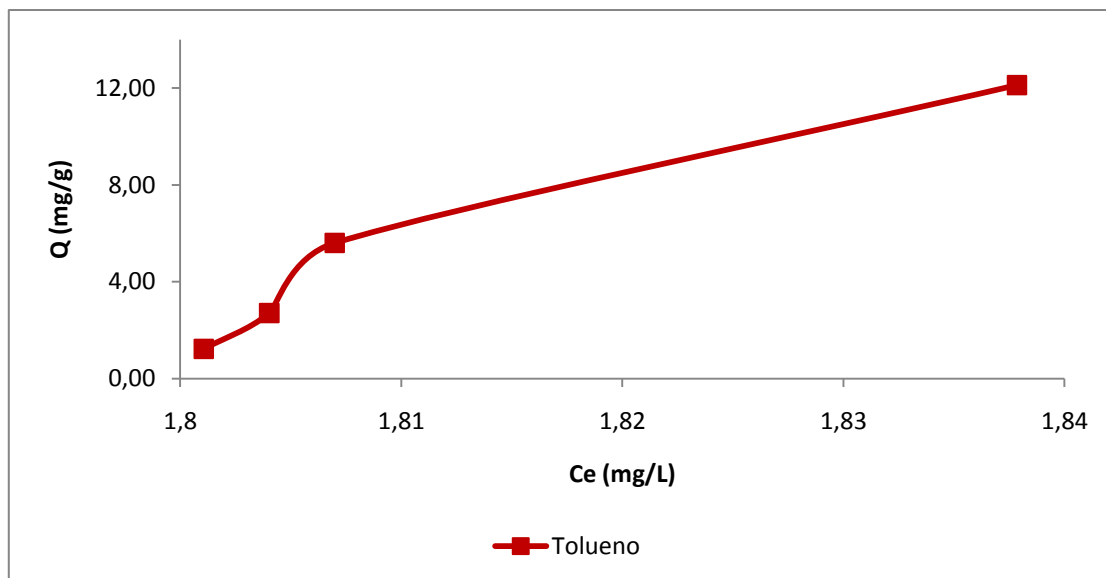


FIGURA – 21: Isoterma de adsorção monocomponente para o tolueno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

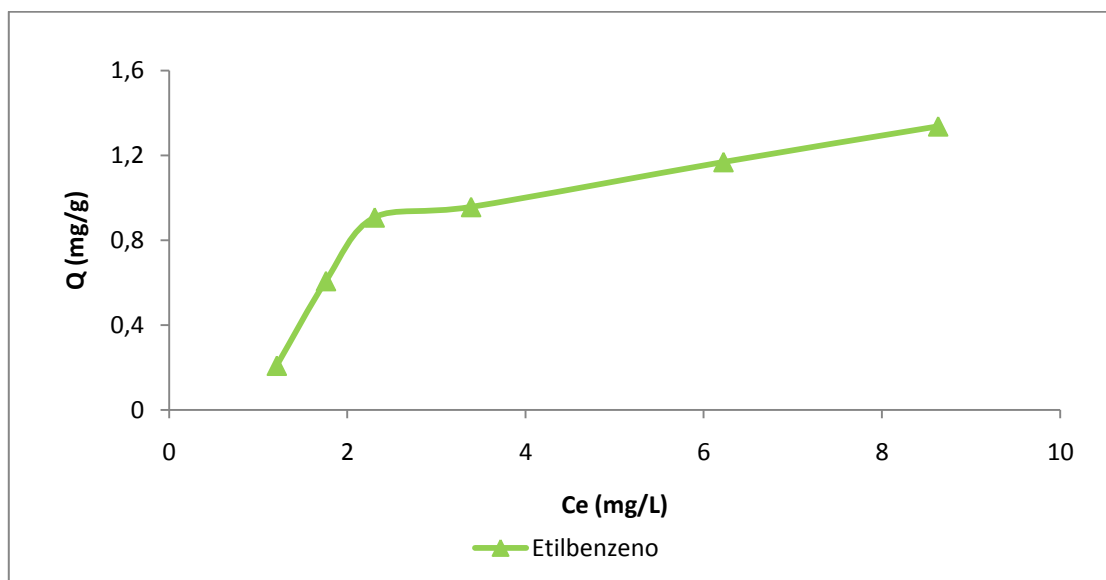


FIGURA – 22: Isoterma de adsorção monocomponente para etilbenzeno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

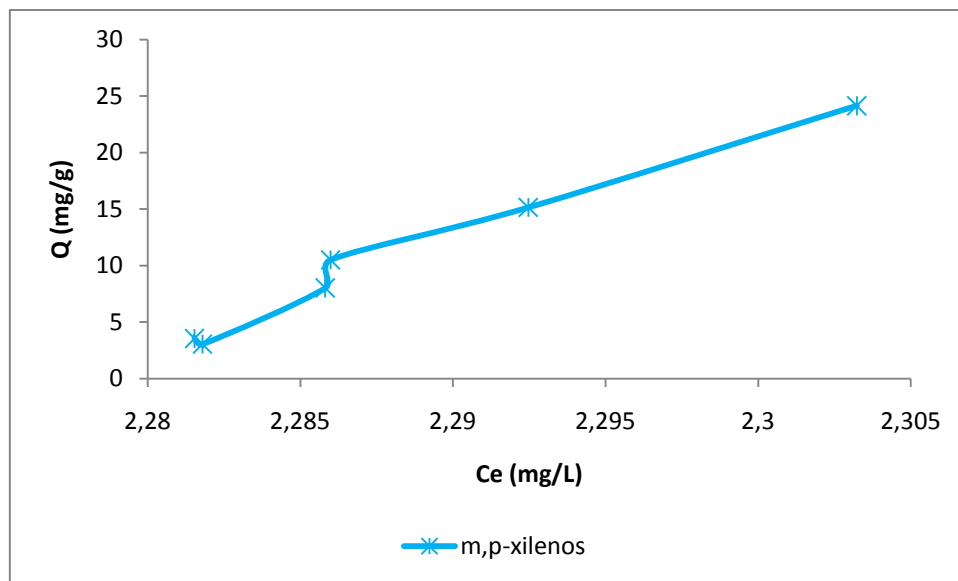


Figura – 23: Isoterma de adsorção monocomponente para m- xileno e p - xileno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

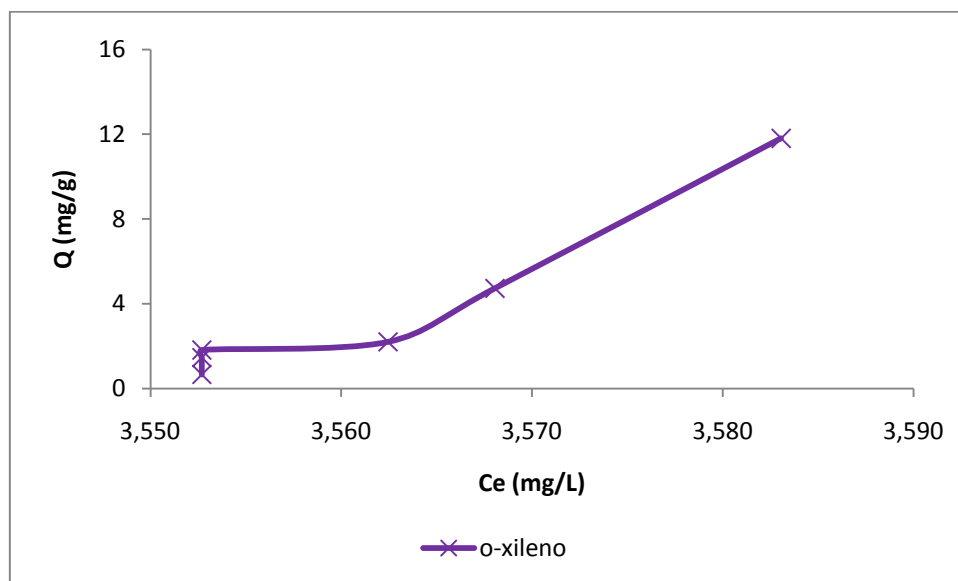


FIGURA – 24: Isoterma de adsorção monocomponente para o-xileno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

Os dados experimentais foram aplicados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redilich-Peterson, em isoterma monocomponente, para melhor avaliação teórica dos mecanismos de adsorção (Figuras 25-29). Os parâmetros determinados de cada modelo encontram-se na Tabela 8.

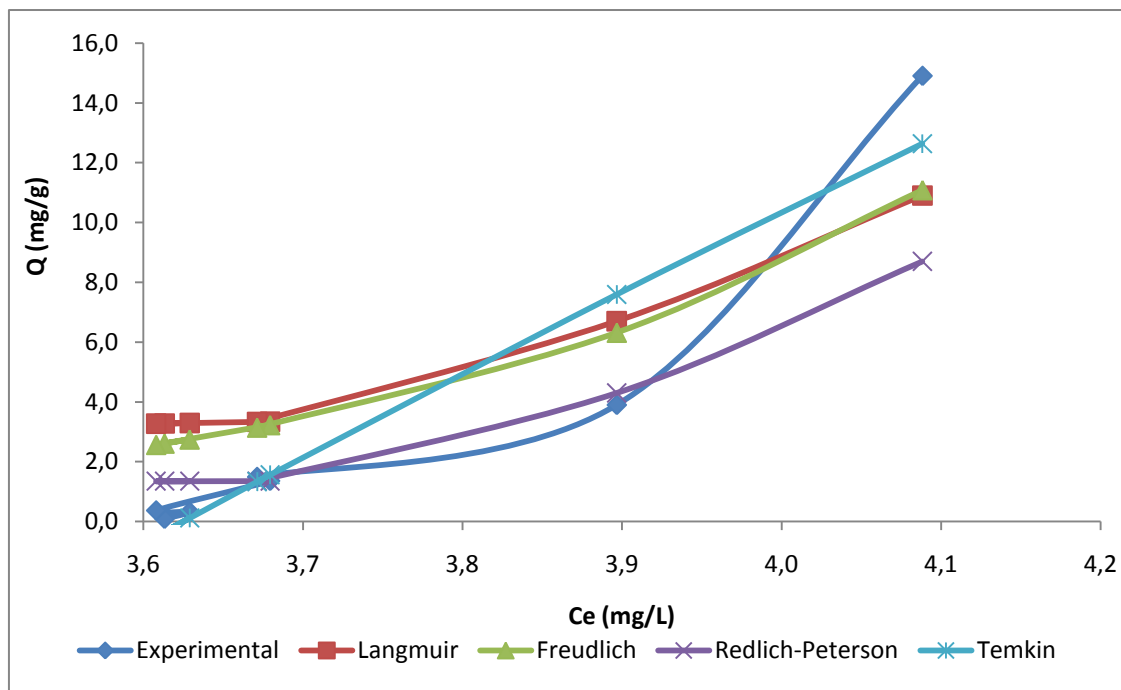


FIGURA – 25: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto benzeno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

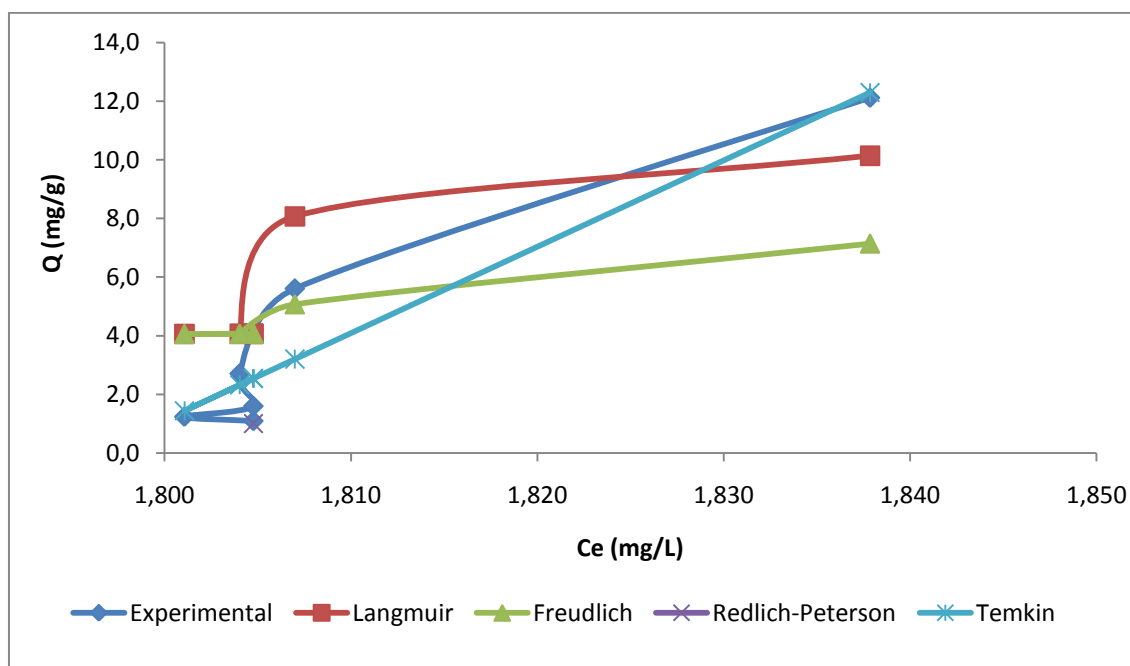


FIGURA – 26: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto tolueno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

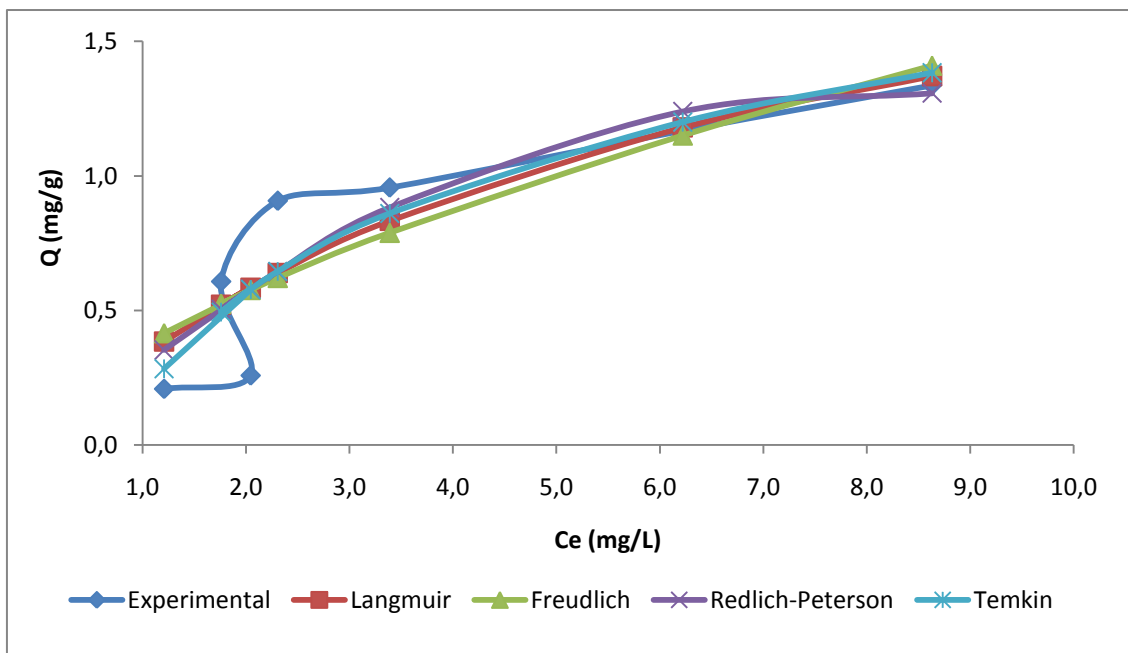


FIGURA – 27: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto etilbenzeno. Condições: C_0 : 2-60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

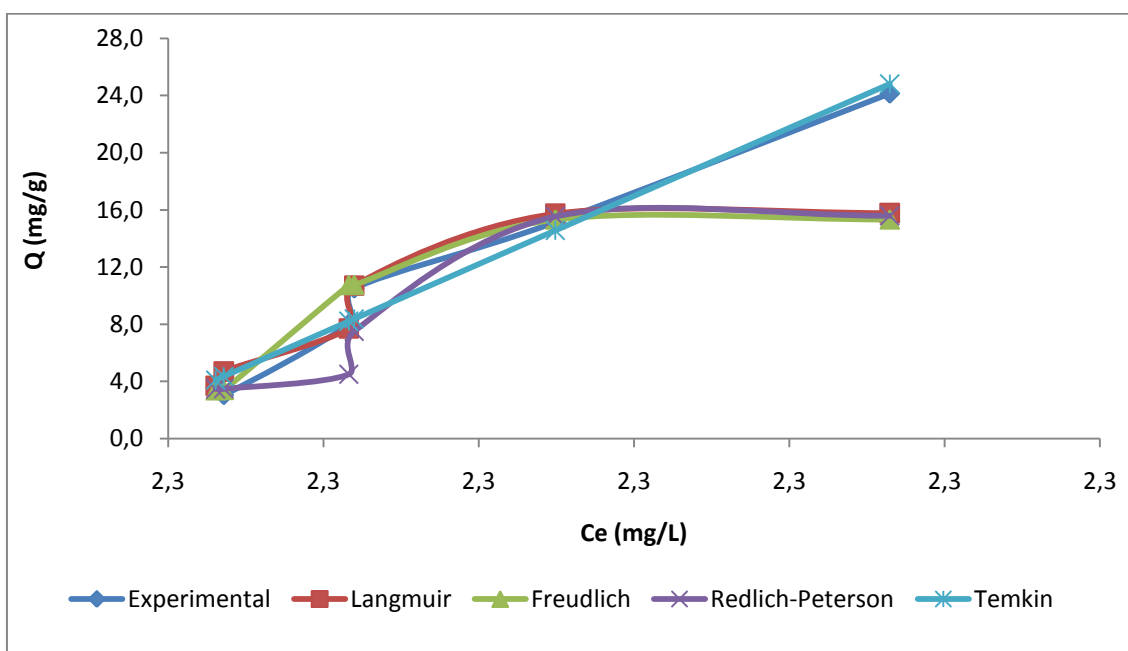


FIGURA – 28: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto m,p – xileno. Condições: C_0 : 2-60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

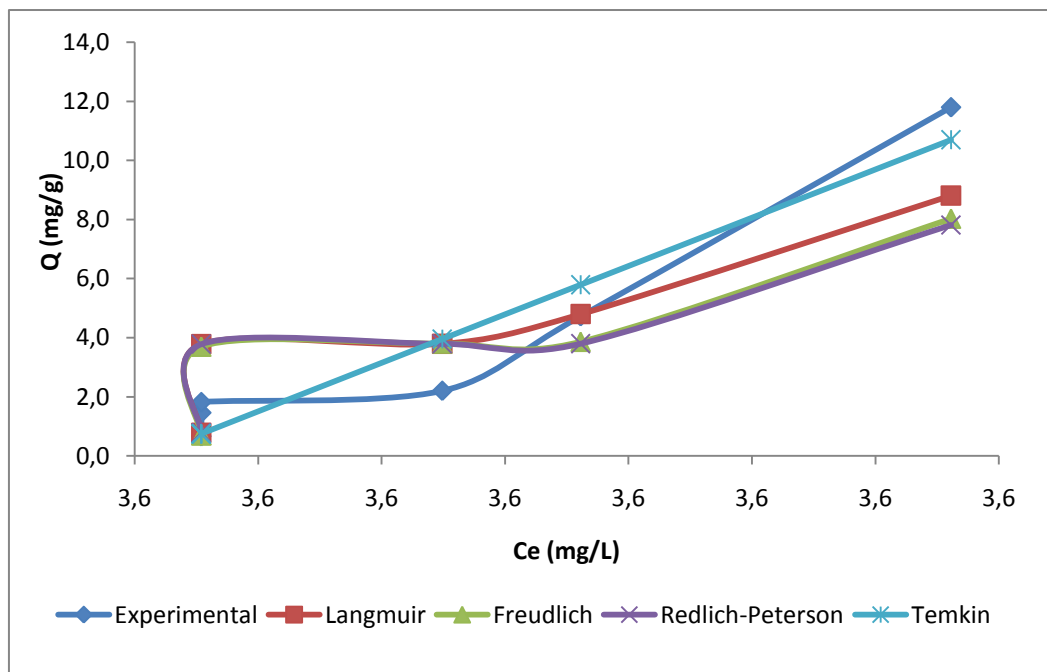


FIGURA – 29: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção monocomponente para o composto o-xileno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L⁻¹, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

TABELA – 8: Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção monocomponente.

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-xileno	o-xileno
Langmuir	Q_{máx}	114,510	110,210	122,360	139,060	130,460
	KL	0,003	0,021	0,161	0,053	0,019
	R²	0,660	0,638	0,795	0,776	0,689
	ERRSQ	16,570	9,840	0,230	3,450	8,180
Freundlich	Kf	11,720	0,940	0,620	18,190	10,110
	1/n	7,58 x 10 ⁻⁰⁷	2,23	0,37	3,16 x 10 ⁻⁰⁶	9,99 x 10 ⁻⁰⁶
	R²	0,742	0,711	0,765	0,773	0,660
	ERRSQ	4,850	9,040	0,270	2,130	8,430
Temkin	B	105,060	536,970	431,560	288,590	169,50
	Kt	0,280	0,560	1,370	0,440	0,280
	R²	0,889	0,909	0,827	0,980	0,920
	ERRSQ	3,860	9,010	0,010	2,680	5,130
Redlich-Peterson	Krp	19,970	27,940	0,300	31,370	1,060
	a	20,030	11,390	0,010	5,830	0,000
	b	0,750	0,000	2,050	0,000	0,030
	R²	0,810	0,613	0,811	0,610	0,712
	ERRSQ	4,93 x 10 ⁻³⁰	9,790	0,210	0,010	6,150

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela que a isoterma de Temkin descreve adequadamente o mecanismo de adsorção em sistema monocomponente para todos os compostos estudados, como pode ser observado pelos valores do coeficiente de determinação R^2 e função do erro apresentados.

A capacidade de adsorção $Q_{máx}$ dos compostos estudados seguiu a seguinte ordem: m, p-xilenos > o-xileno > etilbenzeno > benzeno > tolueno.

Daifullah & Girbs, (2003) estudaram adsorção de BTEX em carvão ativado e obtiveram resultados similares quanto a ordem de adsorção dos compostos e associaram ao aumento da solubilidade e decréscimo do peso molecular dos mesmos.

A natureza favorável de um modelo de equilíbrio de adsorção pode ser expressa em termos de um parâmetro chamado fator de separação (R_L), o qual pode ser usado para prever a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato de acordo com os critérios mostrados na Tabela 3 da seção 3.6.2.1.

De acordo com Ngah et al, (2005) valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. Os valores de R_L para todos os compostos estudados, encontraram-

se entre 0 e 1, indicando que a adsorção dos BTEX na ZMS-100 foi favorável (Tabela 9).

TABELA - 9: Faixa de valores do fator de separação, R_L , calculados para os BTEX para uma concentração monocomponente entre 2 e 60 mg/L.

BTEX	Faixa de R_L
Benzeno	0,9902 – 0,9889
Tolueno	0,9631 – 0,9624
Etilbenzeno	0,8368 – 0,4180
m, p –xilenos	0,8920 – 0,8911
o- xileno	0,9374 – 0,9369

5.4.2 Isotermas de adsorção em sistema multicomponente

As isotermas de adsorção para um sistema multicomponente são mostradas nas Figuras 30-34.

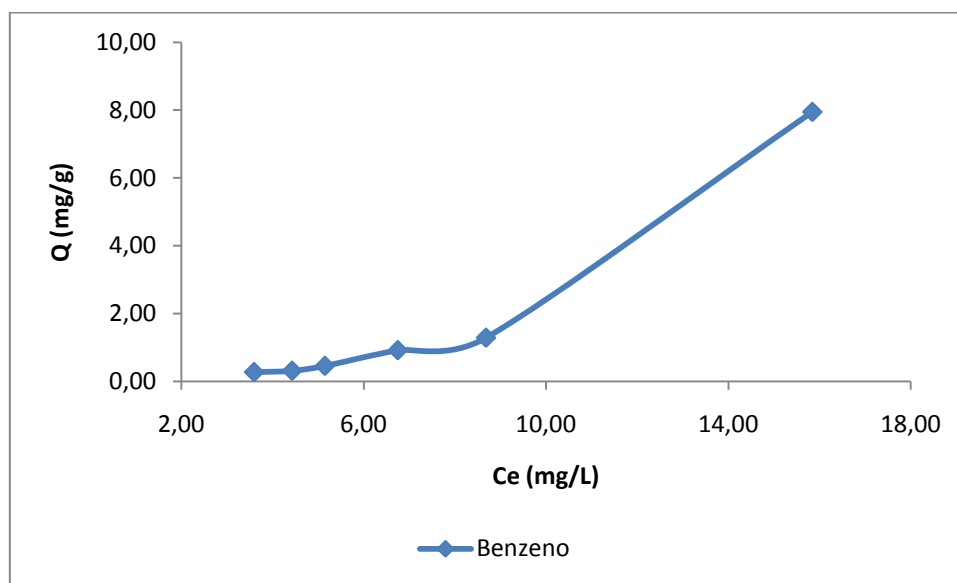


FIGURA – 30: Isoterma de adsorção multicomponente para o benzeno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

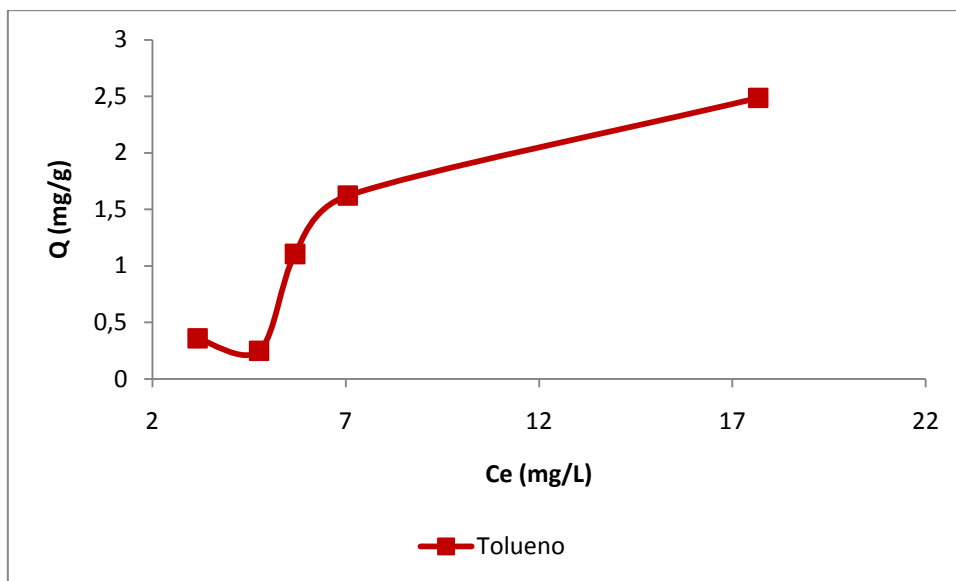


Figura – 31: Isoterma de adsorção multicomponente para o tolueno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

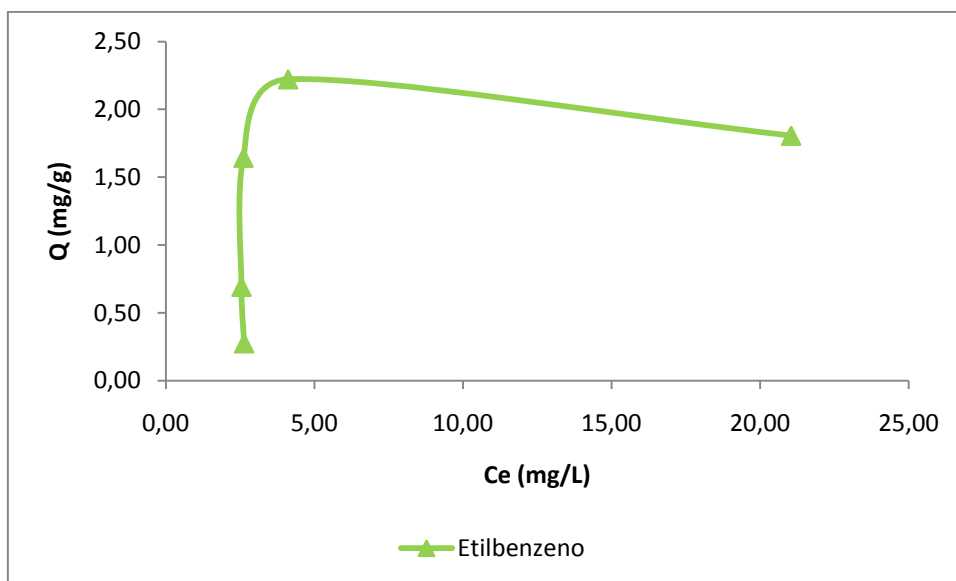


Figura – 32: Isoterma de adsorção multicomponente para o etilbenzeno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

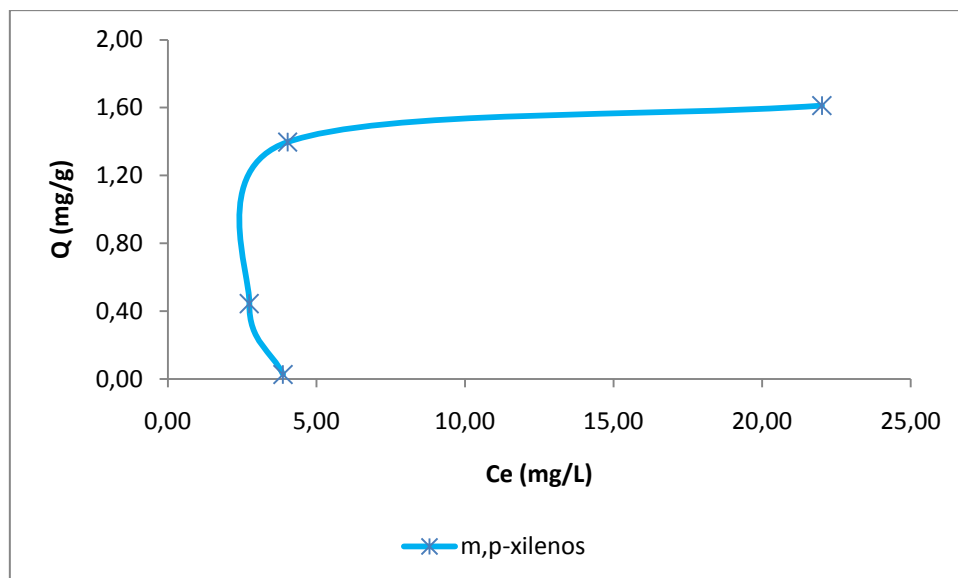


FIGURA – 33: Isoterma de adsorção multicomponte para m- xileno e p - xileno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

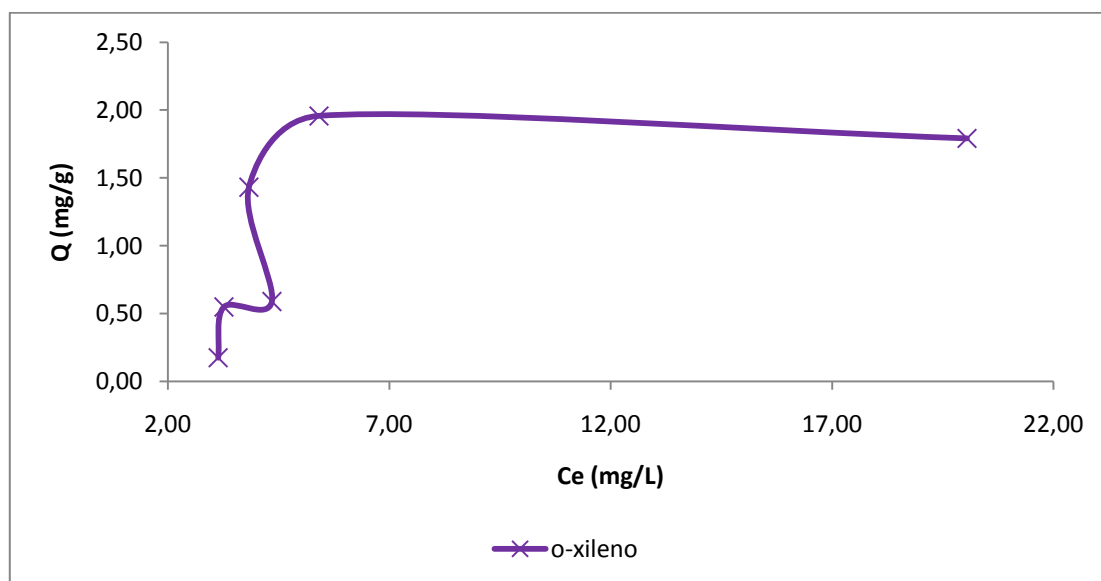


FIGURA – 34: Isoterma de adsorção multicomponte para o- xileno na ZMS-100. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

As isotermas de adsorção, em sistemas multicomponte, de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson dos compostos orgânicos estudados são mostrados nas Figuras 35-39 . Os parâmetros determinados de cada modelo encontram-se na Tabela 10.

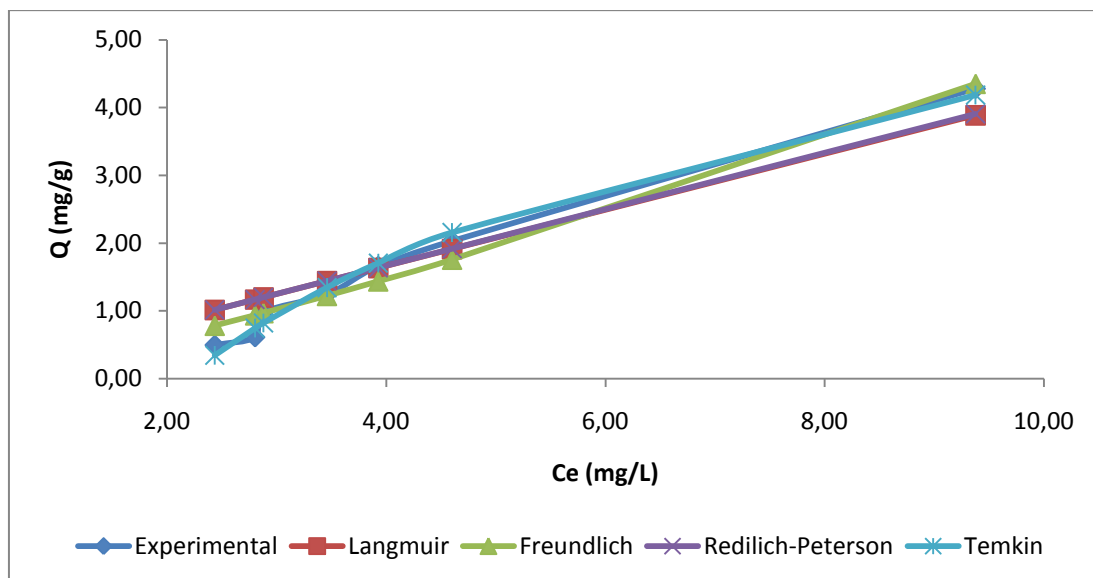


FIGURA – 35: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para o composto benzeno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

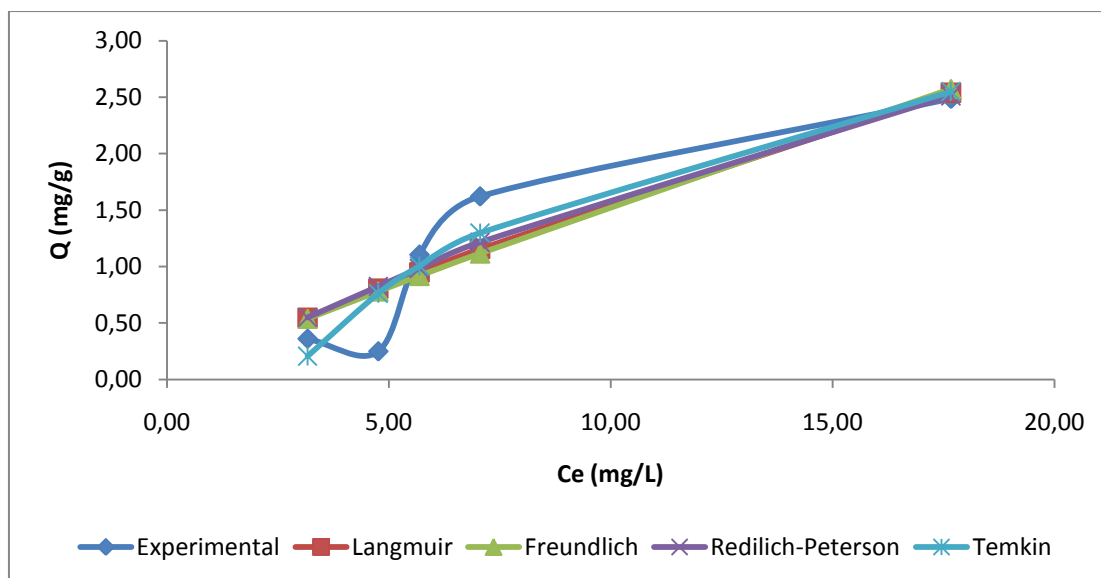


Figura – 36: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponente para o composto tolueno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

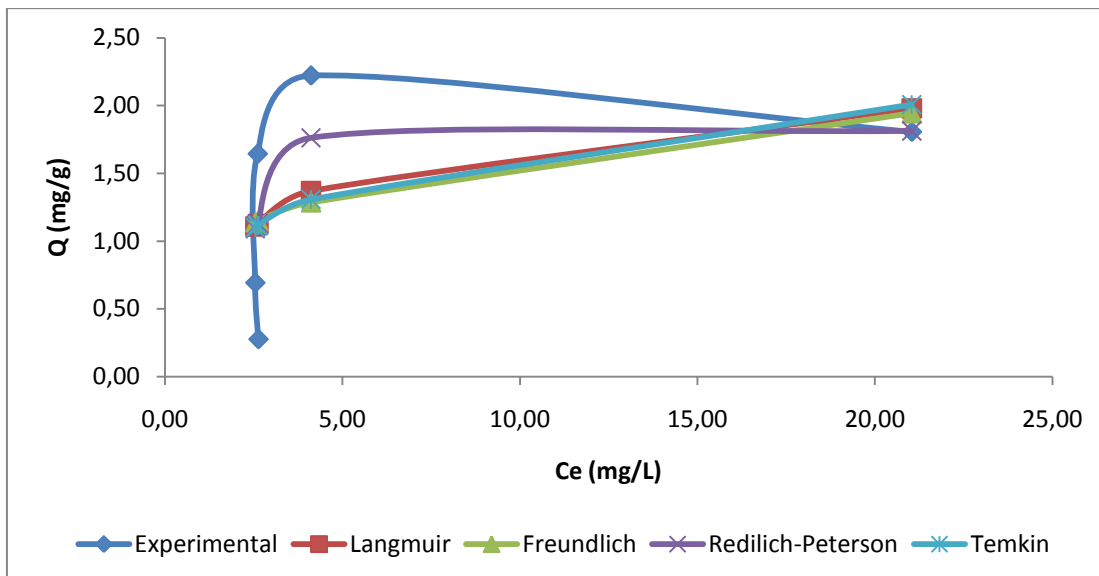


FIGURA – 37: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponte para o composto etilbenzeno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

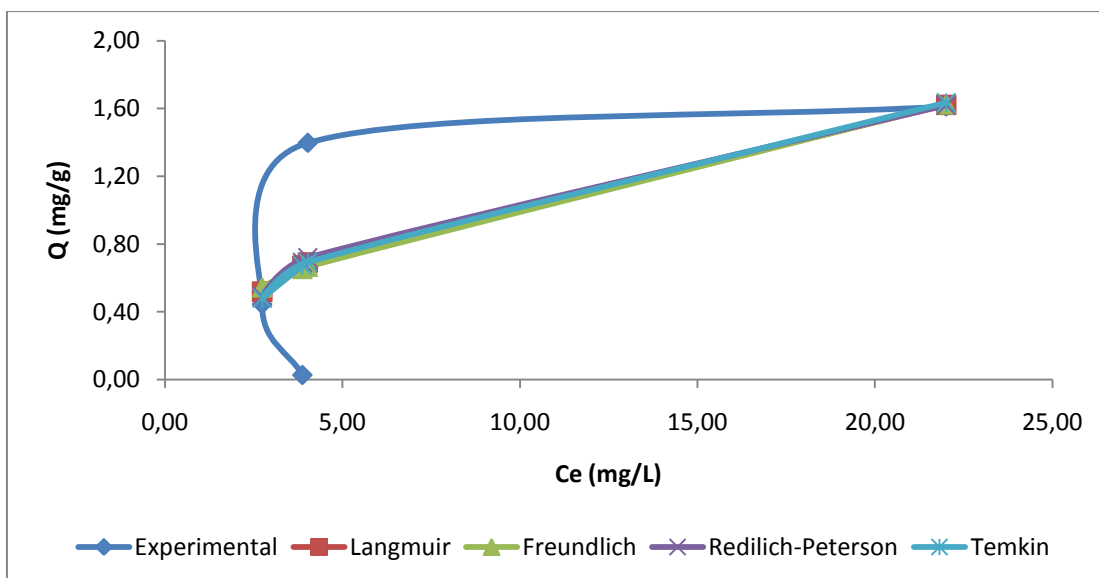


FIGURA – 38: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicomponte para os compostos m-xileno e p-xileno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

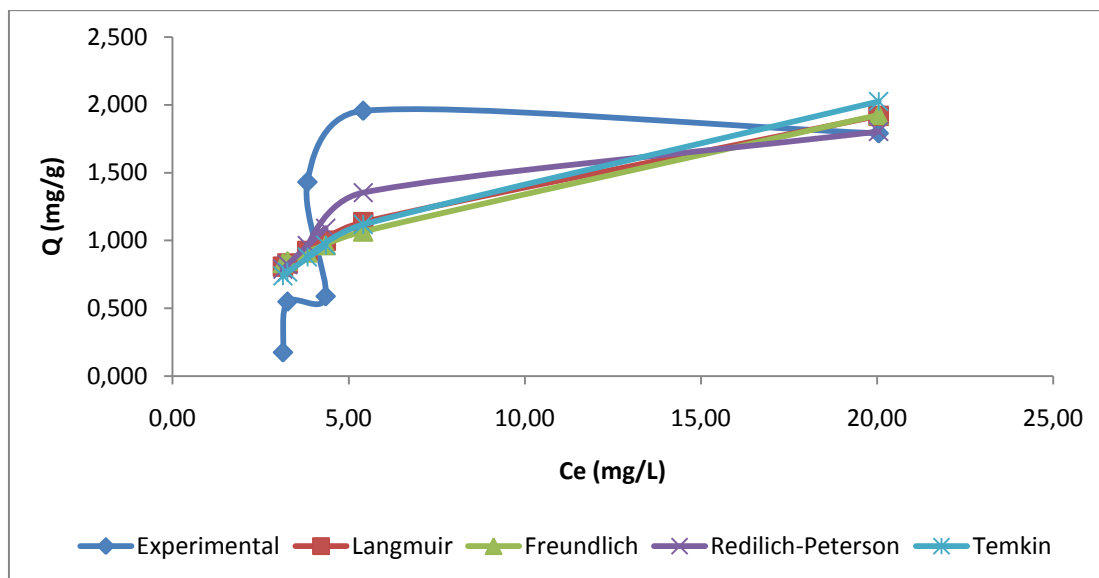


FIGURA – 39: Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção multicompone para os compostos o-xileno. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

TABELA – 10: Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção multicompone.

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-xileno	o-xileno
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$	150,420	152,413	162,219	175,322	164,579
	K_L	0,000	0,015	0,392	0,105	0,145
	R^2	0,918	0,829	0,771	0,764	0,717
	ERRSQ	0,828	0,588	1,923	0,922	1,598
Freundlich	K_f	0,251	0,189	0,900	0,322	0,496
	$1/n$	1,274	0,909	0,253	0,524	0,452
	R^2	0,969	0,900	0,603	0,656	0,662
	ERRSQ	0,317	0,613	2,102	0,937	1,747
Temkin	B	2,848	1,362	0,429	0,554	0,694
	K_t	0,463	0,368	5,125	0,869	0,924
	R^2	0,990	0,982	0,830	0,769	0,725
	ERRSQ	0,102	0,406	1,031	0,904	1,275
Redlich-Peterson	K_{rp}	0,740	0,173	0,430	0,180	0,252
	a	0,776	0,000	0,000	0,000	0,000
	b	0,000	0,730	4,308	0,165	0,304
	R^2	0,919	0,911	0,679	0,574	0,630
	ERRSQ	0,818	0,548	1,373	0,905	1,288

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela que a isoterma de Temkin descreve adequadamente o mecanismo de adsorção em

sistema multicomponente para todos os compostos estudados, como pode ser observado pelos valores do coeficiente de determinação R^2 e função do erro apresentados.

A capacidade de adsorção $Q_{\text{máx}}$ dos compostos estudados seguiu a seguinte ordem: m, p-xilenos > o-xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno.

Os valores de R_L obtidos para todos os compostos estudados encontraram-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção dos BTEX na ZMS-100 foi favorável para um sistema multicomponente (Tabela 11).

TABELA – 11: Faixa de valores do fator de separação, R_L , calculados para os BTEX para uma concentração multicomponente entre 2 e 60 mg/L.

BTEX	Faixa de R_L
Benzeno	0,9988 – 0,9954
Tolueno	0,9559 – 0,7953
Etilbenzeno	0,5009 – 0,1080
m, p –xilenos	0,7766 – 0,3019
o- xileno	0,6869 – 0,2554

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos. Segundo a literatura os dados experimentais usualmente para baixos valores de C_e ajustam-se melhor a isoterma de Langmuir (VIDAL et al, 2011). Porém, para este trabalho, o modelo não representou bem os dados em nenhuma faixa de concentração, exceto para etilbenzeno, o qual mostrou bem ajustado ao modelo para concentrações baixas.

Choudhary & Mantri, (2000) obtiveram resultado similar quando estudaram a adsorção de benzeno, tolueno e p-xileno em MCM-41 com alto teor de Si e observaram que a adsorção destes compostos no adsorvente não seguiu mecanismo de adsorção homogênea, logo o modelo de Langmuir não representou bem os dados.

A adsorção de BTEX em solução aquosa vem sendo estudada para diversos adsorventes como MCM-41 modificada superficialmente com surfactante catiônico (CHIANCI et al., 2004), Nanotubos de carbono oxidados com NaOCl (SU et al., 2010). A intensidade de adsorção e a constante de Langmuir, K_L , para cada sistema pode ser visualizado na Tabela 12.

O modelo de Freundlich considera que os sítios de adsorção têm diferentes afinidades pelo adsorvato, ou seja, a adsorção é feita numa superfície heterogênea, os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiro. Para valores de “ $1/n$ ” entre 0,1 e 1 o fenômeno de adsorção é favorável (FEBRIANTO et al., 2009; HAN et al, 2009). Para este trabalho, os valores não se encontraram nessa faixa, exceto para etilbenzeno, sugerindo que a adsorção do etilbenzeno na zeólita modificada com surfactante é favorável (Tabela 8).

A adsorção de BTEX de solução aquosa vem sendo estudada para diversos adsorventes como MCM-41 modificada superficialmente com surfactante catiônico (CHIANCI et al., 2004), Nanotubos de carbono oxidados com NaOCl (SU et al., 2010), carvão ativado (NOURI & HAGHSEREST, 2005). A intensidade de interação “ $1/n$ ” e a constante de Freundlich, K_F , para cada sistema pode ser visualizado na Tabela 13.

Redlich-Peterson é um modelo empírico com três parâmetros, sendo possível representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração. O modelo incorpora características das isotermas de Langmuir e Freundlich. Quando a constante b é igual a 1 e quando b igual a 0 a equação torna-se igual a lei de Henry (REDLICH & PETERSON, 1959). No presente trabalho, os valores de b se aproximaram de 0 para todos os compostos exceto para etilbenzeno, indicando novamente, segundo a Lei de Henry, que o adsorvatos, com exceção para etilbenzeno, não interagem fortemente com o adsorvente em questão.

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorvato-adsorvato na isoterma de adsorção e por causa destas interações, o calor de adsorção tende mais a decrescer do que crescer com o aumento da cobertura. A derivação da isoterma de Temkin é baseado no pressuposto que o decaimento do calor de adsorção em função da temperatura é linear ao invés de logarítmica, como implica a equação de Freundlich.

As Tabelas 12 e 13 apresentam comparações entre os parâmetros de Langmuir e Freundlich, respectivamente para os diferentes adsorventes e a zeólita modificada com surfactante.

TABELA – 12: Parâmetros de Langmuir para adsorção de BTEX para vários adsorventes.

Adsorvente	BTEX (multicomponente)	Parâmetros de Langmuir		Referência
		$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	
CNT (NaOCl)	Benzeno	247,87	0,041	Su et al, 2010
	Tolueno	279,81	0,044	
	Etilbenzeno	342,67	0,050	
Carvão ativado	Benzeno	274,7	0,820	Nouri & Haghseresht, 2005
	Tolueno	278	0,750	
MCM-41 modificada com surfactante	Benzeno	14,95	0,0126	Chiacci et al., 2004
	Tolueno	16,44	0,0125	
Zeólita Modificada com surfactante catiônico	Benzeno	150,42	0	Presente trabalho
	Tolueno	152,413	0,015	
	Etilbenzeno	162,219	0,392	
	m,p -xileno	175,322	0,105	
	o - xilenos	164,579	0,145	

TABELA – 13: Parâmetros de Freundlich para adsorção de BTEX para vários adsorventes.

Adsorvente		Parâmetros de Freundlich		Referência
		K_F (mg/g)	1/n	
CNT (NaOCl)	Benzeno	26,10	0,414	Su et al, 2010
	Tolueno	36,93	0,431	
	Etilbenzeno	44,56	0,432	
MCM-41 modificada com surfactante	Benzeno	0,39	0,677	Chiacci et al, 2004
	Tolueno	0,48	0,642	
Zeólita Modificada com surfactante catiônico	Benzeno	0,251	1,274	Presente trabalho
	Tolueno			
	Etilbenzeno	0,189	0,909	
	m,p -xileno	0,9	0,253	
	o - xilenos	0,322	0,524	
		0,496	0,452	

5.5 Efeito de competição na adsorção dos BTEX

Para investigar o efeito de competição na adsorção dos BTEX foi utilizada a equação estendida de Langmuir (DEOSARKAR & PANGARKAR, 2004).

Os resultados do estudo são apresentados nas Figuras 40-44. A comparação entre os resultados das capacidades de adsorção experimental e teórico não mostram diferença substancial entre estes valores, indicando neste caso, que o efeito competição não é significativa.

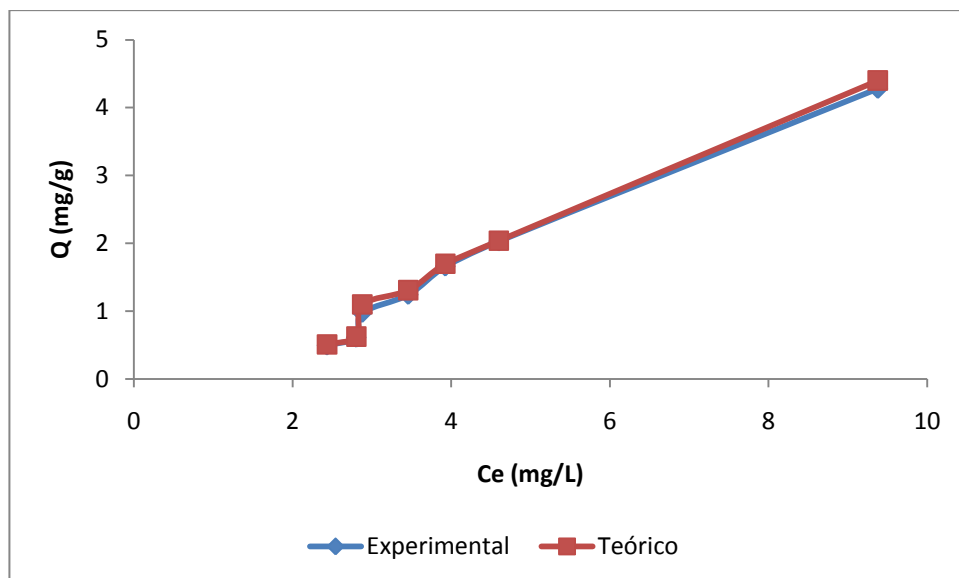


FIGURA – 40: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o benzeno numa solução multielementar. Condições: C_0 : 2-60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

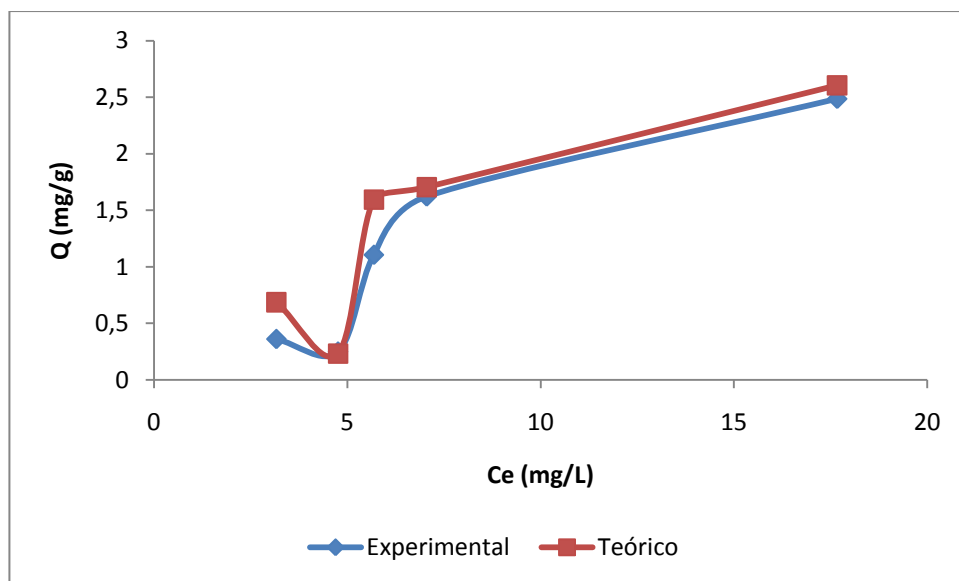


FIGURA – 41: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o tolueno numa solução multielementar. Condições: C_0 : 2-60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

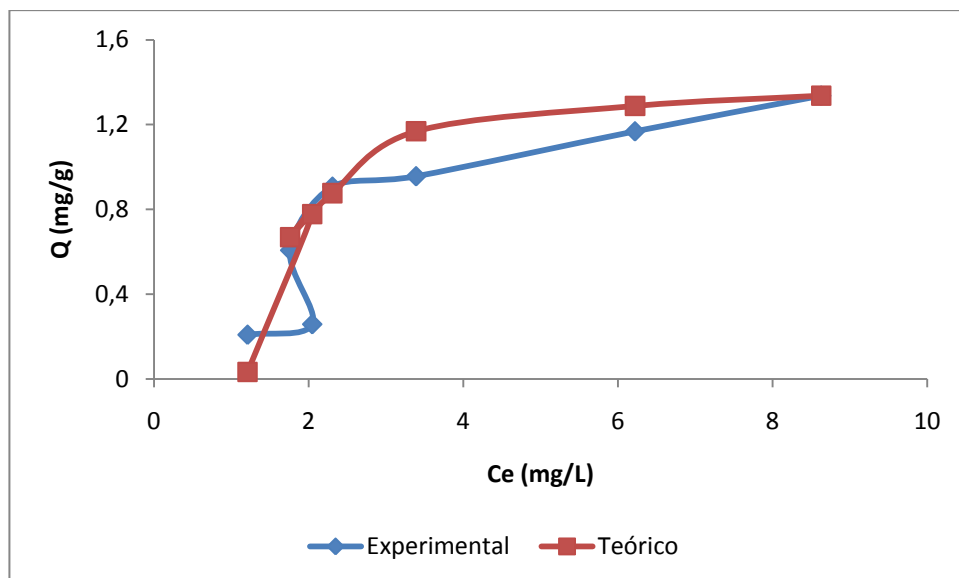


FIGURA – 42: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o etilbenzeno numa solução multielementar. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

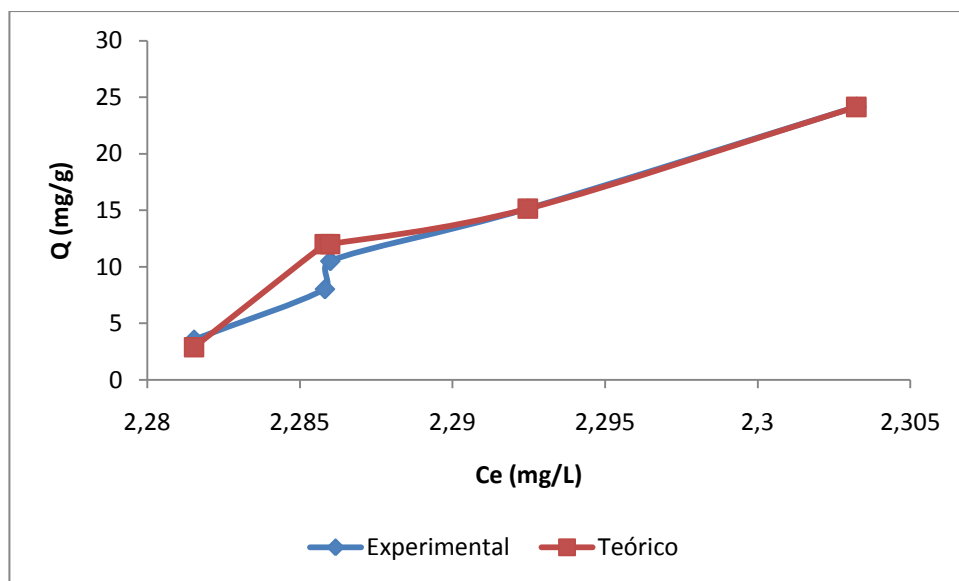


FIGURA – 43: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o m,p - xilenos numa solução multielementar. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

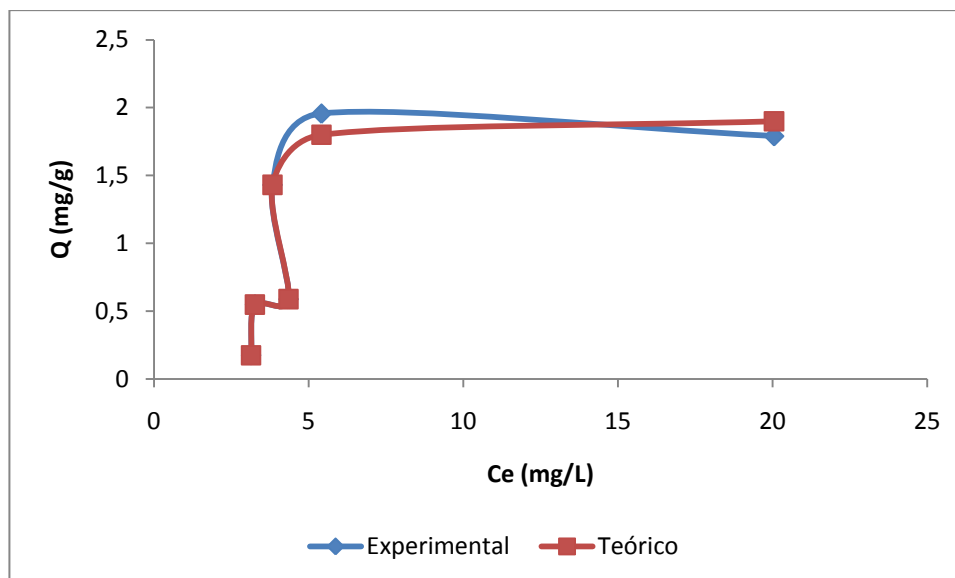


FIGURA – 44: Comparação entre o modelo experimental e o teórico para o - xileno numa solução multielementar. Condições: C_0 : 2-60 mg.L^{-1} , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.

5.6 Regeneração do material

A regeneração e reutilização do adsorvente é um fator importante, pois possibilita a redução dos custos do tratamento e minimiza a geração de resíduos. Verificou-se que o adsorvente para o composto benzeno da solução multielementar apresentou percentual de remoção máximo no primeiro ciclo de 100% perdendo eficiência no segundo ciclo (56%). Os outros compostos tolueno, etilbenzeno, m,p-xilenos e o-xileno apresentaram percentual de remoção máximo no primeiro ciclo de 92%, 89%, 77% e 87%, respectivamente, porém só há perda significativa (abaixo de 60%) no quinto ciclo (Figura 45). Dessa Forma, verificou-se que o adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção na remoção do benzeno, para os outros é possível realizar quatro ciclos de adsorção.

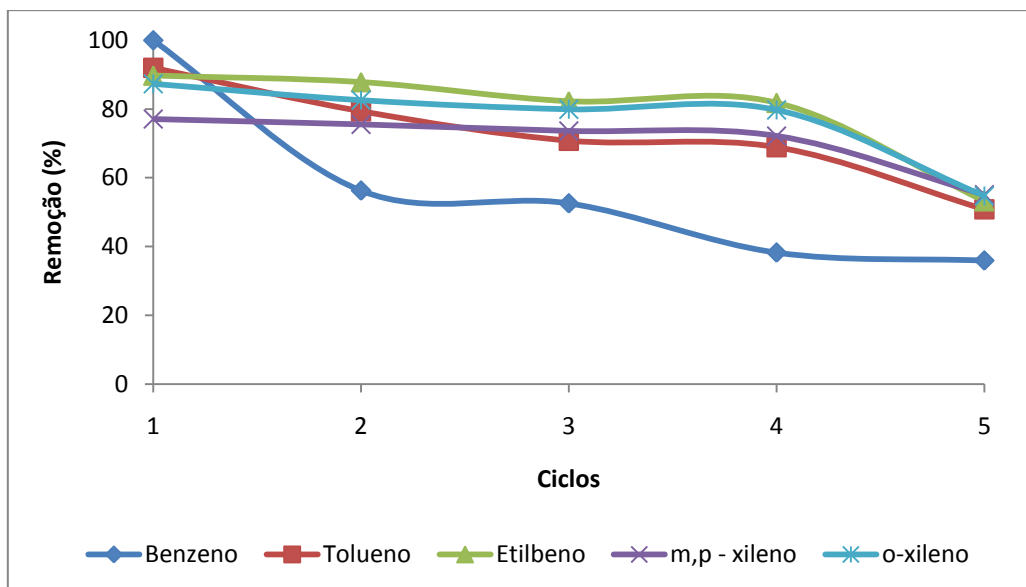


FIGURA – 45: Eficiência de remoção dos compostos em função do número de ciclos de utilização do adsorvente. Condições: solução multicomponente $C_o = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, temperatura ambiente.

6. CONCLUSÕES

Após a modificação superficial da zeólita com surfactante, houve aumento na eficiência, a qual foi acima de 80% para todos os compostos em solução multicomponente. A eficiência na adsorção do BTEX na zeólita modificada dependeu da cobertura do surfactante na superfície da mesma, prevalecendo a zeólita modificada com 100% da CTC (formação de monocamada).

As técnicas utilizadas para caracterização da zeólitas antes e depois da modificação com o surfactante revelaram que, em geral, a zeólita não sofreu alteração estrutural depois de realizada modificação com o tensoativo.

A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio de adsorção multicomponente foi atingido em 6 horas, e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, tendo em vista os valores de R^2 e função do erro.

As isotermas obtidas apresentaram formas favoráveis e lineares para adsorção dos compostos orgânicos. Os dados de equilíbrio do sistema monocomponente, mostraram que o mecanismo de adsorção para os BTEX segue modelo de Temkin. Para sistema multicomponente, observou-se que o efeito competição não é significativo para os compostos e os dados experimentais se ajustam bem ao modelo de Temkin.

Os estudos dos ciclos de regeneração da ZMS-100 mostraram que o adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção na remoção do benzeno, para os outros compostos é possível realizar quatro ciclos de adsorção.

7. RECOMENDAÇÕES

- Testar outros tipos de surfactante na modificação da zeólita;
- Realizar estudo em coluna de leito fixo;
- Testar adsorção de outros compostos orgânicos na zeólita modificada com surfactante;
- Testar adsorção em efluentes reais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTARE, C. R.; BOWMAN, R. S.; KATZ, L. E.; KINNEY, K. A. Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water. *Microporous and mesoporous materials*, v. 105, p. 305-317, 2007.

ATKINS, P. W. *Físico-Química*. Editora Livros Técnicos e Científicos S.A., 1997.

ARAÚJO, R. S., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE Jr., C. L., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.108, p. 213-222, 2008.

BARTHOMÉUF, D. Framework induced basicity in zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, v. 66, p. 1-14, 2003.

BESSA, E., SANT'ANNA Jr., G.L. DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.29, p.125-134, 2001.

BOWMAN, R. S. HAGGERTY, G. M., HUDDLESTON, R. G., NEEL, D., FLYNN, M. M. Sorption of Nonpolar Organic Compounds, Inorganic Cations, and Inorganic Oxyanions by Surfactant-Modified Zeolite, in *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*, Sabatini, D. A., Knox, R. C., Harwell J. H. eds., American Chemical Society, Washington, D.C., p.54-64, 1995

BOWMAN, R. S., SULLIVAN, E. J., AND LI, Z. Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. *Natural zeolites for the third millennium*. C. Colella and F. A. Mumpton, eds., Editoras De Frede, Napoli, p.287-297, 2000

BRANDÃO, P. C. Avaliação do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde; Portaria nº518 de 25/3/2004, em <http://www.funasa.gov.br>, acessada em Março 2010.

BRECK, D.W. *Zeolites: molecular sieves*. Editora John Wiley & Sons, Inc. Nova York, 1974.

BRITO, F. V; OLIVEIRA, A. S; NEVES, H. C; AZEVEDO, J. A. T; BHERING, D. L; REIS, S. M; MACHADO, M. C. S; AZEVEDO, G. C; CARVALHAES, G. K. Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. *3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 2005.

BROWN, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, v.65, p.191-200, 2001.

BROWN, A. M. A non-linear regression analysis program for describing electrophysiological data with multiple functions using Microsoft Excel . *computer methods and programs in biomedicine*, v.82, p.51-57, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Journal of the American Chemical Society*, v.3, p. 60, 1938.

CAMPOS, V., MORAIS, L. C., BUCHLER, P. M. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite. *Environmental Geology*, v.52, p.1521-1525, 2007.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics. *Applied Clay Science*, v.27, p.187-198, 2004.

CHIACI, M.; ABBASPUR, A.; KIA, R.; SEYEDEYN-AZAD, F. Equilibrium isotherm studies for sorption of benzene, toluene and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology*, v.40, p.217-229, 2004.

CHOUDHARY, V. R., MANTRI, K. Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous , MCM-41. *Langmuir*, v.16, p. 7031-7037, 2000.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Editora intercência Ltda, Rio de Janeiro, 2000.

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

COONEY, D.O. *Adsorption Design for Waste water Treatment*. Editoras CRC Press LLC, Boca Raton, Flórida, 1999.

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

FEBRIANTO, J; KOSASIH, A.N; SUNARSO, J.; JU, Y; INDRASWATI, N; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p.616-645, 2009.

FERNANDES, R. *Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.

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*, v. 6, p. 29-46, 2001.

FORTE, E. J; AZEVEDO, M. S; OLIVEIRA, R. C, ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na vila tupi, porto velho – Rondônia. *Química Nova*, v. 30, p. 1539-1544, 2007.

GALLUP, D. L., ISACOFF, E. G., AND SMITH, D. N. Use of Ambersorb® carbonaceous adsorbent for removal of BTEX compounds from oil-field produced water. *Environmental Program*, v.15 , p.197– 203, 1996.

GIANNETTO, G. P.; Zeolitas: Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales, Editora Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

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

GUNAY, A. Application of nonlinear regression analysis for ammonium Exchange by natural (Bigadic), clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p.708-713, 2007.

HAGGERTY, G. M.; BOWMAN, R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology*, v. 28, p. 452–458, 1994.

HAN, R., ZHANG, J., HAN, P., WANG, Y., ZHAO, Z., THANG, M. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, v.145, p.496-504, 2009.

HUTTENLOCH, P., ROEHL, K. E., CZURDA, K. Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals. *Environmental Science*, v.35, p.4260-4264, 2001.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M.; Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions, Editora VCH, Nova York, 1992.

JANKS, J. S., CADENA, F. Investigations into the use of modified zeolites for removing benzene, toluene, and xylene from saline produced water. *Produced water*, J. P. Ray and F. R. Engelhart, eds., Plenum, New York, p.473–487, 1992.

JEWUR, S.S. Química de zeólitas e catálise. *Química Nova*, p.99-105, 1985.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. Iii. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v.38, p.1145-1156, 1916

LANÇAS, F. M. “Extração em Fase Sólida (SPE)”. Rima Editora, São Carlos, 2004.

LI, C., WU, Z. Microporous materials characterized by vibrational spectroscopies. *Handbook of zeolite science and technology*. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutra, P. K. eds., Editora Marcel Dekker, Nova York, 2003.

- LI, Z., BOWMAN, R. S. Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene. *Water Research*, v. 35, p.322-326, 2001.
- LI, Z.; ROY, S.; ZOU, Y.; BOWMAN, R. S. Long-Term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. *Environ Environmental Science & Technology*, v.32, p.2628-2632, 1999.
- LIMA, A. C. A. Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2009.
- LOBO, R. F. Introduction to the structural chemistry of zeolites. *Handbook of zeolite science and technology*. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutra, P. K. eds., Editora Marcel Dekker, Nova York, 2003.
- LOIOLA, A. R. Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2006.
- LOURENÇO, E. S. O. Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2006.
- LUNA, F. J. E SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise, *Química Nova*, v. 24, p.885-892, 2001.
- LUZ, A.B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. *Série Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq*, Brasil, p.35, 1995.
- MACKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Editora CRC Press, Flórida, 1996.
- MARTINS, L., CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, p.358-364, 2006.
- MAZUCHELI, J., ACHCAR, J. Algumas considerações em regressão não linear. *Acta Scientiarum*, v. 24, p. 1761-1770, 2002.
- MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de cajú: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2008.
- NEEL, D., R.S. BOWMAN. Sorption of organics to surface-altered zeolites. In *Proc. 36^o Annual New Mexico Water Conf.*, Las Cruces, New Mexico, p. 57-61, 1992
- NEGRI, M. C., AND HINCHMAN, R. C. Biotreatment of produced waters for volume reduction and contaminant removal. *Proc.*, 4th Annual Int. Petroleum Environmental Conf.: Issues and Solutions, Production and Refining (CD ROM). Integrated Petroleum Environmental Consortium, Tulsa, Okla, 1997

NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. Estimation of adsorption capacity for dissociating and no dissociating aromatic compounds on activated carbon with different models. *Adsorption*, v.11, p.77-86, 2005.

OLIVEIRA, R. C. G; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção do petróleo no mar. *Boletim técnico PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v.43, p.129-136, 2000.

NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of cooper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reaction and Functional Polymers*, v.50, p.81-190, 2002.

ORTIZ, N.; SUSCA, C.; OLIVEIRA, K. M. R.; BRESSIANI, J. C. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. *Cerâmica*, v.9, p. 216-222, 2003.

RANCK, J. M.; BOWMAN, R. S.; WEEBER, J. L.; KATZ, L. E.; SULLIVAN, E. J. BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite. *Journal of environmental engineering*, v. 131(3), p.434-442, 2005.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal of Chemical Physics*, v.63, p.1024-1024, 1959.

RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C., PETKOWICZ, D. I., dos SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, v.32, p.21-25, 2009.

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

SANTOS, S. M., AND WIESNER, M. R. Ultrafiltration of water generated in oil and gas production. *Water Environmental Resource*, v.69, p.1120-1127, 1997.

SCHWARTENZBACH, R.P., GSCHWEND, P.M. E IMBODEM, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. Editora Jonh Wiley & Sons, Nova York, 1993.

SEIFI, L., TORABIAN, A., KAZEMIAN, H., BIDHENDI, G. N., AZIMI, A. A., FARHADI, F., NAZMARA, S. Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles. *Watter Air Soil Pollunt*, published online, 2010.

SHERRY, H. S. Ion exchange. *Handbook of zeolite science and technology*. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutra, P. K. eds., Editora Marcel Dekker, Nova York, 2003.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Livros Técnicos e científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 2000.

SIMPSON, J. A., BOWMAN, R. S. Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite. *Journal of contaminant hydrology*, n.108, p. 1-11, 2009.

SIVAGURU, J., SHAILAJA, J., RAMAMURTHY, V. Organic photochemistry within zeolites: selectivity through confinement. *Handbook of zeolite science and technology*. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutra, P. K. eds., Editora Marcel Dekker, Nova York, 2003.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2007.

SU, F.; LU, C.; HU, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl- oxidized carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 353, p. 83-91, 2010.

SUBOTIC, B., BRONIC, J. Theoretical and practical aspects of zeolite crystal growth. *Handbook of zeolite science and technology*. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutra, P. K. eds., Editora Marcel Dekker, Nova York, 2003.

TAFFAREL, S. R., RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering*, v.23, p.771-779, 2010

TAO, F. T., CURTICE, S., HOBBS, R. D., SIDES, J. L., WIESER, J. D., DYKE, C. A., TUOHEY, D., AND PILGER, P. F. Reverse osmosis process successfully converts oil field brine into freshwater. *Oil & Gas Journal*, v.91, p.88-91, 1993.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, p. 808-818, 2001.

THOMA, G. J., BOWEN, M. L., HOLLENSWORTH, D. Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment. *Separation and Purification Technology*, v.16, p.101-107, 1999.

VIDAL, C.B., BARROS, A. L., MOURA, C. P., DE LIMA, A. C. A., DIAS, F. S., VASCONCELLOS, L. C.G., FECHINE, P. B. A., NASCIMENTO, R. F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 357, p.466-473, 2011.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v.131, p. 175 – 188. 2000.

WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R. S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of colloid and interface science*, v.283, p49-56, 2005.

XU, S., BOYD, S. A. Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 3022-3028, 1995.

ZHANG, G.; SHEN, K.; ZHAO, D.; YUAN, Y.; WANG, G. *Materials Letters*, v. 62, p. 219, 2008.

