

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

Estudo da Adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes Materiais
Adsorventes

Alessandra Ferraiolo de Freitas

2005



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM
DIFERENTES MATERIAIS ADSORVENTES**

ALESSANDRA FERRAILO DE FREITAS

Sob a Orientação do Professor

Gerson Luiz Vieira Coelho

e Co-orientação da Professora

Marisa Fernandes Mendes

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Mestre em
Ciências** em Engenharia Química, Área
de Concentração Engenharia Ambiental.

Seropédica, RJ
Abril de 2005

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ALESSANDRA FERRAIOLO DE FREITAS

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração Engenharia Ambiental, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, em Engenharia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____ / ____ / ____.

Gerson Luiz Vieira Coelho, Dr.-Ing. (Presidente)

Alexandre Moura Stumbo, D.Sc., LCQUI/UENF

Cesar Costapinto Santana, D.Sc., FEQ/UNICAMP

Marisa Fernandes Mendes, D.Sc., DEQ/UFRRJ

DEDICATÓRIA

“Há quem diga que todas as noites são de sonhos. Mas há também quem garanta que nem todas, só as de verão. No fundo, isso não tem importância. O que interessa mesmo não é a noite em si, são os sonhos. Sonhos que o homem sonha sempre, em todos os lugares, em todas as épocas do ano, dormindo ou acordado”. (Shakespeare)

À minha mãe, **Marlene** e às minhas irmãs,
Adriana, Ana Paula e Ariane.

AGRADECIMENTOS

Professor Gerson e Professora Marisa

“Há homens que lutam um dia e são bons. Há outros que lutam um ano e são melhores. Há os que lutam muitos anos e são muito bons. Mas há os que lutam toda a vida e estes são imprescindíveis”.(Bertold Brecht)

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

“Para sempre é muito tempo. O tempo não pára! Só a saudade é que faz as coisas pararem no tempo”. (Mário Quintana)

Professores Alexandre e Lindoval

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”. (Cora Coralina)

Meu namorado Felipe

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”. (Fernando Pessoa)

Anelisa, Bruno , Emilly e Selma

“Tenho amigos que não sabem o quanto são meus amigos. Não percebem o amor que lhes devoto e a absoluta necessidade que tenho deles”. (Vinícius de Moraes)

Adelson, Alcides, Bruninho, Dani, Fernanda, Francisco, Giana, Ivan, Jameli, Jonatas, Lívia, Magé, Mosquito, Renata Duque, Serenotti, Tito, Tunala e Wanderson

“Nada, jamais, substituirá o companheiro perdido. Velhos camaradas não se criam. Estas amizades não se refazem...”. (Saint-Exupéry)

Ricardo, Dina e Rômulo

“Só existe uma coisa melhor do que fazer novos amigos: conservar os velhos”. (Elmer G. Letterman)

Paulão, Sônia, Luciana e Heverton

“Ha pessoas que nos falam e nem as escutamos; há pessoas que nos ferem e nem cicatrizes deixam. Mas há pessoas que, simplesmente, aparecem em nossa vida e que marcam para sempre...” (Cecília Meireles)

Técnicos do DEQ (Carlinhos, Claudinha, Dedeco, Eduardo, Eliana, Gilson e Ormindo) e DTA (Ivanilda e Nicinha)

“Aprendi que palavras gentis e boas ações são eternas. Nunca se sabe onde a influência delas terminará”. (H. Jackson Brown, Jr.)

À **FAPERJ** pelo apoio financeiro

Agradeço também àqueles que, direta ou indiretamente, conviveram e colaboraram comigo durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

LEGENDA

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Objetivos	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 O Fenômeno da Adsorção	4
2.2 Termodinâmica e Cinética do Processo de Adsorção	5
2.3 Isotermas de Adsorção	6
2.4 Regra de Duclaux-Traube	9
2.5 Adsorção em Carvão Ativado	10
2.6 Adsorção em Argilas	12
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Materiais	20
3.2 Procedimento Experimental	20
3.2.1 Purificação da argila	20
3.2.2 Modificação da argila	21
3.2.3 Determinação da área específica e distribuição de tamanho e volume total de poros	21
3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	21
3.2.5 Análise por difração de raios X	22
3.2.6 pH das soluções	22
3.2.7 Experimentos de adsorção	22
3.2.8 Cálculo dos parâmetros termodinâmicos.....	23
3.2.9 Obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	24
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Determinação da Área Específica, Distribuição de Tamanho e Volume Total de Poros	25
4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	29

4.3 Análise por Difração de Raios X	30
4.4 pH das Soluções	32
4.5 Experimentos de Adsorção	32
4.6 Aplicações da Regra de Duclaux-Traube	36
4.7 Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos	38
4.8 Isotermas de Langmuir e Freundlich	44
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES	52
5.1 Conclusões	52
5.2 Sugestões	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES: ANEXOS	60
Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	61
Anexo II: Dados experimentais referentes ao gráfico da distribuição de tamanho de poros.....	92
Anexo III: Dados experimentais referentes à construção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (T=77 K) em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita.....	93
Anexo IV: Dados experimentais referentes à cinética do processo de adsorção	94
Anexo V: Gráficos referentes à capacidade de adsorção dos adsorventes.....	95
Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube	98
Anexo VII: Gráficos relacionando o coeficiente de distribuição (K_D) em função da temperatura	103
Anexo VIII: Gráficos referentes à obtenção dos parâmetros termodinâmicos, (ΔH) e (ΔS)	106
Anexo IX: Gráficos referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich.....	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Propriedades físicas dos adsorventes.....	25
Tabela 4.2: Espaçamento basal das argilas.....	32
Tabela 4.3: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do ácido acético	42
Tabela 4.4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do ácido propiônico	43
Tabela 4.5: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do ácido butírico	44
Tabela 4.6: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o ácido acético	49
Tabela 4.7: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o ácido propiônico.....	50
Tabela 4.8: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o ácido butírico.....	51
Tabela AI. 1: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em carvão ativado.....	65
Tabela AI. 2: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em carvão ativado.....	67
Tabela AI. 3: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em montmorilonita	68
Tabela AI. 4: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em montmorilonita	70
Tabela AI. 5: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita	71
Tabela AI. 6: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em HDTMA-montmorilonita	73
Tabela AI. 7: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em carvão ativado.....	74
Tabela AI. 8: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em carvão ativado.....	76

Tabela AI. 9: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em montmorilonita	77
Tabela AI. 10: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em montmorilonita	79
Tabela AI. 11: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	80
Tabela AI. 12: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	82
Tabela AI. 13: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em carvão ativado	83
Tabela AI. 14: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em carvão ativado	85
Tabela AI. 15: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em montmorilonita	86
Tabela AI. 16: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em montmorilonita	88
Tabela AI. 17: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	89
Tabela AI. 18: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	91
Tabela AII. 1: Dados experimentais da distribuição de tamanho de poros	92
Tabela AIII. 1: Dados experimentais referentes à adsorção e dessorção de nitrogênio (T=77 K)	93
Tabela AIV. 1: Dados experimentais da cinética da adsorção	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Tipos de isotermas de adsorção	8
Figura 2.2: Tipos de histerese	9
Figura 2.3: Componentes básicos estruturais e moleculares das argilas silicatadas do tipo 2:1	14
Figura 3.1: Aparato experimental	23
Figura 4.1: Distribuição de tamanho de poros do carvão ativado	26
Figura 4.2: Distribuição de tamanho de poros da montmorilonita.....	27
Figura 4.3: Distribuição de tamanho de poros da HDTMA-montmorilonita.....	27
Figura 4.4: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em carvão ativado (T=77 K).....	28
Figura 4.5: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em montmorilonita (T=77 K).....	28
Figura 4.6: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em HDTMA-montmorilonita (T=77 K).....	29
Figura 4.7: Espectro no infravermelho da montmorilonita	30
Figura 4.8: Espectro no infravermelho da HDTMA-montmorilonita	30
Figura 4.9: Difratoograma da argila montmorilonita	31
Figura 4.10: Difratoograma da argila HDTMA-montmorilonita	31
Figura 4.11: Cinética da adsorção do ácido acético em carvão ativado a 298 K.....	33
Figura 4.12: Cinética da adsorção do ácido acético em montmorilonita a 298 K....	33
Figura 4.13: Quantidade de ácido acético adsorvido em carvão ativado	34
Figura 4.14: Quantidade de ácido acético adsorvido em montmorilonita.....	35
Figura 4.15: Quantidade de ácido acético adsorvido em HDTMA-montmorilonita	35
Figura 4.16: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 298 K.....	36

Figura 4.17: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 298 K	37
Figura 4.18: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 298 K	37
Figura 4.19: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido acético em carvão ativado	38
Figura 4.20: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido acético em montmorilonita.....	39
Figura 4.21: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido acético em HDTMA-montmorilonita.....	39
Figura 4.22: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido acético em carvão ativado.....	40
Figura 4.23: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido acético em montmorilonita	40
Figura 4.24: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido acético em HDTMA-montmorilonita	41
Figura 4.25: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido acético em carvão ativado	45
Figura 4.26: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido acético em carvão ativado	45
Figura 4.27: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido acético em montmorilonita	46
Figura 4.28: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido acético em montmorilonita	46
Figura 4.29: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita	47
Figura 4.30: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita	47
Figura AV. 1: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em carvão ativado	95
Figura AV. 2: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em montmorilonita.....	95
Figura AV. 3: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em HDTMA-montmorilonita	96

Figura AV. 4: Quantidade de ácido butírico adsorvido em carvão ativado	96
Figura AV. 5: Quantidade de ácido butírico adsorvido em montmorilonita.....	97
Figura AV. 6: Quantidade de ácido butírico adsorvido em HDTMA-montmorilonita	97
Figura AVI. 1: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 303 K.....	98
Figura AVI. 2: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 313 K.....	98
Figura AVI. 3: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 323 K.....	99
Figura AVI. 4: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 303 K	99
Figura AVI. 5: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 313 K	100
Figura AVI. 6: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 323 K	100
Figura AVI. 7: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 303 K	101
Figura AVI. 8: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 313 K	101
Figura AVI. 9: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 323 K	102
Figura AVII. 1: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em carvão ativado	103
Figura AVII. 2: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em montmorilonita.....	103
Figura AVII. 3: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita.....	104
Figura AVII. 4: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em carvão ativado	104
Figura AVII. 5: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em montmorilonita.....	105

Figura AVII. 6: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em HDTMA-montmorilonita.....	105
Figura AVIII. 1: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em carvão ativado.....	106
Figura AVIII. 2: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em montmorilonita	106
Figura AVIII. 3: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	107
Figura AVIII. 4: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em carvão ativado.....	107
Figura AVIII. 5: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em montmorilonita	108
Figura AVIII. 6: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	108
Figura AIX. 1: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em carvão ativado.....	109
Figura AIX. 2: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em carvão ativado.....	109
Figura AIX. 3: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em montmorilonita	110
Figura AIX. 4: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em montmorilonita	110
Figura AIX. 5: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	111
Figura AIX. 6: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	111
Figura AIX. 7: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em carvão ativado	112
Figura AIX. 8: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em carvão ativado	112
Figura AIX. 9: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em montmorilonita	113

Figura AIX. 10: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em montmorilonita	113
Figura AIX. 11: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	114
Figura AIX. 12: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	114

LEGENDA

a, b e c	Triplicatas dos experimentos de adsorção
b	Constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção [$L \cdot mg^{-1}$]
C_i	Concentração inicial do adsorvato em solução aquosa [$mg \cdot L^{-1}$]
C_f	Concentração final do adsorvato em solução aquosa [$mg \cdot L^{-1}$]
C_{fm}	Média da concentração final do adsorvato em solução aquosa [$mg \cdot L^{-1}$]
d	Espaçamento basal [Å]
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs [$J \cdot mol^{-1}$]
ΔH	Varição de entalpia [$J \cdot mol^{-1}$]
K_D	Coeficiente de distribuição [$cm^3 \cdot g^{-1}$]
k	Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção [$L \cdot g^{-1}$]
M_i	Quantidade inicial de adsorvato em solução aquosa [mg]
M_f	Quantidade final de adsorvato em solução aquosa [mg]
m	Massa do adsorvente [g]
n	Constante de Freundlich relacionada à intensidade da adsorção
n	Ordem de difração
P/P_0	Pressão relativa do nitrogênio
Q	Quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente [$mg \cdot g^{-1}$]
R	Constante dos gases [$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$]
ΔS	Varição de entropia [$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$]
T	Temperatura absoluta [K]
$(x/m)^0$	Constante de Langmuir que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada [$mg \cdot g^{-1}$]
x	Quantidade de adsorvato adsorvido [mg]
x_m	Média da quantidade de adsorvato adsorvida [mg]
V	Volume da solução [L]
V_{NaOH}	Volume de NaOH [mL]

LETRAS GREGAS

θ	Ângulo de difração [$^\circ$]
λ	Comprimento de onda [Å]
v	Estiramento ou deformação axial
v_{ass}	Estiramento assimétrico

RESUMO

FREITAS, Alessandra Ferraiolo de. **Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes**. Seropédica: UFRRJ, 2005. 114p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

Neste trabalho foi estudado o comportamento da adsorção de soluções aquosas de ácidos carboxílicos (acético, propiônico e butírico) em carvão ativado, argilas montmorilonita natural e modificada como uma função da temperatura e concentração inicial de adsorvato, através das isotermas de adsorção e de seus parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS). O carvão ativado apresentou uma maior capacidade de adsorção devido a sua área superficial relativamente alta, comparada aos demais adsorventes. Como a polaridade da superfície do adsorvente também exerce um papel fundamental no processo de adsorção, o caráter polar dos ácidos carboxílicos diminui com o aumento da cadeia de hidrocarbonetos, aumentando assim, a afinidade entre o carvão ativado (adsorvente apolar) e os ácidos. A capacidade de adsorção da montmorilonita modificada (adsorvente polar) é favorecida devido à intercalação do cátion orgânico entre as suas camadas, o que torna sua superfície, mais hidrofóbica e organofílica quando comparada à superfície da montmorilonita não modificada. Na caracterização dos adsorventes foram realizadas análises de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho de modo a explicar o comportamento da montmorilonita não modificada e da montmorilonita modificada frente à adsorção de soluções de ácidos carboxílicos. Os dados de adsorção, nas diversas temperaturas e concentrações, foram determinados por titulação volumétrica. A partir dos resultados experimentais, observou-se que a quantidade de ácidos carboxílicos adsorvidos na superfície do adsorvente aumenta com a concentração, a uma temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura, a uma concentração constante. Deste modo, as quantidades de ácidos carboxílicos adsorvidos pelos três adsorventes aqui estudados estão relacionados com a área superficial e polaridade dos adsorventes, concentração e solubilidade do adsorvato e temperatura da solução. Os parâmetros termodinâmicos (ΔH e ΔS) foram calculados através do gráfico do coeficiente de distribuição (K_D) em função da temperatura. Os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e variação de entalpia (ΔH) mostraram que a adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado, montmorilonita não modificada e montmorilonita modificada é um processo espontâneo e exotérmico. O decréscimo nos valores de ΔG , com o aumento da temperatura, indicam que a adsorção é favorecida em temperaturas altas e os valores positivos de ΔS indicam que as moléculas dos ácidos carboxílicos encontram-se mais desordenadas no estado adsorvido do que em solução. As análises dos resultados de adsorção obtidos nas temperaturas de 298, 303, 313 e 323 K, mostraram que os dados experimentais foram bem correlacionados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Palavras chave: variação de entalpia, variação de entropia, variação da energia livre de Gibbs

ABSTRACT

FREITAS, Alessandra Ferraiolo de. **Study of the fatty acids adsorption on different adsorbents material types**. Seropédica: UFRRJ, 2005. 114p. (Dissertation, Master of Science in Chemical Engineering).

This work is a study about the adsorption behavior of the fatty acids (acetic, propionic and butyric) from aqueous solutions on activated carbon and on modified and unmodified montmorillonite clays as a function of temperature and initial concentration of the adsorbate, through adsorption isotherms and their thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS). The activated carbon presented a higher adsorption capacity due to its relatively large surface area, compared to others adsorbents. The polarity of the adsorbent surface also plays a fundamental role in the adsorption process. The polarity characteristics of the fatty acids decrease with the increase in the length of non-polar hydrocarbon chain, accentuating the affinity between the activated carbon (non-polar adsorbent) and the acids. The adsorption capacity of modified montmorillonite (polar adsorbent) is favored due to the presence of the organic cation among its layers, which make the surface more hydrophobic and organophilic when compared to the unmodified montmorillonite surface. The characterization of the adsorbents was carried out with X-ray diffraction and a FT-IR spectroscopy analysis was accomplished in order to clarify the behavior of the modified and unmodified montmorillonite clays in presence of fatty acids solutions adsorption. The adsorption data at several temperatures and concentrations were determined by volumetric titration. The experimental results showed that the amount of fatty acids adsorbed in the adsorbents surface increases with the concentration, at constant temperature, and decreases with the increase of the temperature, at constant concentration. The amount of fatty acids adsorbed in the three adsorbents is related to the surface area and polarity of the adsorbent, concentration and solubility of the adsorbate and temperature of the solution. The thermodynamic parameters (ΔH and ΔS) were calculated from the curve relating the distribution coefficient (K_D) as a function of the temperature. The negative values of the Gibbs free energy variation (ΔG) and enthalpy variation (ΔH) showed that the fatty acids adsorption in activated carbon and in modified and unmodified montmorillonite clays is a spontaneous and an exothermic process. The decrease in the values of ΔG , with the increase of temperature, demonstrates that the adsorption is benefited by the high temperature and the positive values of ΔS demonstrates that the fatty acids molecules are in a more randomic condition in the adsorbed state than in solution. The analyses of the adsorption results obtained at the temperatures of 298, 303, 313 and 323 K showed that experimental data are well represented by the Langmuir and Freundlich isotherms models.

Key words: enthalpy variation, entropy variation, Gibbs free energy variation

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Atualmente, a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica é um dos principais problemas ambientais decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Devido à forte pressão ambiental sobre as empresas químicas, a estratégia atual do tratamento de águas residuais passa, sobretudo, pela redução dos efluentes na origem. Dentre as várias alternativas possíveis, a aplicação de tecnologias limpas providas de processos ambientalmente benéficos e sob desenvolvimento sustentável, são as mais desejadas, mas as menos viáveis pois, na maioria dos casos, necessitam de uma completa alteração de todo o processo. Uma alternativa é o reaproveitamento dos resíduos, especialmente, quando a quantidade de desperdício por unidade de produto é extremamente elevada, como é o caso das indústrias de alimentos, segmento da química fina e dos produtos farmacêuticos. Uma possível alternativa é a administração equilibrada dos efluentes dentro da própria unidade de produção, sem a introdução de grandes alterações no processo. Dessa forma, algumas das correntes podem ser reutilizadas com uma rentabilidade do consumo, enquanto outras podem ser reagrupadas e encaminhadas para um tratamento seletivo e diferenciado. De acordo com a natureza do resíduo, orgânico ou inorgânico, o escoamento sem tratamento prévio em poços, lagoas, rios, mares ou oceanos tende a ser gradualmente proibida, pois, além de potencialmente tóxica, pode reduzir os níveis de oxigênio dissolvido impedindo o desenvolvimento da fauna e flora aquáticas, além de provocar mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.

Os ácidos carboxílicos constituem uma importante classe de compostos de síntese em química fina e farmacêutica, bem como na produção de polímeros. São ainda utilizados como desinfetantes e como conservantes na indústria alimentícia e nos curtumes. Durante a sua utilização, uma quantidade significativa destes ácidos passa para as correntes de efluentes, escoando nas águas residuais. Os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são ainda poluentes importantes por constituírem eles próprios, o resultado da oxidação degradativa de moléculas maiores.

Além disso, os ácidos orgânicos têm sido encontrados no ar atmosférico nas fases gasosa, aquosa e particulada, em diferentes ambientes. Na fase gasosa, os ácidos acético e fórmico são os mais abundantes, enquanto que os ácidos de peso molecular mais alto, como os ácidos monocarboxílicos alifáticos de C_3 a C_{10} são encontrados em concentrações menores. Também são encontradas frações pequenas dos ácidos dicarboxílicos e ceto-ácidos. Na fase aquosa, devido ao baixo peso molecular e polaridade relativamente alta, os ácidos acético e fórmico estão presentes em quantidades significativas nas amostras de água de chuva, gelo, neve e névoa. Na fase particulada, geralmente são encontrados ácidos de elevado peso molecular e baixa volatilidade, como os ácidos dicarboxílicos e ácidos graxos. Os ácidos carboxílicos presentes no ar atmosférico podem ser classificados em poluentes primários e secundários. Quando emitidos diretamente das fontes são considerados primários e quando são provenientes de reações que ocorrem entre outras espécies na atmosfera, são

denominados poluentes secundários. De um modo geral, são originados através dos processos da queima de combustíveis fósseis, vegetação e matéria orgânica, processos de biossíntese por bactérias, fungos, insetos e plantas. Também são emitidos por veículos e formados *in situ* durante reações fotoquímicas, que são as principais responsáveis pela formação dos ácidos carboxílicos na atmosfera (SOUZA & CARVALHO, 2001).

Os ácidos carboxílicos não são considerados um perigo toxicológico direto, como alguns aldeídos, conhecidos por causarem mutações e carcinomas; porém, os ácidos orgânicos podem aumentar o crescimento de microrganismos em sistemas de distribuição de água ou reagir com cloro para formar haletos orgânicos indesejáveis (GAGNON, 1997 citado por DIAS, 1998).

Assim como a destilação, a desumidificação e a secagem, a adsorção também pode ser classificada como uma operação unitária da Engenharia de Separação.

Em geral, o processo de adsorção envolve a acumulação de moléculas de um adsorvato sobre a superfície exterior e interior (por exemplo, poro) de um adsorvente. Este fenômeno superficial é uma manifestação de interações entre os três componentes envolvidos, adsorvente, adsorvato e solvente. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (solubilidade) também pode influenciar a adsorção (FURUYA *et al.*, 1996).

O processo de adsorção, em superfícies sólidas, é um importante processo industrial no qual se deseja remover determinadas substâncias de um fluido atendendo a uma variada gama de aplicações como, por exemplo, purificação de óleos, clarificação de glucose, açúcar, gelatinas e elementos corantes presentes no produto tratado ou composto orgânico dissolvido e indesejável nas indústrias alimentícias; purificação de bebidas alcoólicas e clarificação de vinhos e sucos nas indústrias de bebidas; em indústrias farmacêuticas na fabricação de medicamentos como antibióticos e anestésicos onde seus insumos são purificados através de processos de descoloramento e descontaminação; em indústrias químicas na purificação de plastificantes, ácidos, álcoois e glicerinas; em tratamento de ar como a purificação de gases e tratamento de água como a purificação e clarificação; no tratamento de efluentes líquidos industriais, dos quais se quer extrair contaminantes deletérios ou inconvenientes; recuperação de solventes e muitas outras aplicações.

1.2 Objetivos

Tendo em vista a presença significativa de ácidos carboxílicos em efluentes industriais e no ar atmosférico, como citado acima, este trabalho de dissertação tem como objetivo estudar o comportamento da adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico, em diferentes materiais adsorventes através das isotermas de adsorção e de seus parâmetros termodinâmicos, ΔH (variação de entalpia), ΔS (variação de entropia) e ΔG (variação da energia livre de Gibbs), em soluções com diferentes concentrações e temperaturas.

Nos próximos capítulos são apresentados a revisão bibliográfica, os materiais e métodos estudados, os resultados experimentais e a discussão dos resultados. Diante dos resultados, são apresentadas futuras sugestões para a continuação do trabalho.

A revisão de literatura é feita no Capítulo 2. São apresentados os aspectos teóricos mais relevantes para a compreensão do processo de adsorção, assim como referências encontradas na literatura sobre suas aplicações.

No Capítulo 3 segue o desenvolvimento da metodologia experimental empregada na realização deste estudo.

No Capítulo 4 são apresentados e analisados todos os resultados obtidos para os vários experimentos realizados, evidenciando a influência da concentração e temperatura das soluções e das propriedades físico-químicas do adsorvente e adsorvato, sobre o processo de adsorção.

O Capítulo 5 encerra o estudo realizado, mostrando as conclusões observadas e apresentando sugestões para trabalhos futuros seguindo a mesma linha de pesquisa. Adicionalmente são apresentadas as referências bibliográficas, bem como os anexos que foram indicados nos devidos capítulos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O Fenômeno da Adsorção

A adsorção é a acumulação preferencial de um ou mais componentes do sistema na camada interfacial. A concentração na interface de uma substância adsorvida é diferente da sua concentração no interior da fase. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Para compensar estas forças residuais, sólidos e líquidos retêm em suas superfícies gases, vapores e substâncias dissolvidas.

A substância com capacidade de reter quantidades significativas de outras substâncias na superfície é chamada de adsorvente, enquanto que a substância que é adsorvida é chamada de adsorvato.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física não possui sítios específicos, não envolve o compartilhamento ou transferência de elétrons, o que mantém a individualidade das espécies que interagem. As interações são reversíveis e o adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças do tipo van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), cujos níveis de energia são próximos aos níveis de energia de condensação. A adsorção química é específica e existe o compartilhamento ou transferência de elétrons. O adsorvato encontra-se ligado (por exemplo, ligação covalente) à superfície por forças cujos níveis de energia se aproximam aos de ligações químicas.

Na adsorção química, as moléculas de adsorvato estão fortemente ligadas ao adsorvente por forças químicas e não podem se mover em torno da superfície. Ao contrário, na adsorção física existe a adsorção não localizada, quando as moléculas de adsorvato são capazes de se movimentar ao longo da superfície do adsorvente e a adsorção localizada, quando as moléculas são incapazes de se movimentar. A adsorção física localizada é explicada pelo fato de que a superfície do adsorvente é constituída de vários átomos, íons ou moléculas, que interagem com as moléculas de adsorvato diferentemente. Para que as moléculas de adsorvato se movimentem na superfície do adsorvente, elas devem superar definitivamente as barreiras potenciais. Entretanto, muitas vezes, tais barreiras não podem ser superadas porque são suficientemente grandes. Em temperaturas elevadas, a adsorção física localizada pode tornar-se não localizada devido ao aumento da energia cinética das moléculas e sua capacidade para superar as barreiras potenciais. A adsorção física ocorre espontaneamente. Para toda concentração de adsorvato existe um estado de equilíbrio de adsorção, similar ao equilíbrio entre condensação e evaporação. Quanto maior a concentração de adsorvato em solução, maior é a adsorção. Para toda temperatura, também existe um estado de equilíbrio. Quanto maior a temperatura, menor o processo de adsorção física. O efeito da temperatura na adsorção física obedece ao princípio de Le Chatelier-Braun sendo favorecido pela remoção de calor (VOYUTSKY, 1978).

Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química, se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

A adsorção de soluções é ligeiramente afetada pela polaridade e porosidade do adsorvente.

O efeito da porosidade do adsorvente depende da relação entre as dimensões dos poros do adsorvente e as moléculas de adsorvato. Quando a porosidade do adsorvente aumenta, a adsorção de moléculas pequenas das soluções usualmente aumenta porque adsorventes porosos têm uma grande ação seletiva e o efeito da natureza química de sua superfície também aumenta. Entretanto, esta dependência é válida somente quando moléculas de adsorvato são suficientemente pequenas e podem penetrar dentro dos poros. Moléculas grandes de adsorvato não podem penetrar nos poros estreitos do adsorvente e a adsorção decresce ou, em alguns casos, é muito demorada (VOYUTSKY, 1978).

Em consideração ao efeito da natureza química do adsorvato sobre a sua adsorção em um sólido, é difícil fazer algumas generalizações porque a adsorção de alguns adsorvatos depende muito da polaridade do adsorvente.

Adsorventes polares tendem a adsorver fortemente adsorvatos polares e fracamente adsorvatos não polares e vice-versa. Solutos polares tendem a ser adsorvidos fortemente de solventes apolares (baixa solubilidade) e fracamente de solventes polares (alta solubilidade) e vice-versa (SHAW, 1975).

2.2 Termodinâmica e Cinética do Processo de Adsorção

Dois aspectos de grande importância devem ser levados em consideração no estudo do processo de adsorção. São eles: os aspectos termodinâmico e cinético.

▪ Aspecto termodinâmico

A adsorção física de uma fase gasosa é invariavelmente exotérmica, como pode ser mostrado por um simples argumento termodinâmico. Como o grau de liberdade rotacional das espécies adsorvidas deve ser menor do que o grau de liberdade das moléculas na fase gasosa, a variação da entropia na adsorção ($\Delta S = \Delta S_{\text{ads}} - \Delta S_{\text{gasosa}}$) é necessariamente negativa (RUTHVEN, 1984).

Para que uma adsorção significativa e espontânea aconteça, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) também deve ser negativa. A partir da relação termodinâmica,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

tem-se que o processo de adsorção é exotérmico, com isso a variação de entropia (ΔH) é negativa.

Geralmente, esta análise também é aplicada para a adsorção de fase líquida, embora o argumento termodinâmico, neste caso, seja menos convincente podendo aparecer exceções (RUTHVEN, 1984).

Segundo ATKINS (1998), o adsorvato dissociado tem uma alta mobilidade translacional na superfície do adsorvente. Por exemplo, H_2 é adsorvido endotermicamente em vidro porque existe um aumento da entropia translacional acompanhado da dissociação das moléculas em átomos, os quais se movem livremente sobre a superfície. Neste caso, a variação de entropia no processo $H_2(g) \rightarrow 2H(\text{vidro})$ é suficientemente positiva para superar a pequena variação de entalpia positiva. A

entalpia de adsorção depende da extensão da superfície coberta principalmente porque as partículas adsorvidas interagem entre si. Se as partículas repelem uma às outras (CO em paládio) a adsorção se torna menos exotérmica (a entalpia de adsorção é menos negativa) com o aumento da superfície coberta. Se as partículas de adsorvato se atraem (O₂ em tungstênio), tendem a formar aglomerados. Estes adsorvatos também mostram transições de ordem-desordem quando são aquecidos e as interações partícula-partícula são superadas devido ao movimento térmico.

A energia livre padrão (ΔG) de adsorção pode ser relacionada com a constante de equilíbrio (K). Supondo que a adsorção é um processo de partição seletiva do adsorvato na região interfacial, então:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.2)$$

Se o ΔG é o termo correspondente à transferência das espécies em solução (s) para a interface (i), então pode ser expresso como:

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{x_i}{x_s} \right) \quad (2.3)$$

onde x_i é a concentração do adsorvato na interface, x_s é a concentração do adsorvato na solução, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Vários fatores podem contribuir para o processo de adsorção, tais como: atração eletrostática, ligação covalente, ligação de hidrogênio ou interação apolar e polar entre o adsorvato e adsorvente. A dessolvatação das espécies a partir da interface, devido à adsorção de moléculas e a solvatação das espécies em solução, também contribui para energia total do sistema. Além disso, a interação lateral entre as espécies adsorvidas também pode contribuir para este processo.

▪ Aspecto Cinético

Fornecer informação sobre a velocidade de adsorção. Esta velocidade depende do tamanho e estrutura da molécula do adsorvato, natureza do solvente e porosidade do adsorvente. Depende ainda do transporte do adsorvato a partir da solução até a superfície do adsorvente, podendo esta etapa ser controlada pelo processo de difusão.

2.3 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é o método utilizado para avaliar o mecanismo de adsorção. São equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade de uma determinada substância adsorvida e sua quantidade remanescente na solução em equilíbrio (DIAS *et al.*, 2001).

Fatores importantes devem ser considerados, como: a natureza da interação entre adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão da adsorção (monocamada ou multicamada), interação do solvente com superfície sólida (efeito solvatação) e os efeitos da temperatura e pH. No caso da adsorção de uma solução, a quantidade de material adsorvido depende da

natureza do adsorvente e do soluto, da área superficial do adsorvente, da concentração do soluto na solução e da temperatura.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As mais comumente utilizadas por muitos autores no estudo de adsorção são as de Langmuir e Freundlich (AKSU & KABASAKAL, 2004; ASHEH *et al.*, 2003; BENKHEDDA *et al.*, 2000; BERKET *et al.*, 1997; FURUYA *et al.*, 1996; HOCINE *et al.*, 2004; KARAKAS *et al.*, 2003; KHAN *et al.*, 1997; KUMAR *et al.*, 2003; LYUBCHIK *et al.*, 2004; QADEER & HANIF, 1995; RAUF & TAHIR, 2000; TAHIR & RAUF, 2003, 2004; WITTHUHN *et al.*, 2005).

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinações químicas.

Considera-se que a superfície sólida contém um número fixo de sítios de adsorção e no equilíbrio, em qualquer temperatura e pressão de gás, uma fração θ de sítios é ocupada por moléculas adsorvidas, e uma fração $1-\theta$ não se encontra ocupada, cada sítio pode manter apenas uma molécula adsorvida, o calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração coberta θ . Não existe interação entre as moléculas situadas em sítios diferentes, sendo que, a probabilidade de uma molécula condensar sobre um sítio não ocupado ou abandonar um sítio ocupado, não depende de os sítios vizinhos estarem ou não ocupados (MOORE, 1976).

A isoterma de Langmuir é comumente apresentada como:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)^0 bC}{1 + bC} \quad (2.4)$$

rearranjando para a forma linear, tem-se que:

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b(x/m)^0} \frac{1}{C} + \frac{1}{(x/m)^0} \quad (2.5)$$

onde x é a massa de soluto adsorvida, m é a massa do adsorvente, C é a concentração do soluto no equilíbrio, $(x/m)^0$ é a constante de Langmuir que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível e b é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

A isoterma de Freundlich é uma relação, puramente empírica, que descreve a adsorção em uma ampla variedade de sistemas e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo pode ser expresso por:

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad (2.6)$$

aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação,

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + n \log C \quad (2.7)$$

onde x , m e C têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isoterma de Langmuir; k e n são constantes de Freundlich que dependem de diversos fatores experimentais e estão relacionadas à capacidade e intensidade da adsorção.

Segundo a classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) (BRUNAUER *et al.*, 1940 citado por GREGG & SING, 1982), as isothermas de adsorção podem ser agrupadas em um dos cinco tipos, apresentados na Figura 2.1.

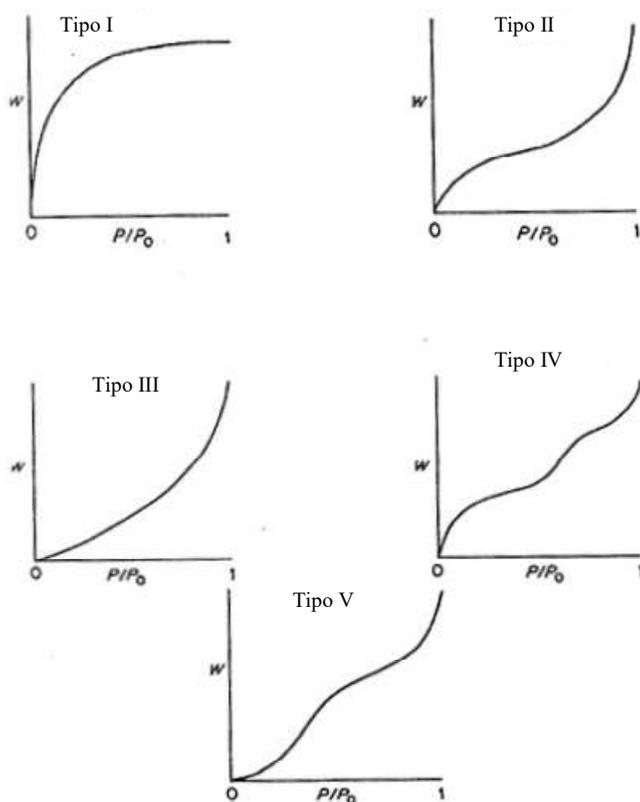


Figura 2.1: Tipos de isothermas de adsorção

Na Figura 2.1, as isothermas do tipo I ou isothermas de Langmuir são exibidas por sólidos microporosos (adsorção química ou física) que apresentam uma superfície externa relativamente pequena, por exemplo, peneiras moleculares. Sólidos não porosos ou macroporosos que apresentam interações adsorvente-adsorvato fracas, exibem

isotermas do tipo II. Este tipo de isoterma corresponde à adsorção de multicamadas sobrepostas e a quantidade adsorvida tende para o infinito quando P/P_0 se aproxima de 1. Isotermas do tipo III são convexas ao eixo P/P_0 e são exibidas por sólidos não porosos ou macroporosos. Um exemplo bem conhecido é a adsorção de vapor d'água em carbono não poroso. Isotermas do tipo IV estão associadas à condensação capilar nos mesoporos e sua porção inicial segue a mesma trajetória das isotermas do tipo II. Isotermas do tipo V são exibidas por sólidos micro ou mesoporosos e se diferenciam das isotermas do tipo III devido ao fenômeno de histerese. As isotermas do tipo I, II e III são geralmente reversíveis, mas materiais microporosos que apresentam este tipo de isotermas podem exibir histerese. Tipos IV e V, associadas a mesoporosidade, usualmente exibem histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção (GREGG & SING, 1982).

A Figura 2.2 mostra os cinco tipos de histerese identificados por BOER (BOER, 1958 citado por GREGG & SING, 1982).

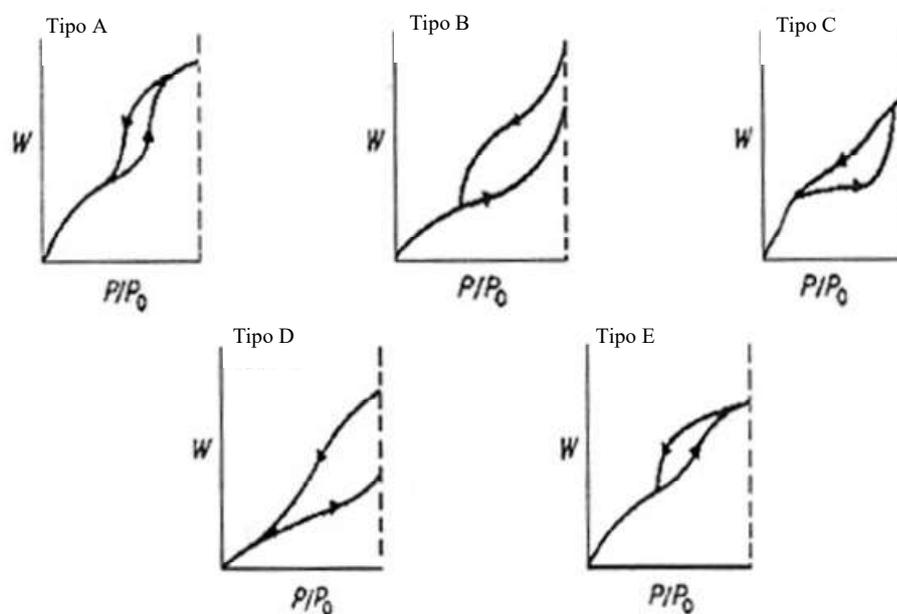


Figura 2.2: Tipos de histerese

Histerese do tipo A é atribuída a poros cilíndricos e a histerese do tipo B está associada à forma estreita e comprida dos poros (tipo fenda). Sólidos com poros em forma de cunha exibem histerese do tipo C e sólidos que apresentam poros com abertura estreita ou em forma de garrafa, exibem histerese do tipo D e E, respectivamente.

2.4 Regra de Duclaux-Traube

A parte polar de uma molécula de surfactante deve ter grupos que possuem um momento de dipolo suficientemente grande: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, NH_2 , $-\text{SH}$, CN , NO_2 , $-\text{NCS}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. A parte apolar é usualmente um radical alifático ou aromático. O comprimento do radical hidrocarboneto afeta fortemente a atividade superficial da molécula. Duclaux e Traube investigaram a tensão superficial de séries homólogas de

ácidos graxos saturados. Eles verificaram que a atividade superficial destas substâncias na interface solução-ar aumenta com o aumento do radical hidrocarboneto, em média, 3,2 vezes por grupo CH_3 . Outra formulação da regra de Duclaux-Traube é que, quando o comprimento da cadeia de ácido graxo aumenta aritmeticamente, a atividade superficial aumenta geometricamente. De uma forma geral, a solubilidade dos ácidos graxos diminui de acordo com o aumento da cadeia de hidrocarboneto, com isso, as moléculas têm uma maior tendência a passar da solução para a superfície do adsorvente (VOYUTSKY, 1978).

2.5 Adsorção em Carvão Ativado

Durante as últimas décadas, a investigação do processo de adsorção em carvão ativado tem confirmado a sua grande potencialidade como uma importante tecnologia de separação e purificação, largamente utilizada em muitos processos industriais, que têm como objetivo remover substâncias deletérias ou inconvenientes. Entre uma ampla e variada gama de aplicações, pode-se citar a remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas de produtos das indústrias de alimentos, bebidas, farmacêuticas, químicas e petroquímicas. O carvão ativado também tem sido muito utilizado no tratamento de água potável e de efluentes industriais (BEMBNOWSKA *et al.*, 2003; KHAN *et al.*, 1997; KUMAR *et al.*, 2003; LYUBCHIK *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2004; WIDJAJA *et al.*, 2004) e como adsorvente de contaminantes nocivos do ar.

A estrutura do carvão ativado é constituída basicamente de microcristais de grafite empilhados numa orientação randômica. Os espaços entre os cristais formam os microporos. Os anéis aromáticos condensados nos cristais de grafite são os responsáveis pelas propriedades hidrofóbicas da superfície microporosa (SNOEYINK & WEBER, 1967 citado por FURUYA *et al.*, 1996).

A capacidade de adsorção do carvão ativado não está apenas relacionada com a área superficial e estrutura do poro, mas também com a natureza química dos adsorvatos e pH das soluções (KARAKAS *et al.*, 2003). Outros fatores que podem afetar a adsorção, de modo significativo, são a granulometria, teor de cinzas, alta resistência mecânica e o processo de ativação a que o carvão foi submetido (AHMEDNA *et al.*, 1999; PENDYAL *et al.*, 1998), viscosidade e temperatura da fase líquida, tempo de contato do adsorvente com a solução e solubilidade do adsorvato.

KUMAR *et al.* (2003) estudaram a adsorção de catecol e resorcinol em carvão ativado. Observou-se que a quantidade de catecol adsorvida foi maior em relação ao resorcinol, devido a sua menor solubilidade em solução.

QADEER & HANIF (1995) investigaram a adsorção de íons disprósio (série dos lantanídeos) em carvão ativado como uma função da temperatura e da concentração. Os resultados mostraram que o percentual de adsorção e o coeficiente de distribuição (K_D) diminuíram com o aumento da concentração. Analisando a influência da temperatura, observou-se que K_D aumenta com a mesma. Valores positivos dos parâmetros termodinâmicos (entropia e entalpia), mostraram que o processo é endotérmico, um fato contrário às observações usuais de exotermicidade. Sob estas condições, o processo de adsorção foi espontâneo e um decréscimo nos valores da energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura mostrou que a adsorção dos íons foi favorecida em temperaturas. Os autores também verificaram que a presença de alguns cátions e ânions, por serem co-adsorvidos, diminuem a capacidade de adsorção e a seletividade do carvão ativado.

FURUYA *et al.* (1996) tiveram como objetivo desenvolver uma correlação entre a isoterma de Freundlich e as propriedades moleculares dos três componentes básicos da

adsorção: adsorvente, adsorvato e solvente. O estudo focou a relação entre as propriedades dos adsorvatos utilizados (fenol, clorofenóis e nitrofenóis) e o expoente $1/n$ de Freundlich, que está relacionado à afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Observou-se que, em um mesmo intervalo de concentração, os clorofenóis são mais adsorvidos por carvão ativado do que os nitrofenóis, o que não foi consistente com os dados de solubilidade, indicando que o processo de adsorção não foi controlado pela afinidade dos compostos fenólicos com as moléculas de água. O percentual de poros na superfície do carvão ativado, coberto por moléculas fenólicas, foi melhor calculado pelo quociente entre a concentração de adsorvato (C_e) e sua solubilidade (C_s), o que gera uma isoterma de Freundlich modificada ($q_s = k'(C_e/C_s)^{1/n}$) em comparação com o cálculo tradicional (concentração inicial-concentração final).

KHAN *et al.* (1997) estudaram a adsorção de compostos orgânicos fenólicos (fenol, o-clorofenol, m-clorofenol, p-clorofenol e m-cresol) de soluções aquosas em carvão ativado. Os adsorvatos (o-, m- e p-clorofenol) são mais fortemente adsorvidos quando comparados ao fenol e m-cresol devido à forte polaridade, solubilidade e extenso tamanho e pesadas moléculas de cloro derivados que inibem a adsorção de outros solutos. O adsorvente apresentou uma maior seletividade por m-clorofenol do que por o- e p-clorofenol devido a sua menor solubilidade em água.

AKSU & KABASAKAL (2004) estudaram a capacidade de adsorção do carvão ativado para remover ácido 2,4-diclorofenoxi acético (2,4-D) de soluções aquosas em função da temperatura, pH e concentração inicial. Observou-se que a adsorção é altamente dependente destes parâmetros. A remoção de 2,4-D por carvão ativado foi praticamente constante quando o pH da solução aumentou de 2,0 para 3,0 e decresceu significativamente até valores de pH iguais a 8,0. O pH ocasionou mudanças na superfície do adsorvente e no grau de ionização do adsorvato. A capacidade de adsorção do carvão ativado aumentou com a concentração inicial da solução e a temperatura. A uma temperatura constante, a quantidade de 2,4-D adsorvida aumentou de 98,0 para 470,0 mg.g^{-1} quando a concentração aumentou de 103,0 para 624,0 mg.L^{-1} . O percentual de adsorção aumentou de 75,3 para 86,3% quando a temperatura variou de 25 para 45°C. O aumento do tamanho do poro ou ativação da superfície do adsorvente e ainda, o possível aparecimento de novos sítios nesta superfície devido à ruptura de ligações foram os motivos atribuídos ao aumento da quantidade de 2,4-D adsorvido no carvão ativado com a temperatura. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico e as moléculas de 2,4-D encontram-se mais desordenadas na interface sólido-solução.

KARAKAS *et al.* (2003) compararam a capacidade de adsorção de compostos orgânicos tais como fenol, 3-aminofenol, 3-clorofenol e azul de metileno entre o carvão ativado comercial (CAC, na sigla em inglês) e o carvão ativado proveniente da carbonização do polímero divinilbenzeno (PAC, na sigla em inglês). As duas amostras de carvão ativado apresentaram isotermas de adsorção e dessorção do tipo I, com pequena histerese, indicando volume de mesoporo muito pequeno. O PAC apresentou maior volume de mesoporo e menor volume de microporo do que o CAC e, conseqüentemente, uma menor área superficial. Os grupos básicos ligeiramente maiores no PAC causaram um aumento na adsorção de compostos fenólicos devido à formação de complexos doadores (oxigênios da superfície do adsorvente) e aceptores (anel aromático do adsorvato) de elétrons.

LYUBCHIK *et al.* (2004) realizaram um estudo cinético e termodinâmico da adsorção de Cr(III) em carvão ativado proveniente de uma mistura de resíduos orgânicos (A) e compararam os resultados obtidos àqueles encontrados com a adsorção de Cr(III) em um carvão comercial (B) sob condições similares de temperatura,

concentração inicial de adsorvato e massa de adsorvente. A energia de ativação, relativamente baixa (~ 60 kJ/mol), encontrada para o primeiro, sugeriu um processo controlado pela difusão enquanto que o valor relativamente alto (92 kJ/mol), encontrado para o segundo, indicou um processo controlado por reações químicas. O coeficiente de distribuição (K_D) e a quantidade de Cr(III) adsorvida no carvão A decresceu com o aumento de temperatura até atingir 40 °C, depois aumentou, enquanto que o carvão B apresentou uma tendência contrária. O processo de adsorção de Cr(III), nos dois adsorventes estudados, é espontâneo e endotérmico. A variação de entropia positiva indica existência de reações de substituição e troca iônica.

WANG *et al.* (2004) investigaram o efeito das propriedades físico-químicas superficiais (área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros e tratamento ácido com HCl e HNO₃) na capacidade de adsorção de diferentes tipos de carvão ativado por soluções aquosas do pigmento azul de metileno. A capacidade de adsorção não foi consistente com a área superficial e o volume total de poros e sim com o volume do microporo, ou seja, o carvão ativado com microporo de maior volume adsorveu uma maior quantidade do pigmento, em comparação com os outros que apresentaram uma maior área superficial e volume total de poros. A adsorção foi significativamente melhorada quando se aumentou o pH da solução. Embora o tratamento com HCl e HNO₃ tenha aumentado ligeiramente a área superficial e o volume total de poros, observou-se uma redução na capacidade de adsorção. O tratamento ácido removeu os grupos hidroxilas e produziu grupos ácidos na superfície do carvão reduzindo as interações entre as moléculas de azul de metileno e o adsorvente.

WIDJAJA *et al.* (2004) avaliaram o desempenho do processo de lodo ativado com carvão ativado em pó (PACT, na sigla em inglês), baseando-se na capacidade de adsorção do carvão ativado por 3,5-diclorofenol (3,5-DCP). A influência de substâncias orgânicas dissolvidas (DOM, na sigla em inglês) no lodo sobre a capacidade de adsorção do carvão ativado também foi avaliada. Verificou-se que a adsorção de 3,5-DCP pelo lodo ativado que não continha o carvão foi insignificante comparada ao PACT. A remoção de 3,5-DCP por carvão ativado não foi afetada pela matéria orgânica de pequena massa molecular. O biofilme desenvolvido (substâncias poliméricas extracelulares provenientes de metabólitos de bactérias) na superfície do carvão e DOM de grande massa molecular diminuíram a capacidade de adsorção.

2.6 Adsorção em Argilas

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito à sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos (AGUIAR *et al.*, 2002). As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas (LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

As parcelas mais ativas do solo são aquelas em estado coloidal e existem dois tipos distintos de matéria coloidal, orgânico e inorgânico, misturados entre si. O tipo orgânico está representado sob a forma de minerais argilosos das diversas formas. De uma maneira geral, são reconhecidos dois grupos de argilas: as argilas silicatadas e as argilas óxido-hidratadas de ferro e de alumínio. As mais importantes argilas silicatadas são conhecidas como filossilicatos (do Grego *phullon*, folha), admitindo uma estrutura em forma de folha ou de plaqueta. São caracterizadas por lâminas alternadas compostas de placas de cátions minerais circundados e ligados entre si por placas de ânions oxigênio e hidroxila. Um tipo de lâmina é denominada por silício, o outro por alumínio e/ou magnésio. O bloco estrutural básico para uma lâmina denominada por silício

compõe-se de uma unidade com um cátion silício, circundado por quatro ânions oxigênio. É denominada sílica tetraédrica, por causa da sua configuração quadrilateral. Uma lâmina tetraédrica consiste num sistema interligado de uma série de tetraedros de sílica retidos horizontalmente por ânions oxigênio compartilhados. O segundo tipo de lâmina (octaédrica) dispõe de um íon alumínio (ou magnésio), circundado por íons oxigênio ou hidroxila, proporcionando um bloco estrutural de oito lados, denominado octaedro. Uma lâmina em que há predominância de alumínio é denominada dioctaédrica, enquanto outra em que há predominância de magnésio é chamada de trioctaédrica. O silício na lâmina tetraédrica e o alumínio e o magnésio na lâmina octaédrica estão sujeitos à reposição ou substituição por outros íons de tamanho semelhante. O raio iônico do alumínio é apenas ligeiramente maior do que o silício; por conseguinte, o alumínio pode se ajustar ao centro do tetraedro no lugar do silício, o que acontece em algumas argilas. À medida que se formam alguns silicatos, parte do silício na lâmina é deslocada pelo alumínio, sem modificar a estrutura básica do cristal. Este processo denominado substituição isomórfica, é comum na natureza e é responsável por uma grande variabilidade nas argilas silicatadas. A substituição isomórfica também ocorre na lâmina octaédrica. Íons ferro e zinco possuem tamanhos semelhantes àqueles do alumínio e do magnésio. Portanto, tais íons poderão ajustar-se nas posições do alumínio e do magnésio, como íon central na lâmina octaédrica. Na substituição isomórfica numa lâmina dioctaédrica, quando um íon de duas cargas, como o Mg^{2+} , toma o lugar de outro com três cargas, como o Al^{3+} (ou Al^{3+} toma o lugar do Si^{4+} na lâmina tetraédrica), deixam cargas residuais de ânions oxigênio nas lâminas. Este tipo de substituição é responsável pelo total de carga negativa presente em várias argilas silicatadas e por outro lado, pela capacidade de adsorção dos cátions (BRADY, 1989).

Esta carga é compensada por um enxame de cátions, intersticiais ou trocáveis (Na^+ , K^+ , H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , etc) que estão livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução, além de serem atraídos tanto pela superfície interna como pela externa (AGUIAR *et al.*, 2002).

O grupo da smectita que inclui montmorilonita, beidelita, nontrita e saponita, considerados minerais expansíveis do tipo 2:1, são caracterizados por uma lâmina octaédrica intercalada no permeio de duas lâminas tetraédricas. Os componentes básicos estruturais e moleculares das argilas silicatadas do tipo 2:1 estão ilustrados na Figura 2.3.

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das camadas da montmorilonita são frouxamente retidas entre si, por ligações de oxigênio-oxigênio e de oxigênio-cátion. Estas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia das partículas dos minerais (AGUIAR *et al.*, 2002).

Cátions permutáveis associados a moléculas de água são atraídos para o permeio das camadas (espaço entre as camadas), ocasionando expansão do reticulado cristalográfico. O permeio da água e de cátions para os espaços de permeio das camadas dos cristais de smectita expõe uma superfície interna muito grande, que excede de muito a face externa destes minerais (BRADY, 1989).

Geralmente, as propriedades das argilas podem ser aumentadas ou modificadas pela ativação alcalina, ativação ácida ou modificação orgânica devido à substituição de cátions permutáveis.

Se a argila tem cátions metálicos ocupando os sítios de troca catiônica, sua superfície é hidrofílica porque as moléculas de água presentes na camada de hidratação solvatam estes cátions. Tal superfície não é um bom adsorvente para remoção de moléculas orgânicas hidrofóbicas, as quais são pouco solúveis em água (BOYD *et al.*,

1988). Quando íons metálicos são substituídos por grandes cátions orgânicos, ocorre um aumento no espaçamento basal da argila e a superfície hidrofílica torna-se hidrofóbica ou organofílica (COELHO & PAWLISZYN, 2004).

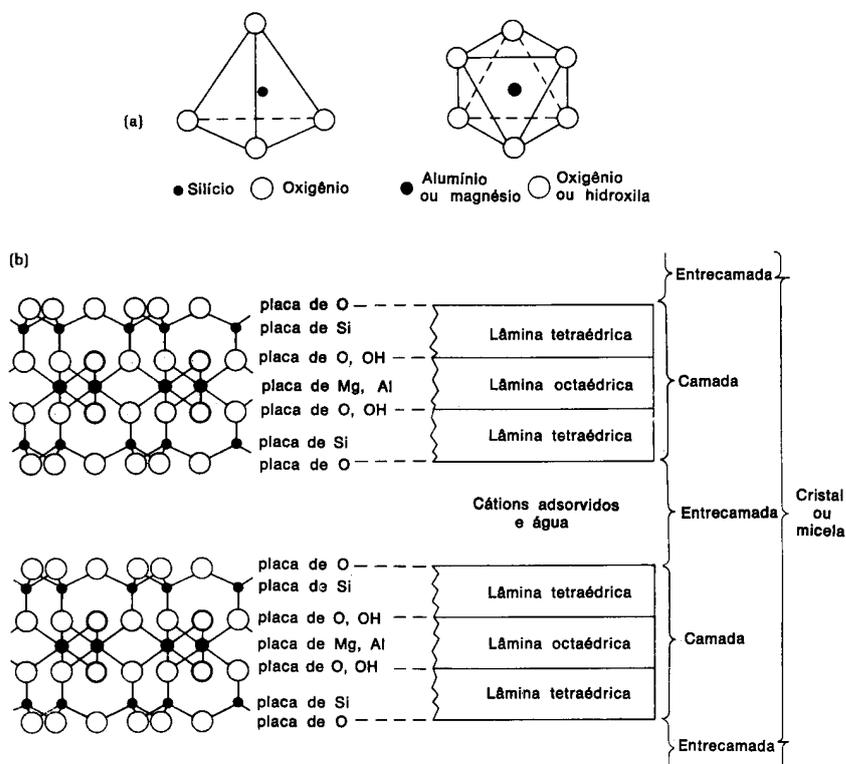


Figura 2.3: Componentes básicos estruturais e moleculares das argilas silicatadas do tipo 2:1 (a) Estrutura tetraédrica e estrutura octaédrica. (b) Cristais de argilas, as placas de silício e de alumínio (ou magnésio) alternam-se com placas de íons oxigênio e hidroxila. Combinações de lâminas tetraédricas e octaédricas são denominadas camadas. Estas camadas são separadas por entre-camadas, nas quais encontram-se água e cátions adsorvidos. Muitas camadas compõem cada cristal ou micela (microcélula) (BRADY, 1989)

Segundo NZENGUNG *et al.* (1996), dependendo da hidrofobicidade dos substituintes orgânicos, as argilas resultantes das reações de troca iônica são classificadas em duas categorias: (1) argilas organofílicas, provenientes da substituição de cátions metálicos por cátions de amônio tendo um ou mais substituintes de cadeia alquil longa, tais como, hexadeciltrimetilamônio (HDTMA⁺) e benzildimetiltetradecilamônio (BDTDA⁺) e (2) argilas adsorptivas, provenientes de íons de amônio quaternário tendo substituintes relativamente pequenos, como, por exemplo, tetrametilamônio (TMA⁺) e trimetilfenilamônio (TPMA⁺).

Não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila são a composição mineralógica, distribuição granulométrica das partículas, teor de eletrólitos dos cátions trocáveis e dos sais solúveis, natureza e teor dos componentes orgânicos, características dos depósitos argilosos, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou

paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros (AGUIAR *et al.*, 2002).

As argilas organicamente modificadas mostram inúmeras aplicações promissoras na prevenção da poluição e remediação ambiental, incluindo o tratamento de efluentes como extensões do carvão ativado (SHENG *et al.*, 1996).

Segundo BEALL (2003), as argilas modificadas podem ser aplicadas industrialmente no tratamento de resíduos (águas ácidas provenientes da perfuração de poços de petróleo), no tratamento de água potável (tratamento do ácido húmico e trihalometanos) e da água de processo. No tratamento da água de processo, colunas contendo argilas organicamente modificadas são utilizadas na remoção de moléculas orgânicas de ácido húmico, presentes na água de alimentação das caldeiras.

WITTHUHN *et al.* (2005) utilizaram, como adsorvente, a montmorilonita modificada com dodeciltrimetilamônio (C_{12} -MM) e a montmorilonita modificada com dioctadecildimetilamônio ($2C_{18}$ -MM), para estudar o processo de adsorção de 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) e a sua influência em técnicas de remediação na biodegradação do mesmo. Os resultados mostraram que as duas argilas têm uma alta capacidade de adsorção por 2,4-DCP, permaneceram estáveis em presença dos microrganismos e não influenciaram o crescimento dos mesmos.

Para avaliar se as argilas modificadas são considerados bons adsorventes no tratamento de resíduos, outras características tais como taxa de sedimentação, estabilidade e possível dessorção dos adsorvatos retidos nas argilas devem ser consideradas em adição à sua capacidade de adsorção, segundo YANG *et al.* (2002). A magnitude e o mecanismo de adsorção são funções da capacidade de troca catiônica da argila, da estrutura molecular e quantidade de cátion orgânico intercalado entre as suas camadas, da solução e da estrutura molecular do soluto.

Vários autores investigaram, através da análise de difração de raios X (DRX), as alterações químicas e estruturais de argilas montmorilonitas modificadas (JIANG *et al.*, 2002, 2003; LU *et al.*, 2003; NZENGUNG *et al.*, 1996; SORA *et al.*, 2005; XI *et al.*, 2004).

LU *et al.* (2003) observaram pelas análises de difração de raios X que o espaçamento basal da argila modificada com carbonato de sódio aumentou de 12,65 para 15,49Å e da argila modificada com TMA⁺ e octadeciltrimetilamônio (ODTMA⁺) aumentou de 12,65 para 16,54Å e de 12,65 para 23,11Å, respectivamente.

XI *et al.* (2004) verificaram um aumento no espaçamento basal de 11,69 para valores superiores a 20Å com o aumento da concentração de surfactante ODTMA⁺. De acordo com a capacidade de troca catiônica (CEC, na sigla em inglês) da argila modificada, observou-se a formação de diferentes arranjos das moléculas do surfactante entre as camadas do argilomineral.

Segundo SORA *et al.* (2005), o espaçamento basal de cada argila organicamente modificada varia de acordo com a concentração e o tipo de cátion orgânico. As argilas modificadas com uma menor e maior quantidade de DMDTA⁺ (dimethyl-ditallow-ammonium) apresentaram um espaçamento basal de 27,9 e 33,2Å, respectivamente, enquanto que a argila modificada com BDMTA⁺ (benzil-dimethyl-tallow-ammonium) apresentou um espaçamento de 19,0Å. As argilas modificadas com o sal de amônio quaternário contendo um grupo aromático (BDMTA⁺), apresentaram uma maior quantidade de 2-cloroanilina (2-CA) adsorvida, em comparação a quantidade adsorvida pelas argilas modificadas com o sal de amônio quaternário contendo grupos alifáticos (DMDTA⁺).

JIANG *et al.* (2002, 2003) modificaram argilas montmorilonitas (KSF e K10) com Al, Fe, Al/Fe, HDTMA, Al/HDTMA, Fe/HDTMA e Al/Fe/HDTMA. Foram

avaliadas as propriedades estruturais e superficiais das argilas, assim como a sua capacidade de adsorção por contaminante orgânico (fenol) e inorgânico (cobre). Os resultados mostraram que, após a modificação, o espaçamento basal e o comportamento da adsorção foram significativamente afetados pelo tipo de argila e condições de modificação. O espaçamento basal da argila KSF foi maior do que o da argila K10, mesmo sendo a área superficial da K10, aproximadamente 10 vezes maior do que a área superficial da KSF, o que resulta num maior processo de adsorção de cobre e fenol por KSF modificada do que com K10. Verificou-se também um maior aumento do espaçamento basal em argilas modificadas com metais/surfactante. Isso se deve ao fato de que Fe^{3+} e Al^{3+} formam grandes agregados com surfactantes, maiores do que espécies catiônicas sozinhas e estas espécies catiônicas têm maior probabilidade de sofrer hidrólise antes da análise de difração de raios X, o que resulta em um colapso parcial do espaço entre as camadas. As argilas modificadas com Fe^{3+} e/ou Al^{3+} possuem maior afinidade por Cu do que argilas modificadas com surfactantes, as quais possuem maior afinidade por impurezas orgânicas e argilas modificadas com ambos reagentes, $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ e HDTMA^+ possuem capacidade de adsorver contaminantes orgânicos e inorgânicos.

BOYD *et al.* (1988) analisaram o processo de adsorção de pentaclorofenol (PCP) em smectitas modificadas com diferentes cátions orgânicos, dioctadecildimetilamônio (DODMA^+), HDTMA^+ , hexadecilpiridina (HDPY^+), trimetilfenilamônio (TMPA^+), TMA^+ , 4-mercaptopiridina (4-MP^+) e amônio (NH_4^+). A adsorção de PCP em smectitas modificadas com HDPY^+ foi quase tão efetiva quanto a adsorção de PCP por smectitas modificadas com DODMA^+ e HDTMA^+ . Ao contrário, smectitas modificadas com TMA^+ e TMPA^+ mostraram características de sorção muito fracas por PCP enquanto que aquelas modificadas com 4-MP^+ e NH_4^+ apresentaram uma afinidade um pouco maior, mostrando que a capacidade de remoção de PCP de soluções aquosas aumentou em função da hidrofobicidade do cátion presente na argila. Também foi observado que as isotermas de PCP em smectita modificada com HDTMA^+ não foram afetadas pelo pH.

KIM *et al.* (1996) investigaram o comportamento da adsorção de fenóis (2-clorofenol, 3-cianofenol e 4-nitrofenol) em montmorilonita tratada com HDTMA^+ . A afinidade da argila modificada por 2-clorofenol é maior do que por 4-nitrofenol e 3-cianofenol. A capacidade de adsorção decresceu, devido às diferentes afinidades da HDTMA -montmorilonita por fenóis, que podem ser explicadas pelas interações de van der Waals, entre o grupo final do cátion orgânico e o soluto (diferentes massas moleculares dos compostos fenólicos) e pelo impedimento estérico, relacionado à forma e tamanho destes compostos. O comportamento competitivo da adsorção, de cada sistema binário, também foi estudado e observou-se que o 2-clorofenol é mais adsorvido quando em presença de 3-cianofenol e 4-nitrofenol; o 4-nitrofenol é mais adsorvido em presença do 3-clorofenol. Quando se analisou o sistema composto pelos três fenóis, verificou-se que a adsorção decresce na seguinte ordem: 2-clorofenol > 4-nitrofenol > 3-cianofenol.

DEITSCHI *et al.* (1998) quantificaram as taxas de sorção e dessorção de tetracloreto de carbono (CCl_4) e 1,2-diclorobenzeno (1,2-DCB) em bentonitas organicamente modificadas com deciltrimetilamônio (DTMA^+), tetradeciltrimetilamônio (TDTMA^+) e ODTMA^+ . A taxa de sorção de 1,2-DCB por argilas organicamente modificadas foi comparada à taxa de sorção deste mesmo composto por um solo natural. Com base na análise dos resultados obtidos, observou-se que a sorção de 1,2-DCB e CCl_4 nas três bentonitas e no solo foi linear no intervalo de concentração estudado e a taxa de sorção de 1,2-DCB por argilas modificadas foi

significativamente mais rápida do que a taxa de sorção pelo solo. A taxa de transferência de massa durante a sorção e dessorção foi maior para o CCl_4 do que para o 1,2-DCB. A diferença entre essas taxas de transferência de massa está relacionada ao maior tamanho molecular do 1,2-DCB em relação ao CCl_4 . Também foi observado que a taxa de transferência de massa durante a sorção de 1,2-DCB e CCl_4 não diferiu estatisticamente com o comprimento da cadeia carbônica das argilas modificadas. O mesmo pode ser observado para o processo de dessorção do CCl_4 , porém, a taxa de dessorção de 1,2 DCB decresceu quando o comprimento da cadeia aumentou.

LAWRENCE *et al.* (1998) estudaram a adsorção de fenol e 2-, 3-, e 4-clorofenol de soluções aquosas, em smectitas modificadas, com TMA^+ e tetrametilfosfônio (TMP^+). Verificou-se que a smectita modificada com TMA^+ não adsorveu mensuravelmente nenhum composto fenólico. Este comportamento foi atribuído ao diferente grau de hidratação dos cátions orgânicos na entrecamada, uma vez que a área superficial da smectita modificada com TMA^+ é maior do que a área superficial daquela modificada com TMP^+ , e o espaçamento entre as camadas das duas argilas são aproximadamente idênticos. A solvatação de cátions TMP^+ em smectitas é menor do que a de cátions TMA^+ e, por isso, o tamanho efetivo da região de adsorção entre os pilares de fosfônio é maior do que a região entre os pilares de amônio. A smectita modificada com TMP^+ exibiu uma adsorção seletiva dentro do grupo de fenóis clorados estudados, dependente do tamanho e da forma da molécula e não da solubilidade do soluto em água. Fenol e 4-clorofenol foram eficientemente adsorvidos, ao contrário do 2- e 3-clorofenol. Apesar do fenol ser uma molécula menor do que o 4-clorofenol, ele foi menos adsorvido pela smectita modificada com TMP^+ devido à sua menor hidrofobicidade.

PARK *et al.* (1999) analisaram a estabilidade do modificador orgânico HDTMA^+ na argila, após o processo de extração de fenol e 4-nitrofenol com fluido supercrítico de smectitas modificadas. O 4-nitrofenol, por ser mais organofílico, foi mais adsorvido pela argila modificada do que o fenol. Sob as condições experimentais investigadas, não houve nenhuma degradação do modificador orgânico HDTMA^+ devido à baixa concentração do co-solvente (etanol) quando a argila foi regenerada com CO_2 supercrítico, indicando que a argila mantém seu poder de adsorção após os ciclos de adsorção/extração.

RAUF & TAHIR (2000) e TAHIR & RAUF (2003, 2004) estudaram o comportamento da adsorção de Fe(II) , Mn(II) e Ni(II) em bentonita como uma função da temperatura sob condições otimizadas de tempo de agitação, quantidade de adsorvente, pH da solução e concentração do adsorvato. Foram calculados os parâmetros termodinâmicos (ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0) e analisadas as isotermas de adsorção. Observou-se que o coeficiente de distribuição (K_D) aumentou com a temperatura na adsorção de Fe(II) e diminuiu na adsorção de Mn(II) e Ni(II) . Valores negativos foram encontrados para ΔG^0 e positivos para ΔS^0 quando se estudou o processo de adsorção de Fe(II) , Mn(II) e Ni(II) ; contudo, os valores de ΔH^0 foram positivos para o Fe(II) e Ni(II) e negativos para o Mn(II) . No processo de adsorção de Fe(II) como resíduo de uma indústria de tubo galvanizado, observou-se uma possível competição pelos sítios ativos entre o Fe(II) e outros cátions (Cr^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+}) adicionados em concentrações que variaram de 10-500 mg.L^{-1} , com exceção do Zn^{2+} , reduzindo assim a capacidade de adsorção da bentonita por Fe(II) e indicando que estes cátions são co-adsorvidos juntamente com o Fe(II) . A presença de eletrólitos ácidos (ácido nítrico, perclórico e clorídrico) também diminuíram a adsorção de Fe(II) , sugerindo que altas concentrações destes podem ser utilizadas com finalidades de eluição uma vez que, em altas concentrações, estes ácidos neutralizam parte das cargas

negativas da superfície da argila podendo gerar sítios carregados positivamente (protonação de grupos SiOH ou aceitação de prótons pelo Al^{3+} coordenado octaedricamente).

COELHO *et al.* (2001) modificaram a argila montmorilonita com os cátions orgânicos TMA^+ e HDTMA^+ , objetivando a remoção de acetato de etila, presente como poluente orgânico em soluções aquosas. A montmorilonita não modificada e a montmorilonita saturada com o cátion TMA^+ apresentaram uma fraca capacidade de adsorção, 6,2 mg de acetato de etila/g de argila e 15,6 mg de acetato de etila/g de argila, respectivamente, quando comparadas com o cátion HDTMA^+ (35,6 mg de acetato/g de argila). Esta diferença na capacidade de adsorção das argilas foi atribuída ao tamanho do espaçamento basal de cada uma delas, sendo 14,79Å o espaçamento basal da argila não modificada, 15,93 e 18,84Å o espaçamento das argilas modificadas com TMA^+ e HDTMA^+ , respectivamente.

ASHEH *et al.* (2003) ativaram bentonitas através de diferentes métodos químicos e físicos. A modificação química foi realizada utilizando-se HDTMABr , alumínio (Al^{3+}), $\text{Al}^{3+}/\text{HDTMA}^+$ e ciclohexano. A modificação física foi conduzida com aquecimento a 850 °C durante 30 minutos. O objetivo foi determinar a capacidade das argilas tratadas e não tratadas em remover fenol de soluções aquosas e estudar o efeito dos diferentes parâmetros operacionais (concentração de adsorvente, temperatura, adição de sais (NaCl e KCl) e pH) sobre o processo de adsorção. Observou-se uma diminuição na quantidade residual de fenol em solução, com o aumento da concentração de adsorvente e adsorvato. Os resultados da análise de difração de raios X, mostraram que as bentonitas ativadas apresentaram um maior espaçamento basal comparadas às não ativadas e à tratada termicamente. A adição de sais em diferentes concentrações não causou nenhum efeito sobre adsorção de fenol, porém, um decréscimo foi observado com o aumento da temperatura. A capacidade de adsorção das bentonitas modificadas aumentou com o pH, contudo, nenhum efeito foi observado em relação a bentonita tratada termicamente.

YANG *et al.* (2002) investigaram a possibilidade do uso de montmorilonita modificada com o cátion orgânico HDTMA^+ , no biotratamento de resíduos líquidos através da sua capacidade de sedimentação. Os resultados experimentais mostraram que a velocidade e a capacidade de sedimentação da argila modificada aumentaram em função da quantidade de substâncias orgânicas (compostos aromáticos e hidrocarbonetos de cadeia longa) adsorvidas e de surfactante adicionado. Com isso, verificou-se que a argila modificada utilizada como adsorvente de contaminantes orgânicos pode ser separada da solução aquosa através da sedimentação, sem a necessidade de adição de floculantes.

HOCINE *et al.* (2004) estudaram o efeito do pH e da temperatura sobre o processo de adsorção do ácido p-aminobenzóico, de soluções aquosas, em bentonita ativada com ácido sulfúrico. O pH afetou o grau de ionização das aminas aromáticas e as propriedades superficiais do adsorvente. A quantidade de ácido adsorvido foi maior em pH ácido devido à repulsão eletrostática entre cargas negativas da superfície. Em pH básico, a adsorção foi menor devido à repulsão entre a superfície da bentonita carregada negativamente e os ânions do ácido p-aminobenzóico. Com relação ao efeito da temperatura, observou-se um leve aumento na capacidade de adsorção quando a mesma aumentou de 30 para 40 °C e um decréscimo foi observado em temperaturas superiores a 40 °C.

De acordo com a bibliografia consultada, o processo de adsorção de soluções é afetado pela polaridade (adsorvente e adsorvato), solubilidade do soluto, pH, temperatura e concentração inicial do adsorvato em solução. A capacidade de adsorção

de um determinado adsorvente depende, principalmente, das suas propriedades físico-químicas (área específica, volume e distribuição de tamanho de poros). Nos argilominerais, a magnitude e o mecanismo de adsorção também são funções da estrutura molecular e da concentração do cátion orgânico presente na argila. Os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich foram os mais utilizados para correlacionar os dados experimentais. Os valores negativos de ΔG indicam a espontaneidade do processo de adsorção e valores positivos e negativos de ΔH , indicam um processo endotérmico e exotérmico, respectivamente. O grau de organização/desorganização das moléculas de adsorvato na interface sólido-líquido é definido pelo parâmetro termodinâmico ΔS .

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos todos os materiais utilizados e a metodologia adotada nos experimentos.

Também são mostradas as análises realizadas para a caracterização dos adsorventes e a unidade experimental montada no Laboratório de Processos de Separação (DEQ/IT/UFRRJ) para estudar o comportamento da adsorção.

3.1 Materiais

Os materiais adsorventes, utilizados nos experimentos de adsorção, foram o carvão ativado pulverizado 118-90, obtido a partir de matéria-prima vegetal, pelo processo de ativação física, a altas temperaturas, e doado pelas Indústrias Químicas Carbomafra S.A. (Curitiba-Pr) e a argila natural montmorilonita do tipo KSF, adquirida da empresa Sigma-Aldrich do Brasil, com capacidade de troca catiônica de 0,504 meq/g de argila.

O modificador orgânico utilizado, brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}BrN$, sigla em inglês HDTMABr) e os reagentes de grau analítico, ácido acético (CH_3COOH), ácido propiônico (CH_3CH_2COOH), ácido butírico ($CH_3CH_2CH_2COOH$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de sódio (NaOH), são provenientes da VETEC QUÍMICA FINA LTDA. O indicador utilizado na titulação foi fenolftaleína 0,5%.

Os dados de literatura, tais como massa molecular e densidade, necessários no preparo e padronizações das soluções foram retirados do PERRY & CHILTON (1980).

3.2 Procedimento Experimental

O desenvolvimento experimental compreende as seguintes etapas: purificação e modificação da argila; caracterização do material quanto à sua constituição física, ou seja, área superficial, distribuição de tamanho e volume de poros, espaçamento basal e identificação dos principais grupos funcionais; obtenção do pH das soluções; experimentos de adsorção; cálculo dos parâmetros termodinâmicos e das isotermas de adsorção.

3.2.1 Purificação da argila

A argila em pó seca foi digerida com peróxido de hidrogênio por 24 horas para a remoção dos contaminantes orgânicos. O excesso de peróxido foi eliminado através de um aquecimento com banho de água levemente aquecido (OLPHEN, 1977). A argila purificada foi mantida em suspensão com água destilada e, após a sedimentação, a água foi sifonada, ficando a argila depois de seca (estufa), pronta para a modificação.

3.2.2 Modificação da argila

A introdução do modificador orgânico ocorreu em uma quantidade igual à capacidade de troca catiônica da argila. O brometo de cetiltrimetilamônio não deve ser adicionado em excesso, uma vez que este sal pode ficar retido na argila acima da sua capacidade de troca (BOYD *et al.*, 1998). Em seguida, adiciona-se a massa de sal calculada, uma quantidade conhecida de argila purificada e água destilada. A argila e o sal de amônio quaternário permanecem em contato e sob agitação por 24 horas. Em seguida, a argila é lavada com água destilada e o sobrenadante sifonado. Após a modificação, a argila (HDTMA-montmorilonita) é seca a 60°C em estufa, por 24 horas, e armazenada em frasco âmbar para ser usada nos estudos de adsorção.

3.2.3 Determinação da área específica e distribuição de tamanho e volume total de poros

As isotermas de adsorção física de nitrogênio em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita foram realizadas no Equipamento Autosorb-1C (Quantachrome Instruments do Setor de Catálise-Laboratório de Ciências Químicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)). A partir destas isotermas foram determinados a área específica e o volume total de poros dos três materiais adsorventes.

As condições de pré-tratamento a vácuo, para eliminação de gases e vapores previamente adsorvidos na superfície, foram 300°C/1 hora para o carvão ativado e montmorilonita e 150°C/2 horas para a HDTMA-montmorilonita.

A área específica dos materiais sólidos foi calculada aplicando-se o Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os poros são classificados de acordo com o seu tamanho. Poros com abertura excedendo 500Å em diâmetro são chamados de macroporos. O termo microporos descreve poros com diâmetro que não excedem 20Å e poros de tamanho intermediário são chamados de mesoporos (GREGG & SING, 1982).

A porosidade de sólidos pode ser convenientemente caracterizada por estudos de adsorção de gases. Duas técnicas comuns para descrever a porosidade são a determinação da distribuição de tamanho e volume total de poros. Para a avaliação de porosidade de muitos materiais sólidos, nitrogênio a 77K é o adsorvato mais adequado. O volume total de poros é derivado da quantidade de vapor adsorvido na pressão relativa próxima a unidade, assumindo que todos os poros estão ocupados com o adsorvato líquido.

Os valores de distribuição de tamanho e volume de mesoporos foram calculados pelo Método proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH). O volume de microporos foi determinado pelo método t (GREGG & SING, 1982).

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas (LOPES & FASCIO, 2004). Esta análise foi realizada com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes na argila montmorilonita pura e compará-los com aqueles presentes na argila montmorilonita modificada.

Os espectros de absorção na região do IV foram registrados em Espectrômetro Perkin Elmer FT-IR 1600 em pastilhas de KBr do Departamento de Química/PPGQO da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

3.2.5 Análise por difração de raios X

Para examinar a diferença estrutural da argila montmorilonita, antes e após a sua modificação com brometo de cetiltrimetilamônio, o espaçamento basal foi determinado usando um difratômetro de raios X (Rigaku Miniflex) operando a 30kV e 15A, varredura de 0-50° (2θ), intervalo de 0,05° em um tempo de aquisição de 2 segundos. As análises de difração de raios X foram realizadas no laboratório NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.

O valor do espaçamento basal, $d_{(001)}$, de cada amostra foi calculado usando a Lei de Bragg (ASHEH *et al.*, 2003):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde d é o espaçamento basal (Å), θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda (Å) e n é a ordem de difração.

3.2.6 pH das soluções

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, desde que o pH esteja entre 6,0-9,0 para águas doces, 6,5-8,5 para águas salinas e entre 5,0-9,0 para águas salobras (RESOLUÇÃO CONAMA, nº 20, 1986). Devido a essa resolução e com o objetivo de simular um efluente que tenha um pH ácido, mediu-se o pH em pHmetro pH525 (WTW-Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten) de todas as soluções envolvidas nos experimentos de adsorção, levando-se em consideração a sua concentração e temperatura do processo.

3.2.7 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em um aparato experimental montado no Laboratório de Processos de Separação do DEQ/IT/UFRRJ.

O “shaker” consiste de um agitador (FALC) e um banho termostático (LAUDA, modelo RM 6B).

Na Figura 3.1 é apresentado o aparato experimental do processo de adsorção.

Foram realizados, preliminarmente, dois ensaios de cinética para a determinação da capacidade de adsorção dos materiais adsorventes. Nesses ensaios, erlenmeyers de 125 mL, cada um contendo aproximadamente 0,5 ($\pm 0,0001$) g de material adsorvente (carvão ativado ou argila montmorilonita) e 25 mL de solução de ácido acético, de concentração $6,0 \cdot 10^4$ mg.L⁻¹, foram colocados no “shaker” à temperatura de 298 K e agitação de 130 rpm. Em seguida, o conteúdo de cada frasco foi filtrado (papel filtro quantitativo-J. Prolab Com. de Produtos para Laboratório) utilizando-se uma bomba de vácuo (Marconi, modelo MA 058). Alíquotas do sobrenadante foram retiradas, para serem tituladas com hidróxido de sódio $8,0 \cdot 10^4$ mg.L⁻¹, a fim de se obter a concentração do ácido no equilíbrio. O indicador utilizado foi fenolftaleína 0.5%.

Os tempos de coleta e o número de amostras foram definidos de forma a garantir que houvesse dados suficientes para o estudo e que o equilíbrio fosse atingido.



Figura 3.1: Aparato experimental

Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata e conduzidos em batelada, adicionando-se 25 mL de cada solução de ácido acético de concentração conhecida, $1,2 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,0 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$, $4,2 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$ e $6,0 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$, previamente preparada e padronizada com NaOH $8,0 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$, em aproximadamente $0,5 (\pm 0,0001)$ g de adsorvente (carvão ativado, montmorilonita ou HDTMA-montmorilonita) pesado em balança analítica (AND, modelo HR-120) em frascos de vidro Erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, os frascos foram tampados e colocados no “shaker” durante quatro horas (tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio) nas temperaturas de 298, 303, 313 e 323 K. Ao término do período de contato entre o carvão ativado e a solução aquosa de ácido acético, o conteúdo de cada frasco foi filtrado utilizando-se uma bomba de vácuo. Alíquotas do sobrenadante foram retiradas, para serem tituladas com hidróxido de sódio $8,0 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$, a fim de se obter as concentrações de ácido acético no equilíbrio. O indicador utilizado na titulação foi fenolftaleína 0,5%.

A mesma metodologia foi adotada para os experimentos de adsorção do ácido propiônico e ácido butírico em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita.

As concentrações das soluções dos ácidos estudados foram preparadas unicamente com o objetivo de confirmar o efeito do gradiente de desempenho dos materiais adsorventes.

3.2.8 Cálculo dos parâmetros termodinâmicos

Os valores dos parâmetros termodinâmicos, ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia) foram obtidos através da inclinação e interseção do gráfico $\ln K_D$ versus T^{-1} utilizando a equação abaixo:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.2)$$

onde K_D é o coeficiente de distribuição ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), definido como:

$$K_D = \frac{Q}{C_f} \quad (3.3)$$

sendo Q a quantidade adsorvida (mg de adsorvato/g de adsorvente) dada pela equação:

$$Q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (3.4)$$

onde C_i a concentração inicial do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_f a concentração final do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

O valor de ΔG (variação da energia livre de Gibbs) é calculado através relação termodinâmica, dada pela Equação 2.1.

3.2.9 Obtenção das isothermas de Langmuir e Freundlich

Entre os muitos modelos de isothermas de adsorção encontrados na literatura envolvendo soluções aquosas, os dados experimentais de equilíbrio deste trabalho foram correlacionados com o modelo de Langmuir (Equação 2.5) e com o modelo de Freundlich (Equação 2.7).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item, são apresentados os resultados da área superficial específica, distribuição de tamanho e volume total de poros. Também são apresentados os espectros no infravermelho e os difratogramas, necessários à caracterização dos adsorventes. O pH das soluções, as isotermas de adsorção e os parâmetros termodinâmicos foram determinados pelos experimentos de adsorção, como descrito em Materiais e Métodos.

4.1 Determinação da Área Específica, Distribuição de Tamanho e Volume Total de Poros

As medidas de adsorção física de um gás inerte sobre sólidos podem fornecer informações importantes sobre sua área específica e porosidade. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por uma amostra de sólido, variando-se a pressão parcial do gás e mantendo a temperatura constante. Obtém-se desta forma a isoterma de adsorção/dessorção. O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e é reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento da pressão. A presença de porosidade no sólido origina um fenômeno conhecido como condensação capilar, que é a tendência de um vapor se condensar nos poros, em pressões de vapor menores que a de saturação. A condensação capilar pode originar ciclos de histerese, onde, a pressão de adsorção é diferente da de dessorção. A descrição mais simples de uma isoterma é a teoria de Langmuir, que pressupõe a formação de uma monocamada de gás adsorvido sobre a superfície do sólido e que ajusta com boa precisão a adsorção química. Para a adsorção física, Brunauer, Emmet e Teller mostraram que é possível estender a racionalização de Langmuir para o caso de várias camadas serem adsorvidas, chegando à equação BET (ADAMSON, 1990 citado por LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

A Tabela 4.1 mostra os valores da área específica calculada pelo método BET e os valores de tamanho e volume de mesoporos calculados pelo método BJH para o carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita. O volume de microporos foi determinado pelo método t.

Tabela 4.1: Propriedades físicas dos adsorventes

	Área específica (BET) $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume de microporos (Método t) $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume de mesoporos (BJH dessorção) $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Diâmetro médio de poros (BJH dessorção) Å
Carvão ativado	616	0,19	0,310	36
Montmorilonita	8,60	0	0,026	36
HDTMA-Montmorilonita	15,50	0	0,083	36

O carvão ativado apresentou uma maior área específica e um maior volume de mesoporos quando comparado à argila modificada e à argila não modificada.

A argila montmorilonita apresentou um menor volume de mesoporos em relação à HDTMA-montmorilonita. Sua área específica aumentou, aproximadamente, 80% em relação à área original, após a modificação com o sal de amônio quaternário.

Os três adsorventes apresentaram o mesmo diâmetro médio de poros.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 representam a distribuição de tamanho de poros, para o carvão ativado, a montmorilonita e a HDTMA-montmorilonita, respectivamente, determinada através do ramo da dessorção da isoterma. Observa-se que a distribuição de tamanho de poros está deslocada para valores mais altos na HDTMA-montmorilonita em relação à montmorilonita não modificada. Todos os adsorventes sólidos utilizados neste estudo possuem uma distribuição de poros com diâmetros entre 20 e 500Å (mesoporos). Entretanto, o carvão ativado foi o único adsorvente que apresentou poros com diâmetros inferiores a 20Å (microporos).

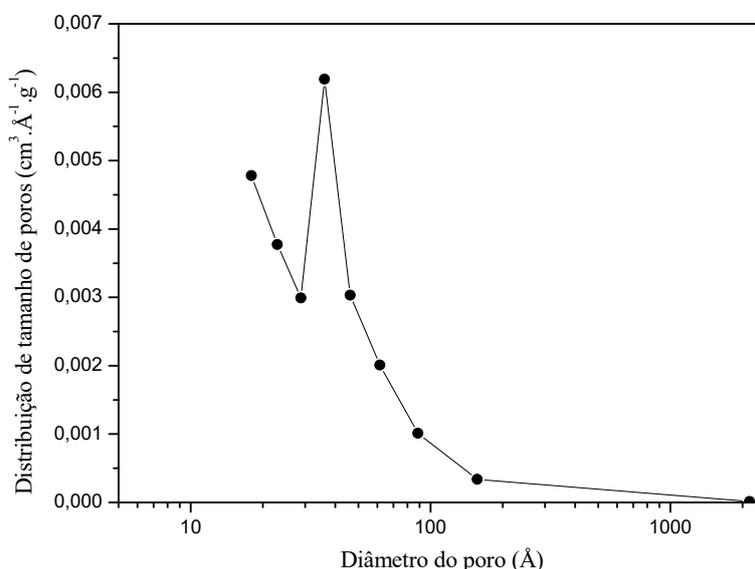


Figura 4.1: Distribuição de tamanho de poros do carvão ativado

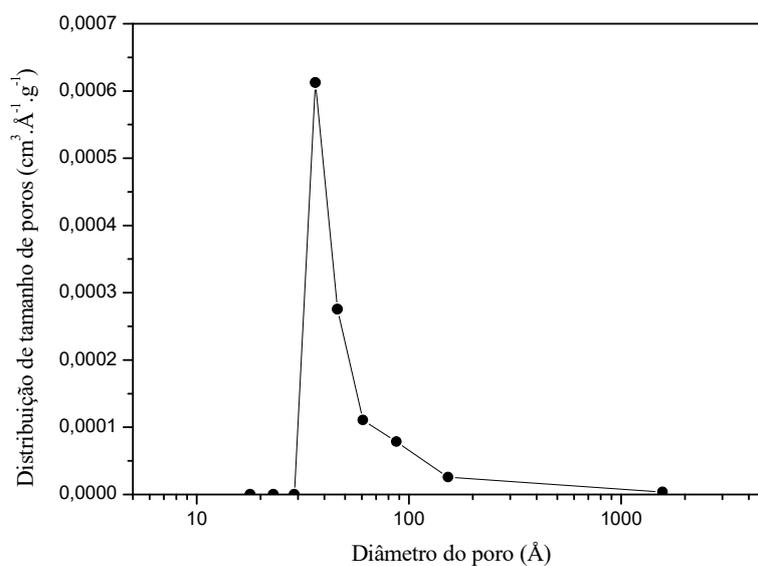


Figura 4.2: Distribuição de tamanho de poros da montmorilonita

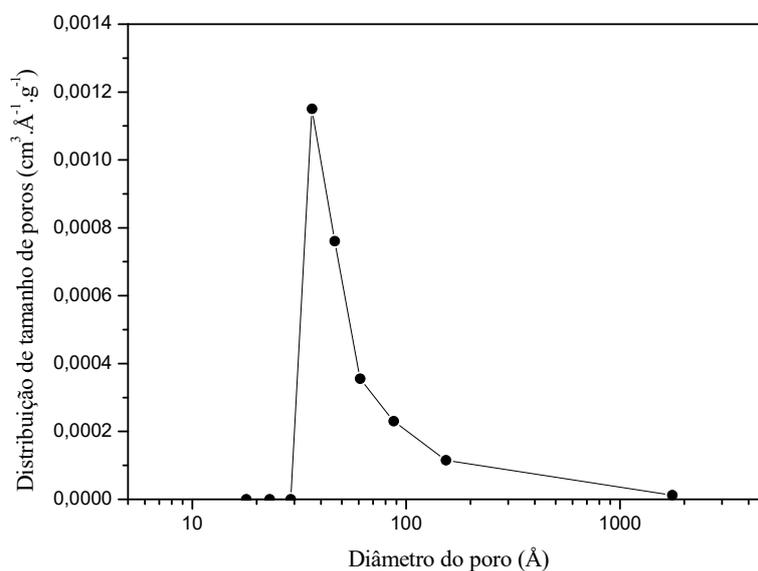


Figura 4.3: Distribuição de tamanho de poros da HDTMA-montmorilonita

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita são mostradas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente.

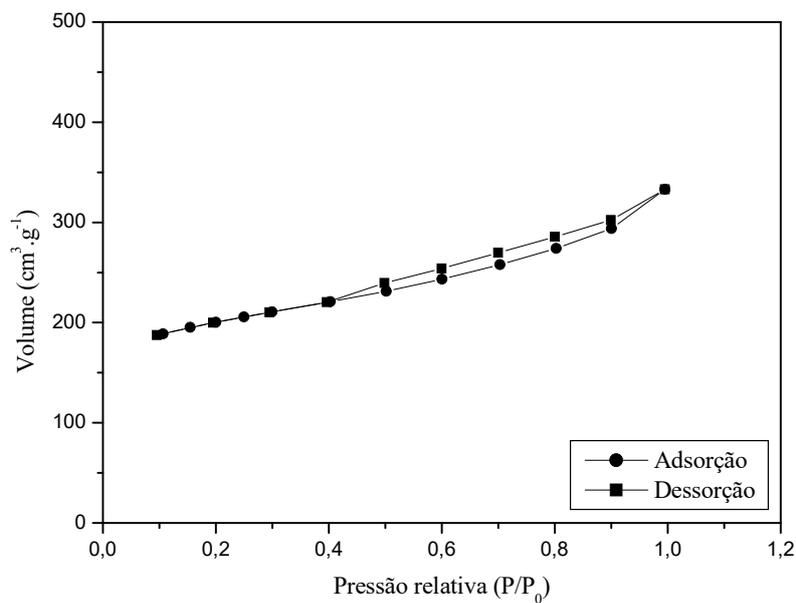


Figura 4.4: Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em carvão ativado (T=77 K)

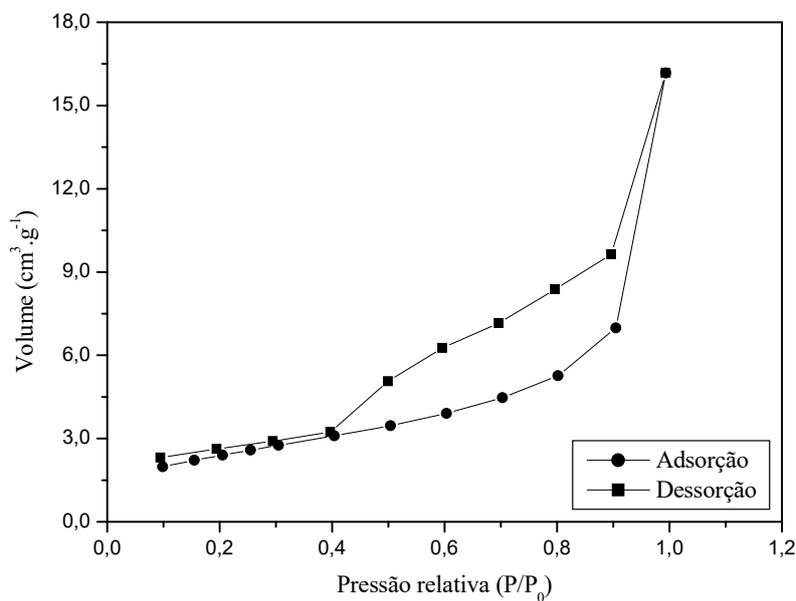


Figura 4.5: Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em montmorilonita (T=77 K)

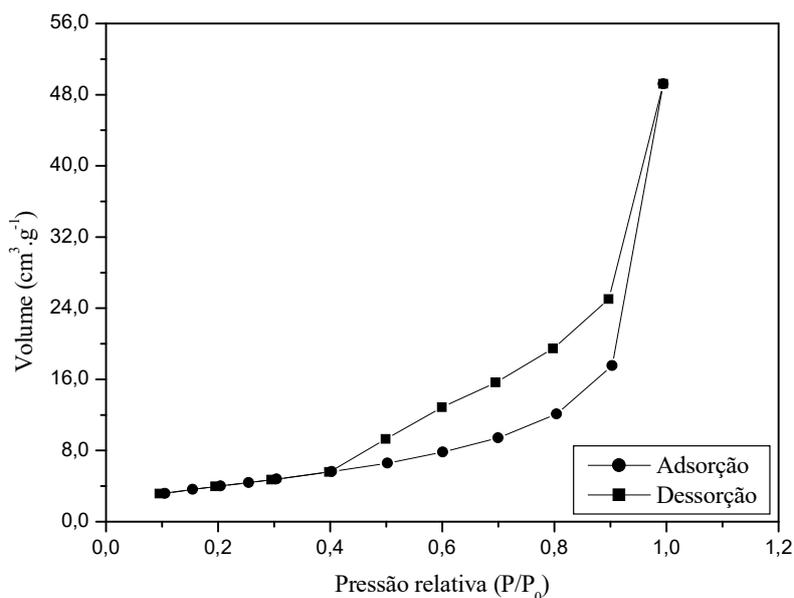


Figura 4.6: Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em HDTMA-montmorilonita (T=77 K)

Os três adsorventes estudados exibiram isotermas do tipo IV. O carvão ativado apresentou histerese do tipo B, a qual está associada a poros com forma estreita e comprida. Ambas argilas, modificada e não modificada, devido à sua estrutura lamelar, apresentaram histerese similares às do tipo B e C, que indicam poros em forma de fenda e cunha, respectivamente.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As Figuras 4.7 e 4.8 representam os espectros no infravermelho da montmorilonita não modificada e HDTMA-montmorilonita. O espectro no infravermelho da argila modificada, representada na Figura 4.8, mostra a presença dos grupos CH₃ e CH₂ indicando que moléculas do cátion do sal de amônio quaternário foram intercaladas entre as camadas da argila mineral. Espectro similar da argila modificada com o sal de amônio quaternário cloreto de alquil benzil dimetil amônio (ABDMA) foi obtido por VIANNA *et al.* (2004) ao estudarem a sorção de fenol e componentes orgânicos (gás, tolueno, querosene, varsol e diesel) em complexo carvão/mineral e smectita modificada.

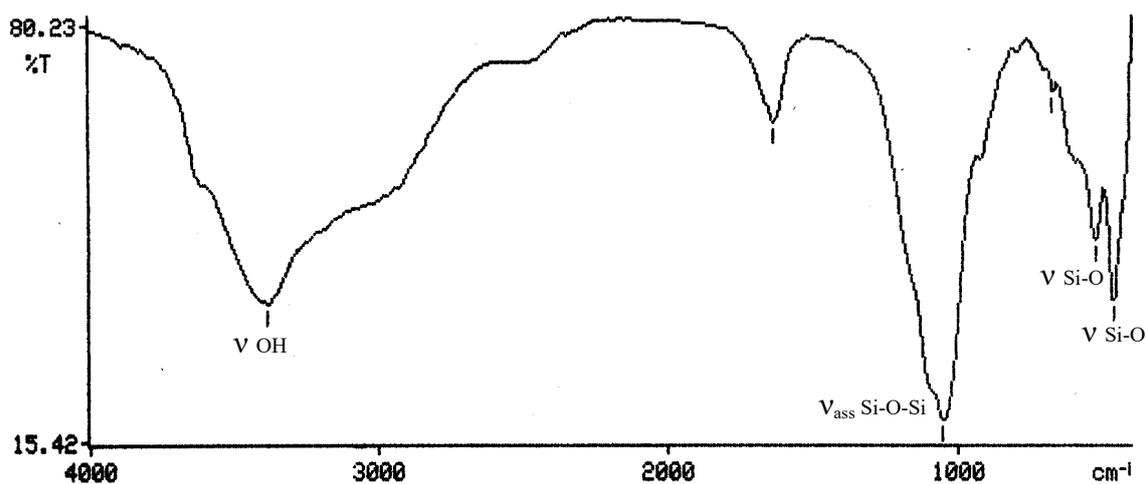


Figura 4.7: Espectro no infravermelho da montmorilonita

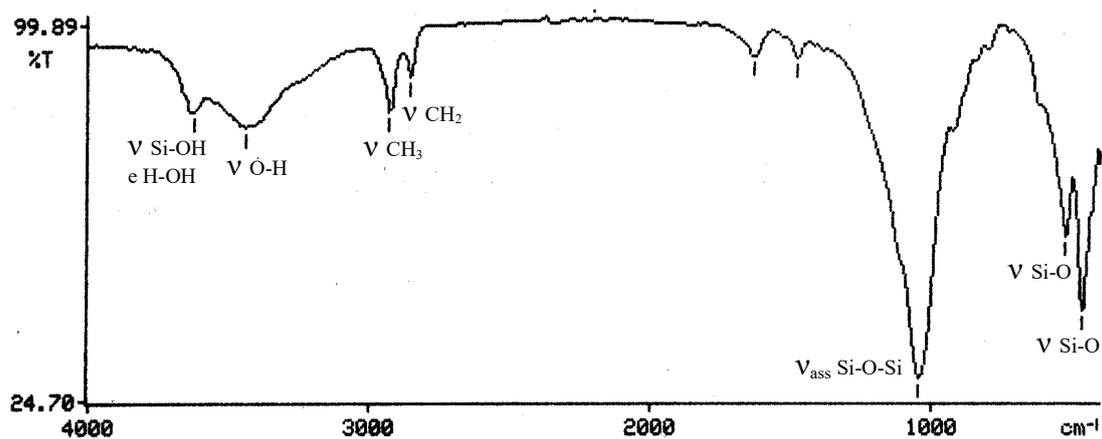


Figura 4.8: Espectro no infravermelho da HDTMA-montmorilonita

4.3 Análise por Difração de Raios X

A difratometria de raios X fornece as informações mais básicas e mais importantes na caracterização de sólidos cristalinos. O valor da distância interplanar $d_{(001)}$ indica a distância entre os planos basais sucessivos (LUNA & SCHUCHARDT, 1999).

Os difratogramas das duas amostras de argila são mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10. A tabela 4.2 contém o valor do espaçamento basal $d_{(001)}$ de cada amostra, calculado através da Lei de Bragg (Equação 3.1).

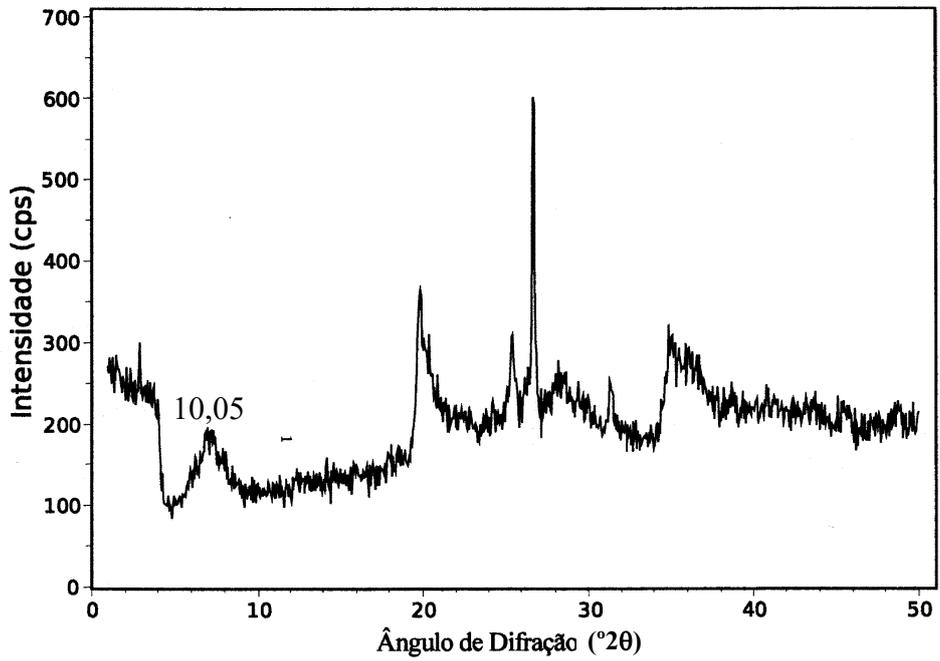


Figura 4.9: Difratoograma da argila montmorilonita

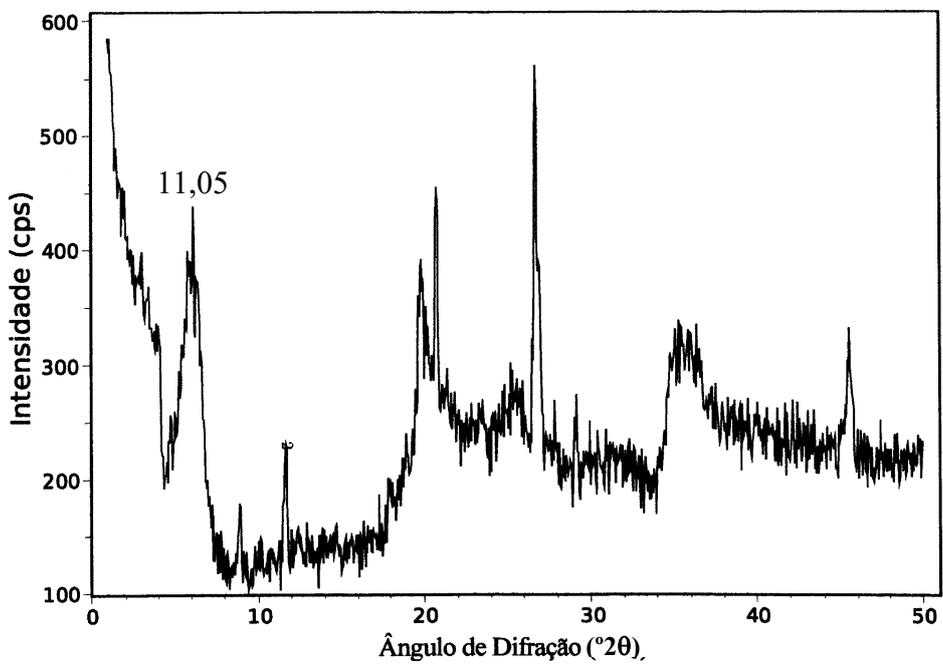


Figura 4.10: Difratoograma da argila HDTMA-montmorilonita

Tabela 4.2: Espaçamento basal das argilas

Montmorilonita	$d_{(001)}$ (Å)
Natural	10,05
Modificada	11,05

O espaçamento basal da argila modificada (11,05Å) é maior do que o espaçamento basal da argila original (10,05Å) devido à presença do cátion orgânico HDTMA⁺ intercalado entre as camadas da montmorilonita.

De um modo geral, a adsorção é proporcional à área da interface líquido-sólido, uma vez que as quantidades adsorvidas somente são significativas quando o material adsorvente apresentar uma elevada área superficial.

4.4 pH das Soluções

Os valores de pH medidos de todas as soluções estudadas nos experimentos de adsorção, levando-se em consideração a concentração e temperatura do processo, encontram-se na faixa de 2,28 a 2,77, indicando que estes valores estão abaixo dos valores de pH exigidos pela resolução CONAMA, nº 20 de 1986, conforme descrito em Materiais e Métodos.

4.5 Experimentos de Adsorção

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os dados experimentais dos ensaios de cinética realizados com ácido acético ($6,0 \cdot 10^4$ mg.L⁻¹) em carvão ativado ($0,5 \pm 0,0001$ g), e montmorilonita não modificada ($0,5 \pm 0,0001$ g) a 298 K.

Quando o equilíbrio de adsorção é alcançado, os ácidos carboxílicos adsorvidos na superfície dos adsorventes estão em equilíbrio com a concentração residual destes ácidos presente na fase líquida.

A partir destes resultados, é possível observar que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi inferior a 240 minutos para os dois adsorventes. Verifica-se ainda, pela Figura 4.11, que o processo de adsorção apresentou um comportamento atípico entre 60 e 180 minutos, indicando uma possível ocorrência de dessorção. O mesmo comportamento pode ser observado no estudo cinético do processo de adsorção em montmorilonita (Figura 4.12) nos intervalos entre 30 e 50 minutos.

O mesmo tempo de contato, 240 minutos, foi considerado nos experimentos de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em HDTMA-montmorilonita.

CAVALCANTE *et al.* (2005) compararam a capacidade de adsorção da argila montmorilonita não modificada e modificada por acetato de etila, em função do tempo. Observou-se que a argila modificada com o cátion HDTMA⁺ alcançou o equilíbrio em aproximadamente 1 hora, enquanto que a argila não modificada e a modificada com TMA⁺ alcançaram o equilíbrio em, aproximadamente, 6 horas.

Portanto, levando-se em consideração a organofilicidade da argila modificada quando comparada à argila original, um menor tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato será necessário para alcançar o equilíbrio.

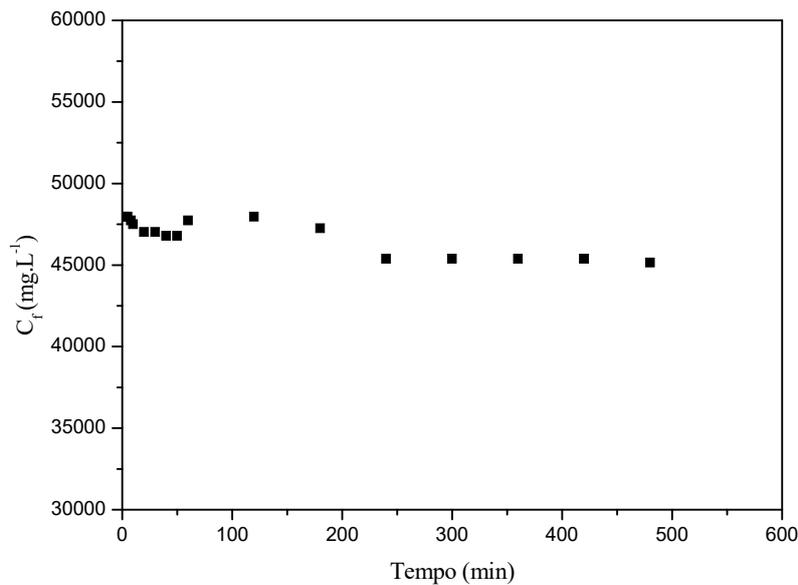


Figura 4.11: Cinética da adsorção do ácido acético em carvão ativado a 298 K

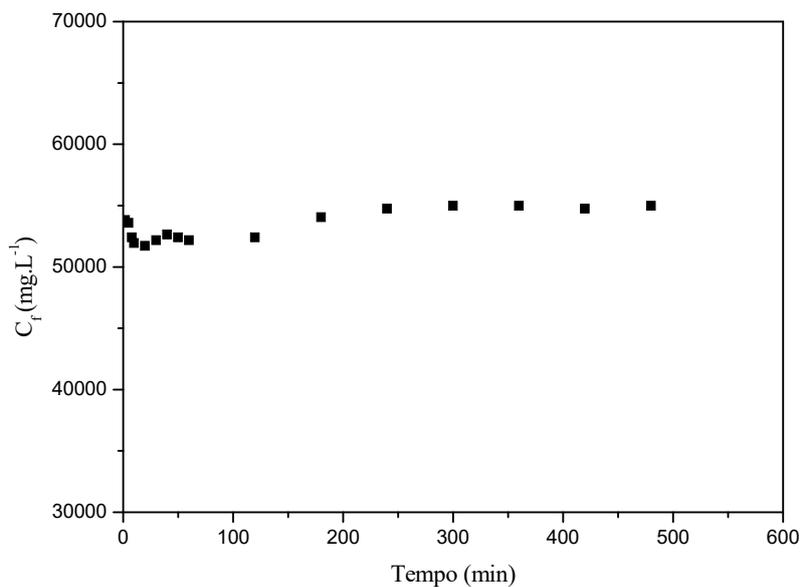


Figura 4.12: Cinética da adsorção do ácido acético em montmorilonita a 298 K

As quantidades de ácido acético adsorvido nos três adsorventes estudados, em função da temperatura, são apresentadas nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15. Através dos resultados experimentais, realizados em batelada, é possível observar que, mantendo-se a temperatura constante, há um aumento na quantidade de ácido acético adsorvido quando a concentração da solução aumenta de $1,2 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$ para $6,0 \cdot 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$. O mesmo comportamento não pode ser observado com relação ao efeito da temperatura

sobre o processo de adsorção. Quando a concentração é mantida constante e a temperatura varia de 298 para 323 K, observa-se um decréscimo na quantidade de soluto adsorvido.

A capacidade de adsorção dos adsorventes aumenta com a concentração inicial dos adsorvatos, devido a um aumento na força motriz, que permite que mais moléculas de ácidos carboxílicos passem da fase líquida para a superfície do adsorvente, superando assim toda resistência à transferência de massa existente entre as fases (ASHEH *et al.*, 2003).

O aumento da temperatura influencia negativamente a capacidade de adsorção dos adsorventes devido a um aumento na tendência das moléculas de adsorvato se desorverem da interface para a solução (aumento da solubilidade dos ácidos em solução aquosa).

Comportamentos semelhantes em relação à influência da concentração no processo de adsorção em carvão ativado, argilas modificadas e não modificadas foram relatadas por outros autores (AKSU & KABASAKAL, 2004; ASHEH *et al.*, 2003; CHIANG *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 1996 e TAHIR & RAUF, 2004).

LYUBCHIK *et al.* (2004) obtiveram resultados similares, em relação à temperatura, ao adsorver Cr (III) em carvão ativado e BEREKET *et al.* (1997), verificaram que a quantidade de Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Zn(II) adsorvidos em bentonita diminuiu com o aumento da temperatura.

Analisando-se os três adsorventes estudados, observa-se que o carvão ativado apresenta uma maior capacidade de adsorção por ácidos carboxílicos, em soluções aquosas, devido à sua área específica relativamente alta quando comparada às áreas específicas da montmorilonita e da HDTMA-montmorilonita.

Os valores da área específica e espaçamento basal da HDTMA-montmorilonita são maiores do que os apresentados pela montmorilonita não modificada, o que também explica sua maior capacidade de adsorção.

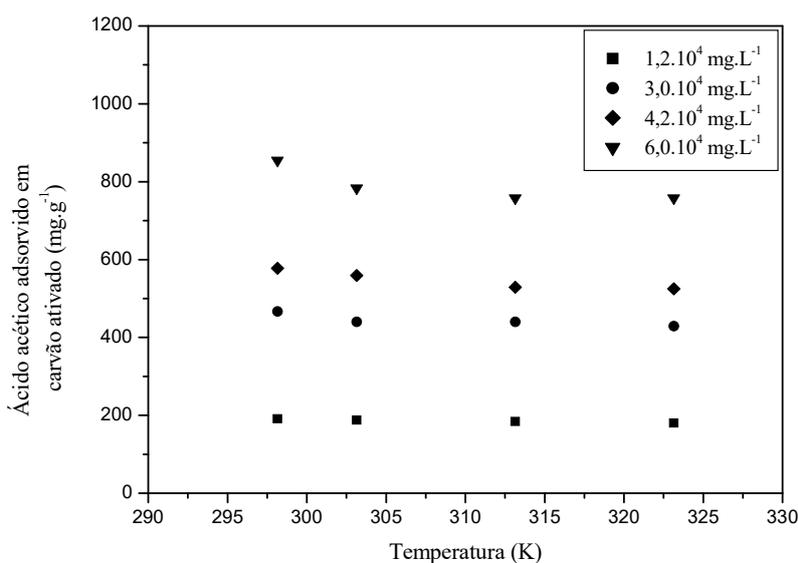


Figura 4.13: Quantidade de ácido acético adsorvido em carvão ativado

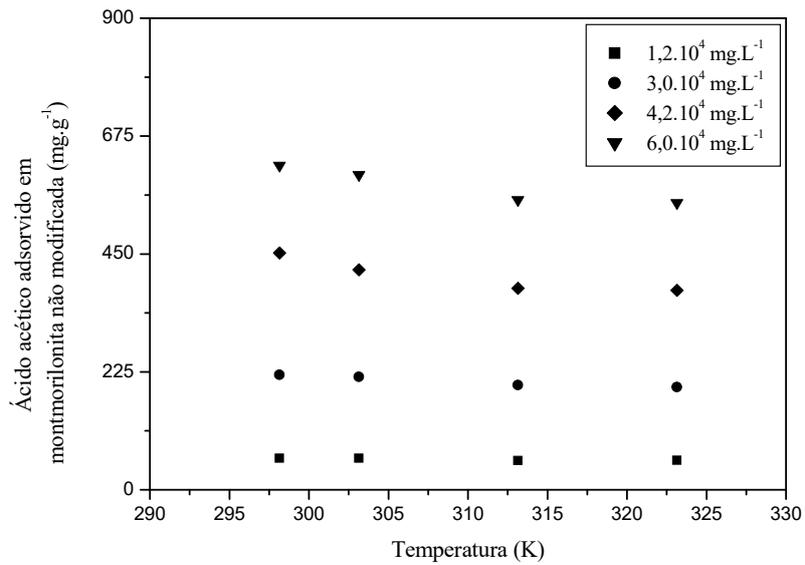


Figura 4.14: Quantidade de ácido acético adsorvido em montmorilonita

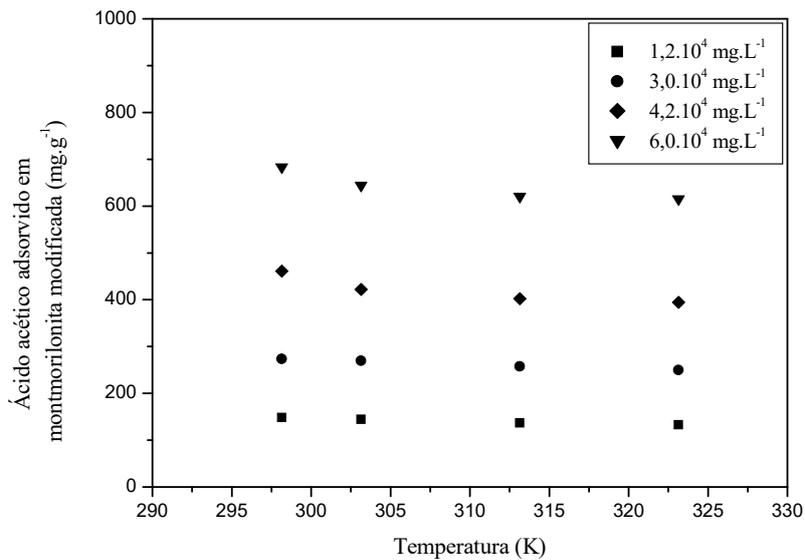


Figura 4.15: Quantidade de ácido acético adsorvido em HDTMA-montmorilonita

Os gráficos referentes à capacidade de adsorção do carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita por ácido propiônico e butírico, em função da temperatura, encontram-se no Anexo V. O mesmo comportamento pode ser observado em relação ao aumento da concentração, mantendo-se a temperatura constante e em relação ao aumento da temperatura, mantendo-se a concentração constante.

4.6 Aplicações da Regra de Duclaux-Traube

A presença do grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) confere aos ácidos um caráter polar e o radical alifático contribui com o caráter apolar da molécula. Assim, o caráter polar nos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular fica mais acentuado, ao contrário do que ocorre nos ácidos carboxílicos de maior peso molecular.

A capacidade de adsorção de substâncias orgânicas pelos adsorventes aumenta à medida que a cadeia das séries homólogas aumenta. Pelo comportamento dos três ácidos estudados, as quantidades adsorvidas aumentam com a adição do grupo $-\text{CH}_2$ na molécula. Nesse estudo, o ácido butírico foi o que apresentou maior grau de adsorção, dada pela relação Q versus C_f , de acordo com a regra de Duclaux-Traube.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 representam a relação Q versus C_f , da adsorção do ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita, respectivamente, a uma temperatura de 298 K.

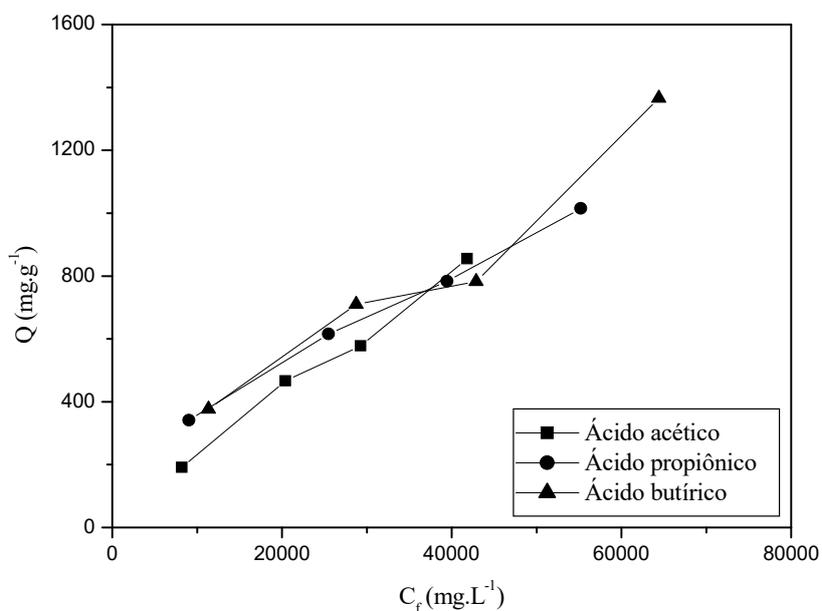


Figura 4.16: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 298 K

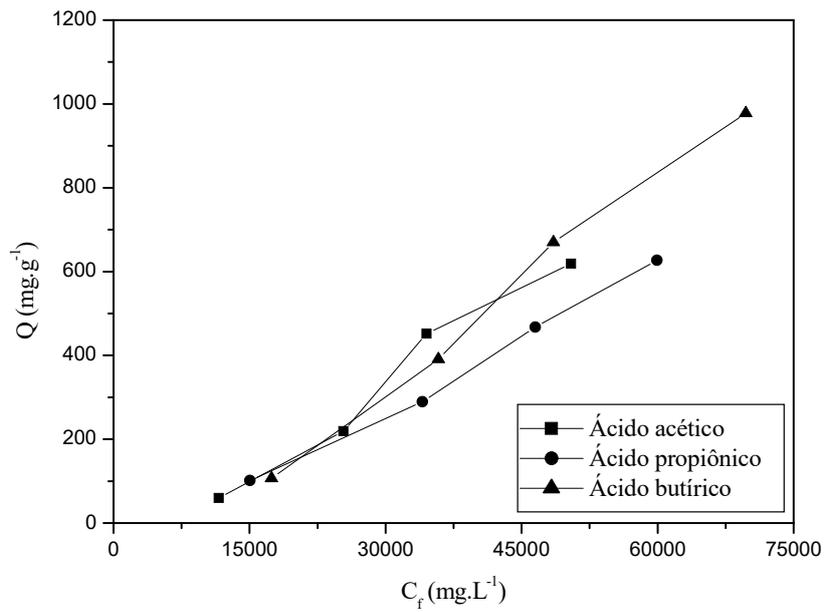


Figura 4.17: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 298 K

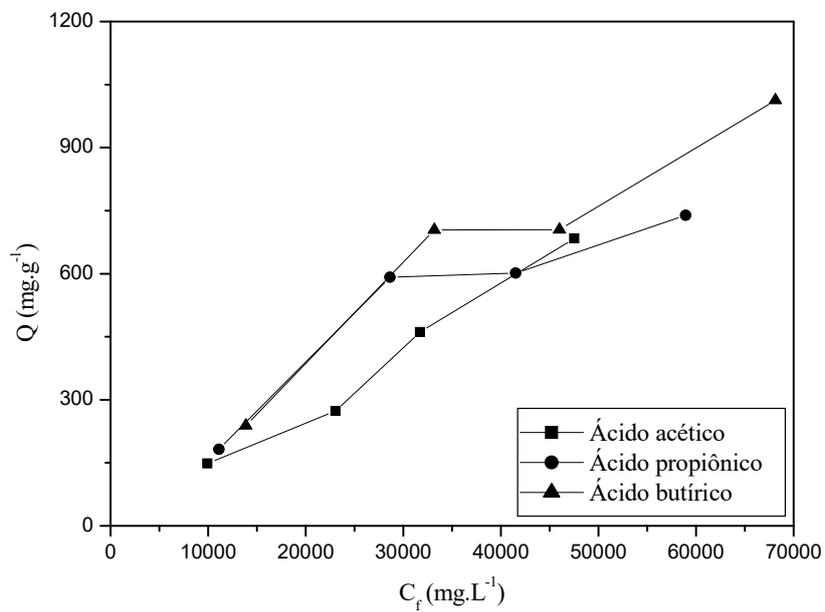


Figura 4.18: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 298 K

Os gráficos referentes à adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico ($T=303, 313$ e 323 K), nos três materiais adsorventes, aplicando-se a regra de Duclaux-Traube, são apresentados no Anexo VI.

4.7 Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos

Os coeficientes de distribuição (K_D) em função da temperatura, do processo de adsorção do ácido acético em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita são mostrados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21. Verifica-se que, com o aumento da temperatura, há uma diminuição de K_D . O mesmo comportamento foi observado por QADEER & HANIF, (1995) e TAHIR & RAUF, (2004).

Resultados similares foram obtidos no processo de adsorção de ácido propiônico e ácido butírico, nos três adsorventes estudados, como mostram as Figuras do Anexo VII.

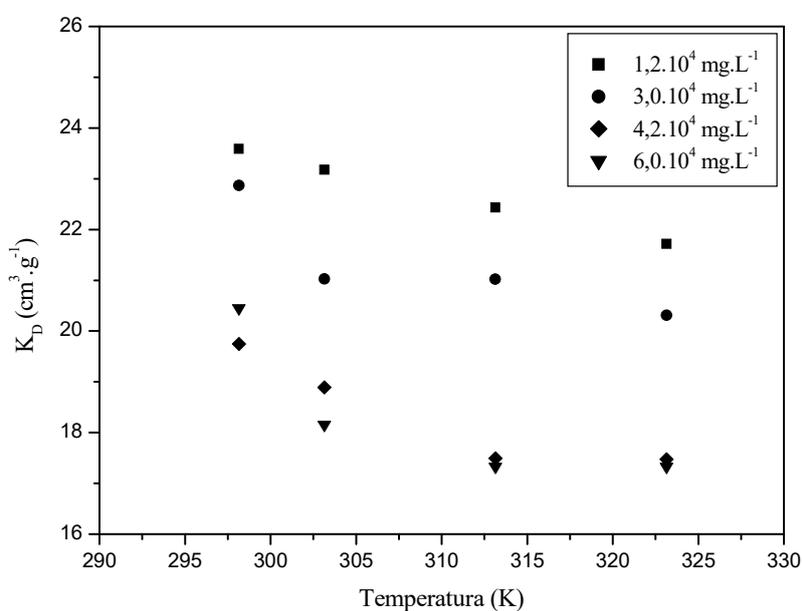


Figura 4.19: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido acético em carvão ativado

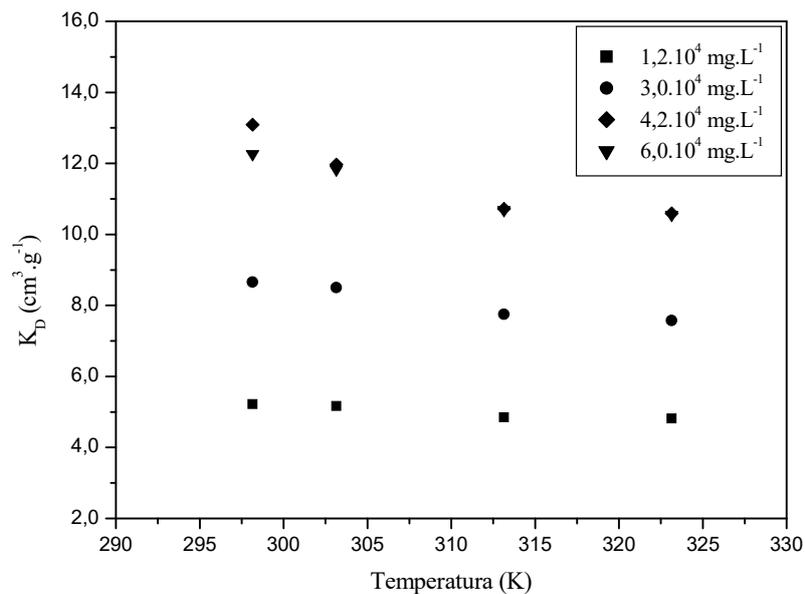


Figura 4.20: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido acético em montmorilonita

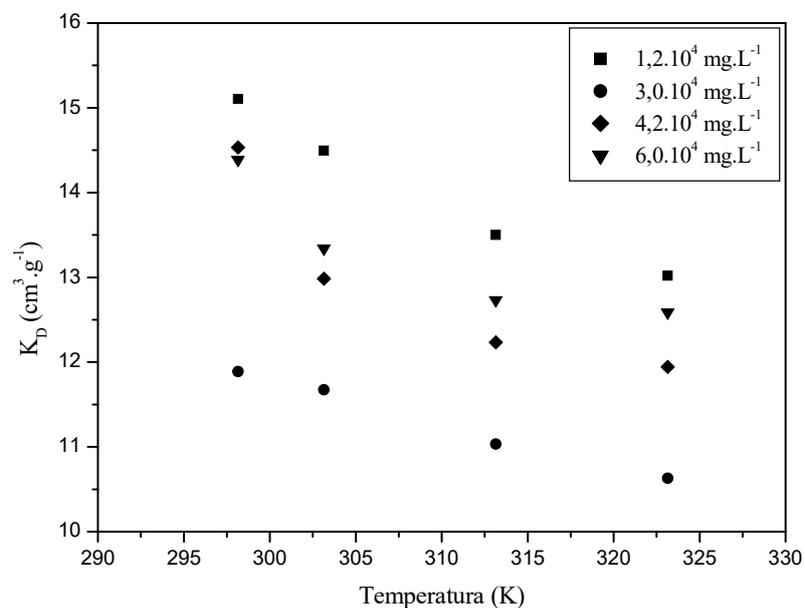


Figura 4.21: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido acético em HDTMA-montmorilonita

Os valores da variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) são obtidos da inclinação e interseção do gráfico $\ln K_D$ versus T^{-1} referente à equação (3.2). A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é calculada da relação termodinâmica dada pela equação (2.1).

Os gráficos de $\ln K_D$ versus T^{-1} da adsorção de ácido acético em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita estão ilustrados nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24.

Os demais gráficos, $\ln K_D$ versus T^{-1} , da adsorção dos ácidos propiônico e butírico, nos três adsorventes, estão representados no Anexo VIII.

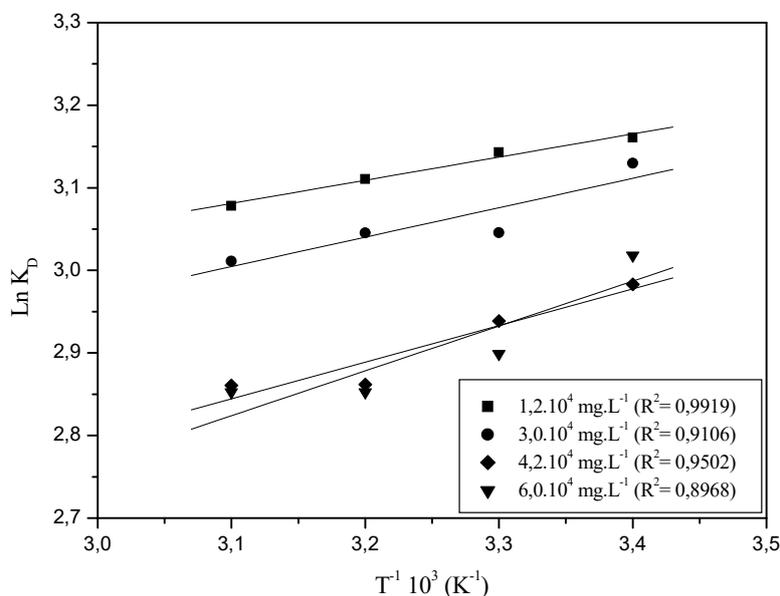


Figura 4.22: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido acético em carvão ativado

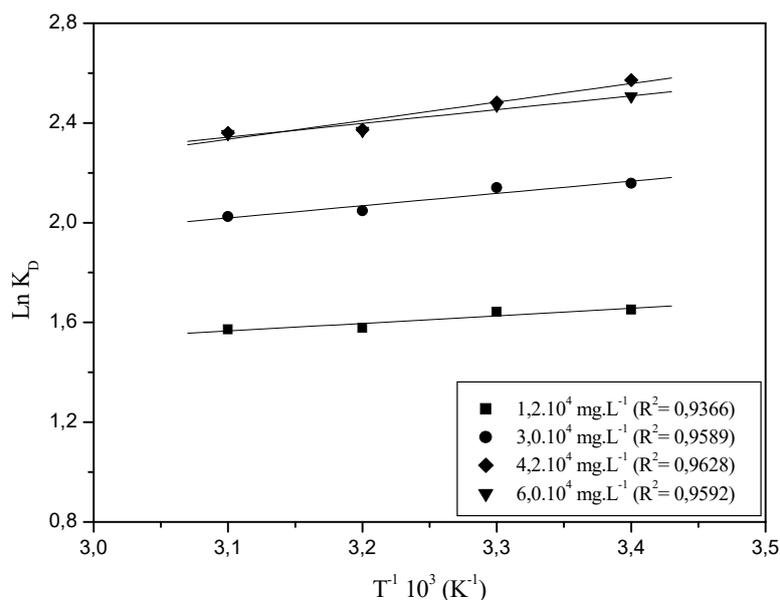


Figura 4.23: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido acético em montmorilonita

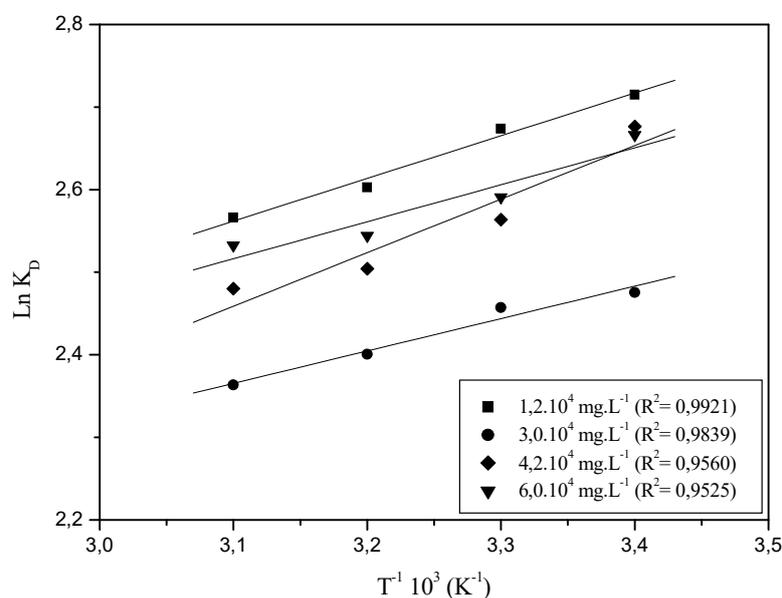


Figura 4.24: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido acético em HDTMA-montmorilonita

Os valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção dos ácidos, acético, propiônico e butírico, nos três adsorventes, estão apresentados nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.

Em todos os processos de adsorção estudados, levando-se em consideração o tipo de adsorvente e adsorvato, concentração inicial das soluções e temperatura, os valores negativos de ΔG mostram que, termodinamicamente, há uma redução na energia livre de Gibbs (ΔG), como esperado para um processo espontâneo. O decréscimo nos valores de ΔG , com o aumento da temperatura, indica que o processo de adsorção é favorecido em temperaturas altas devido a uma maior facilidade de dessolvatação das moléculas de ácidos carboxílicos da solução aquosa.

A variação de entropia está relacionada a variações de ordem-desordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Portanto, os valores positivos de ΔS indicam que as moléculas dos ácidos carboxílicos encontram-se mais desordenadas no estado adsorvido do que em solução (BEREKET *et al.*, 1997; AKSU & KABASAKAL, 2004).

O mesmo comportamento foi observado por KRISHNA *et al.* (2000), ao estudarem a termodinâmica do processo de sorção de Cr(VI) em montmorilonita modificada com HDTMA⁺.

Os valores negativos de ΔH indicam um processo exotérmico, o que acontece na maioria dos casos. Outros autores relataram a mesma tendência (JUANG *et al.*, 2002; XING *et al.*, 1993).

Tabela 4.3: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do ácido acético

C (mg.L ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)			
			298 K	303 K	313 K	323 K
Ácido acético-Carvão ativado						
1,2.10 ⁴	18,39	-2331,36	-7814,40	-7906,35	-8090,25	-8274,15
3,0.10 ⁴	15,80	-2963,25	-7672,62	-7751,59	-7909,54	-8067,50
4,2.10 ⁴	12,21	-3690,76	-7330,71	-7391,75	-7513,84	-7635,92
6,0.10 ⁴	9,48	-4517,21	-7342,58	-7389,97	-7484,73	-7579,49
Ácido acético-Montmorilonita						
1,2.10 ⁴	5,18	-2529,24	-4072,88	-4098,76	-4150,54	-4202,31
3,0.10 ⁴	4,11	-4088,19	-5314,77	-5335,34	-5376,48	-5417,62
4,2.10 ⁴	0,21	-6195,06	-6256,91	-6257,95	-6260,02	-6262,10
6,0.10 ⁴	5,26	-4586,22	-6155,76	-6182,08	-6234,73	-6287,37
Ácido acético-HDTMA-montmorilonita						
1,2.10 ⁴	7,97	-4300,21	-6676,39	-6716,24	-6795,94	-6875,64
3,0.10 ⁴	9,55	-3262,57	-6110,75	-6158,51	-6254,04	-6349,57
4,2.10 ⁴	3,73	-5391,89	-6503,57	-6522,21	-6559,50	-6596,78
6,0.10 ⁴	9,37	-3724,85	-6519,85	-6566,73	-6660,47	-6754,22

Tabela 4.4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do ácido propiônico

C (mg.L ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)			
			298 K	303 K	313 K	323 K
Ácido propiônico-Carvão ativado						
1,5.10 ⁴	1,75	-8355,14	-8877,95	-8886,72	-8904,25	-8921,79
3,7.10 ⁴	6,02	-5935,65	-7730,15	-7760,25	-7820,44	-7880,62
5,2.10 ⁴	8,84	-4628,63	-7262,87	-7307,05	-7395,40	-7483,75
7,4.10 ⁴	0,49	-6967,47	-7112,24	-7114,67	-7119,52	-7124,38
Ácido propiônico-Montmorilonita						
1,5.10 ⁴	0,01	-4669,37	-4672,84	-4672,90	-4673,01	-4673,13
3,7.10 ⁴	12,01	-1702,79	-5283,99	-5344,04	-5464,16	-5584,27
5,2.10 ⁴	9,28	-2940,80	-5706,93	-5753,31	-5846,09	-5938,87
7,4.10 ⁴	13,15	-1887,37	-5808,43	-5874,19	-6005,70	-6137,21
Ácido propiônico-HDTMA-montmorilonita						
1,5.10 ⁴	5,51	-5221,44	-6863,12	-6890,65	-6945,71	-7000,78
3,7.10 ⁴	9,50	-4566,27	-7397,71	-7445,20	-7540,16	-7635,13
5,2.10 ⁴	1,29	-6155,98	-6540,96	-6547,42	-6560,33	-6573,24
7,4.10 ⁴	11,95	-2666,43	-6228,79	-6288,53	-6408,01	-6527,49

Tabela 4.5: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do ácido butírico

C (mg.L ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)			
			298 K	303 K	313 K	323 K
Ácido butírico-Carvão ativado						
1,8.10 ⁴	8,89	-5948,95	-8599,93	-8644,39	-8733,30	-8822,22
4,4.10 ⁴	7,82	-5628,02	-7960,45	-7999,57	-8077,80	-8156,03
6,2.10 ⁴	6,90	-5089,24	-7147,51	-7182,02	-7251,06	-7320,09
8,8.10 ⁴	0,07	-7297,55	-7319,36	-7319,73	-7320,46	-7321,19
Ácido butírico-Montmorilonita						
1,8.10 ⁴	4,77	-3023,95	-4445,12	-4468,96	-4516,62	-4564,29
4,4.10 ⁴	1,49	-5351,15	-5794,88	-5802,32	-5817,20	-5832,08
6,2.10 ⁴	12,86	-2586,61	-6421,53	-6485,84	-6614,46	-6743,09
8,8.10 ⁴	12,05	-2925,84	-6518,93	-6579,19	-6699,70	-6820,22
Ácido butírico-HDTMA-montmorilonita						
1,8.10 ⁴	15,02	-2512,61	-6991,06	-7066,17	-7216,37	-7366,58
4,4.10 ⁴	6,01	-5733,61	-7524,64	-7554,68	-7614,75	-7674,82
6,2.10 ⁴	15,77	-2042,02	-6742,70	-6821,53	-6979,20	-7136,86
8,8.10 ⁴	15,84	-1897,35	-6618,61	-6697,78	-6856,14	-7014,49

4.8 Isotermas de Langmuir e Freundlich

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das suas isotermas. Os gráficos obtidos fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, mostrando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração das partículas adsorvidas em uma determinada temperatura.

Com o objetivo de investigar a variação da capacidade de adsorção dos materiais adsorventes em função da temperatura, uma comparação quantitativa das isotermas foi realizada correlacionando os dados experimentais de equilíbrio às equações de Langmuir e Freundlich.

As isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção do ácido acético em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita são apresentadas nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30. As isotermas de adsorção, Langmuir e Freundlich, dos ácidos propiônico e butírico nos três materiais adsorventes estão representadas no Anexo IX.

Analisando-se os gráficos das isotermas de Langmuir e Freundlich apresentados, observa-se que a maior parte dos dados experimentais, embora alguns pontos se afastem

da linearidade da equação, são bem ajustados aos dois modelos, sendo o coeficiente de correlação (R^2), aproximadamente igual a 0,99. Observa-se pelo coeficiente de correlação (R^2 inferior a 0,98), que os dados experimentais da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita, ácido butírico em carvão ativado e ácido butírico em HDTMA-montmorilonita não foram bem correlacionados ao modelo de Freundlich.

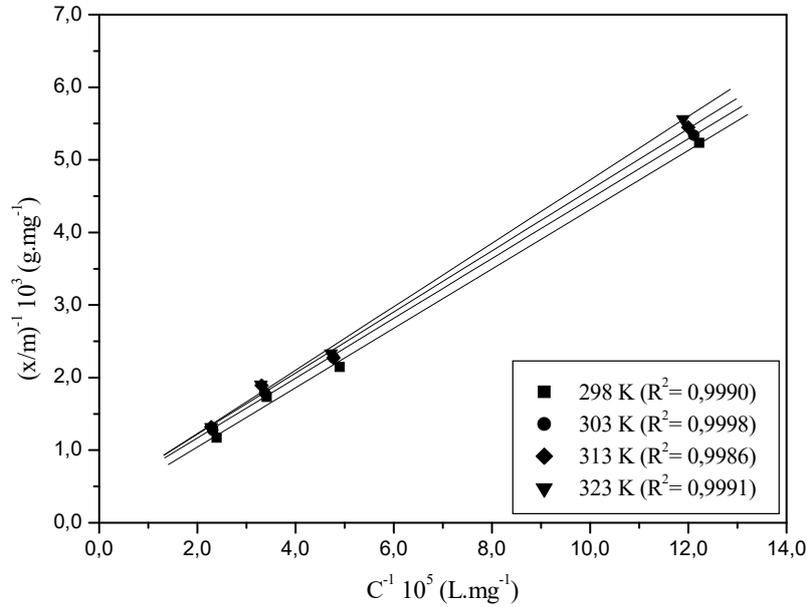


Figura 4.25: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido acético em carvão ativado

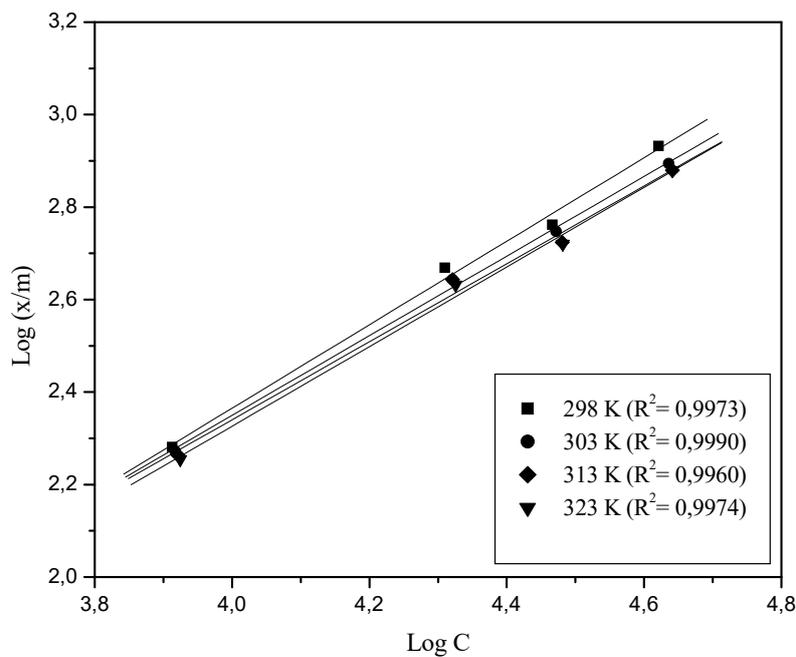


Figura 4.26: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido acético em carvão ativado

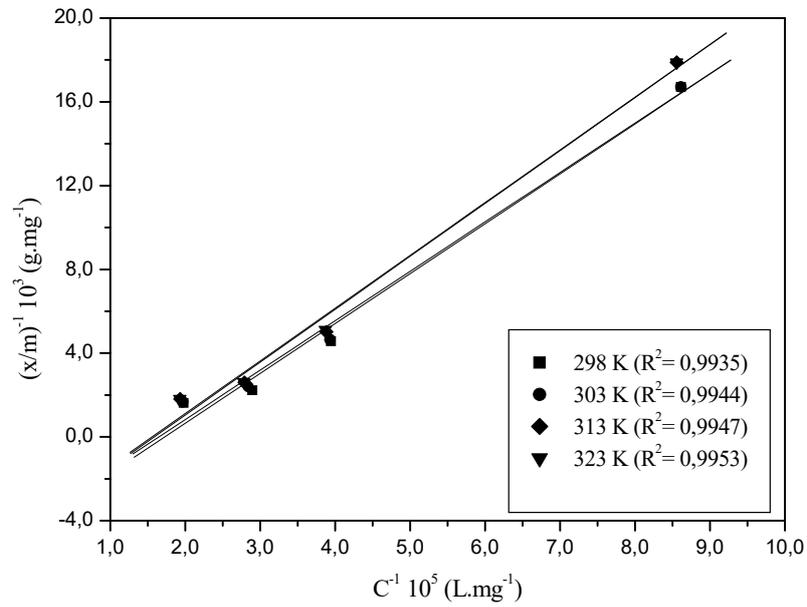


Figura 4.27: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido acético em montmorilonita

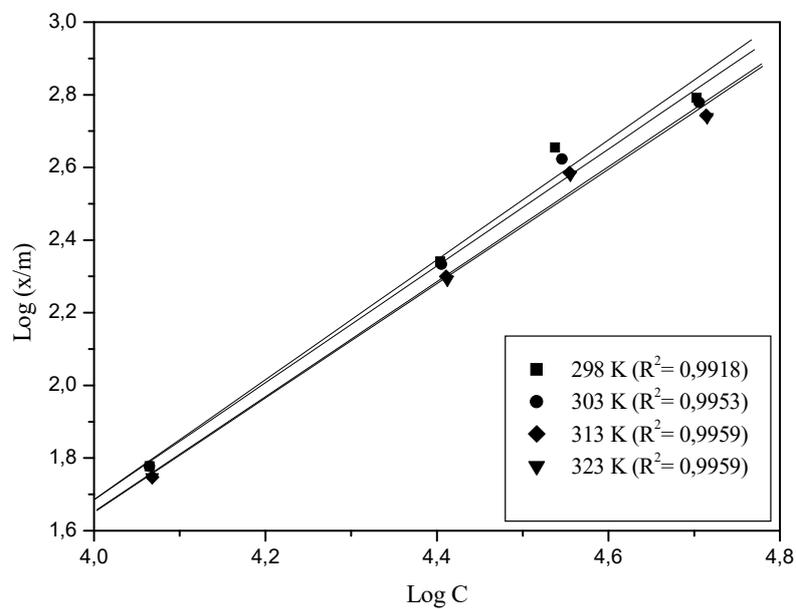


Figura 4.28: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido acético em montmorilonita

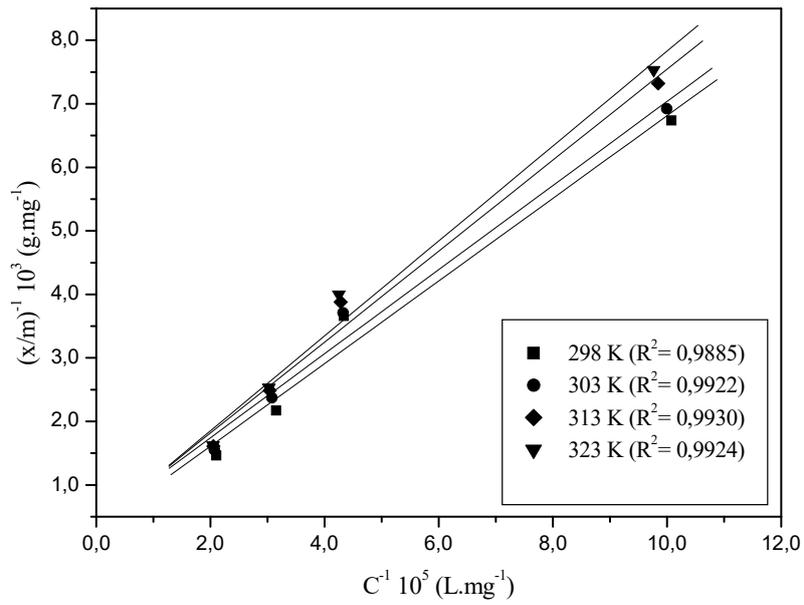


Figura 4.29: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita

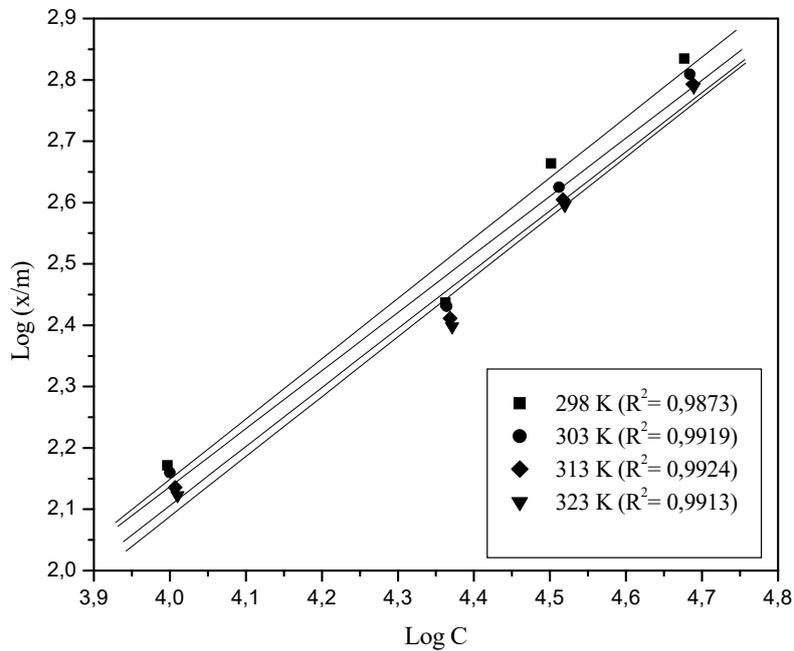


Figura 4.30: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita

As constantes das isotermas de Langmuir ($(x/m)^0$ e b) e Freundlich (k e n) obtidas através dos gráficos $(x/m)^{-1}$ versus C^{-1} e $\log(x/m)$ versus $\log C$, respectivamente, estão apresentadas nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8.

Os valores de $(x/m)^0$ obtidos neste estudo são maiores do que os valores relatados na literatura devido à alta concentração dos ácidos carboxílicos em solução aquosa.

Observa-se das Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 que as constantes de Langmuir, $(x/m)^0$ e b , apresentaram valores negativos para os ácidos carboxílicos em montmorilonita. Estas constantes estão relacionadas à área superficial do sólido e como já visto anteriormente, a montmorilonita não modificada apresenta uma área superficial relativamente baixa. A mesma observação também pode ser atribuída à isoterma de Freundlich, devido ao valor da constante k (ordem de 10^{-4} e 10^{-5}) ser extremamente baixo e o valor da constante n ser maior do que 1.

O carvão ativado exibiu maiores valores da constante b de Langmuir comparados aos valores apresentados pela HDTMA-montmorilonita, demonstrando sua maior afinidade pelos ácidos carboxílicos (AKSU & KABASAKAL, 2004).

Semelhanças entre as propriedades dos adsorventes foram relatadas por ASHEH *et al.* (2003) ao encontrarem valores semelhantes da constante k nos quatro tipos de bentonitas utilizadas no estudo da adsorção de fenol.

Neste trabalho, o carvão ativado e a HDTMA-montmorilonita apresentaram valores de k muito diferentes mostrando uma desigualdade entre as propriedades dos materiais adsorventes.

Com exceção dos ácidos carboxílicos em montmorilonita não modificada, em todos os outros casos, o valor da constante n de Freundlich inferior à unidade mostra que o processo de adsorção é favorável em todas as temperaturas e concentrações analisadas (AKSU & KABASAKAL, 2004; KARAKAS *et al.*, 2003).

Tabela 4.6: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o ácido acético

		Langmuir		Freundlich	
T (K)	$(x/m)^0$ (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	k (L.g ⁻¹)	n	
Ácido acético-Carvão ativado					
298	4407,81	5,55E-06	0,06	0,90	
303	2911,80	8,33E-06	0,08	0,86	
313	2639,22	9,00E-06	0,09	0,84	
323	2821,83	8,11E-06	0,08	0,86	
Ácido acético-Montmorilonita					
298	-243,22	-1,73E-05	1,22E-05	1,65	
303	-257,24	-1,65E-05	1,78E-05	1,61	
313	-249,37	-1,59E-05	2,08E-05	1,58	
323	-254,72	-1,56E-05	2,27E-05	1,57	
Ácido acético-HDTMA-montmorilonita					
298	3232,06	4,76E-06	0,02	0,98	
303	2396,30	6,30E-06	0,02	0,95	
313	2604,03	5,36E-06	0,02	0,96	
323	2796,50	4,79E-06	0,02	0,98	

Tabela 4.7: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o ácido propiônico

		Langmuir		Freundlich	
T (K)	$(x/m)^0$ (mg.g ⁻¹)	b (L.mg⁻¹)	k (L.g⁻¹)	n	
Ácido propiônico-Carvão ativado					
298	1363,87	3,65E-05	1,55	0,59	
303	1208,81	3,79E-05	1,44	0,59	
313	1305,23	2,87E-05	0,98	0,62	
323	1249,59	2,94E-05	1,00	0,61	
Ácido propiônico-Montmorilonita					
298	-717,06	-8,25E-06	2,78E-04	1,33	
303	-625,74	-8,86E-06	1,93E-04	1,36	
313	-550,12	-9,42E-06	1,40E-04	1,39	
323	-506,19	-9,62E-06	1,21E-04	1,40	
Ácido propiônico-HDTMA-montmorilonita					
298	8202,77	2,08E-06	0,07	0,85	
303	8891,26	1,78E-06	0,06	0,87	
313	6150,44	2,50E-06	0,06	0,85	
323	16789,79	8,24E-07	0,04	0,89	

Tabela 4.8: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para o ácido butírico

		Langmuir		Freundlich	
T (K)	(x/m)⁰ (mg.g⁻¹)	b (L.mg⁻¹)	k (L.g⁻¹)	n	
Ácido butírico-Carvão ativado					
298	1943,29	2,13E-05	0,49	0,71	
303	1811,20	2,04E-05	0,75	0,66	
313	1647,72	2,24E-05	0,98	0,63	
323	1591,98	2,11E-05	0,61	0,67	
Ácido butírico-Montmorilonita					
298	-402,74	-1,22E-05	1,31E-05	1,64	
303	-387,56	-1,19E-05	9,44E-06	1,66	
313	-405,44	-1,15E-05	1,20E-05	1,63	
323	-365,38	-1,18E-05	8,92E-06	1,66	
Ácido butírico-HDTMA-montmorilonita					
298	21496,13	8,24E-07	0,05	0,90	
303	57836,90	2,85E-07	0,04	0,90	
313	25182,57	6,55E-07	0,04	0,91	
323	12210,01	1,31E-06	0,04	0,92	

De acordo com os resultados obtidos, as quantidades de ácidos carboxílicos (acético, propiônico e butírico) adsorvidas em diferentes materiais adsorventes (carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita), estão relacionadas à área específica e polaridade do adsorvente, concentração e solubilidade do adsorvato e temperatura da solução. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que a adsorção é um processo espontâneo, exotérmico e as moléculas dos ácidos carboxílicos encontram-se mais desordenadas no estado adsorvido do que em solução. Os dados experimentais, de um modo geral, foram bem ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente estudo, procurou-se atingir os objetivos inicialmente propostos ao estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos, como uma função da temperatura e concentração inicial da solução, em diferentes materiais adsorventes. Os materiais adsorventes investigados foram carvão ativado, argila montmorilonita não modificada e argila montmorilonita modificada com HDTMA⁺. As condições operacionais, temperatura e concentração inicial de adsorvato, variaram de 298 a 323 K e $1,2 \cdot 10^4$ a $8,8 \cdot 10^4$ mg.L⁻¹, respectivamente.

5.1 Conclusões

As quantidades de ácidos carboxílicos adsorvidos são mais significativas quando o material adsorvente possui grande área específica e expressivo volume de poros. A distribuição de tamanho de poros é uma outra propriedade importante que caracteriza a capacidade de adsorção. Neste trabalho, o carvão ativado foi o adsorvente que apresentou uma maior capacidade de adsorção por ácidos carboxílicos em solução aquosa.

Um outro fator importante é a polaridade da superfície do adsorvente. Adsorventes polares, chamados hidrofílicos, têm maior afinidade por substâncias polares. Por outro lado, adsorventes não-polares (hidrofóbicos) possuem uma maior afinidade por adsorvatos não-polares. O carvão ativado é classificado como um adsorvente hidrofóbico e as argilas aluminossilicatos de um modo geral, são classificadas como adsorventes hidrofílicos. Os ácidos carboxílicos têm em suas moléculas pelo menos dois grupos funcionais, o grupo alquila e o grupo carboxila, de forma que o grupo alquila está orientado perpendicularmente à superfície do adsorvente não-polar e o grupo carboxila em direção à solução; o contrário pode ser aplicado aos adsorventes polares. No caso do carvão ativado, como o caráter polar dos ácidos carboxílicos diminui com o aumento da cadeia de hidrocarbonetos, tem-se um aumento da sua capacidade de adsorção. Já no caso da argila montmorilonita modificada, sua capacidade de adsorção é favorecida devido à intercalação do cátion orgânico HDTMA⁺ entre as suas camadas, o que tornou sua superfície, ao mesmo tempo, mais hidrofóbica e organofílica quando comparada à superfície da montmorilonita não modificada.

No processo de adsorção dos ácidos carboxílicos em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita, obteve-se a quantificação completa da adsorção com os valores experimentais obtidos e verifica-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a concentração inicial dos ácidos em solução. Estes comportamentos são esperados uma vez que o processo de adsorção é exotérmico e um aumento na força motriz permite que mais moléculas do soluto passem da fase líquida para a superfície do sólido. Contudo, em soluções, a solubilidade do adsorvato no solvente também deve ser levada em consideração. Sabe-se que a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente é maior quanto menor for a solubilidade do adsorvato no meio. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que os dois fatores contribuem para a diminuição da adsorção dos ácidos

carboxílicos: o processo de adsorção ser exotérmico e o aumento da solubilidade do adsorvato em solução aquosa com o aumento da temperatura.

A adsorção dos ácidos carboxílicos aqui estudados obedeceu à regra de Duclaux-Traube, sendo a capacidade de adsorção, proporcional ao acréscimo do grupo $-CH_2$ na cadeia do adsorvato. Dessa forma, a capacidade de adsorção é favorecida com o aumento da cadeia carbônica, sendo o ácido butírico, o soluto adsorvido em maior quantidade.

As análises dos resultados experimentais mostraram que a adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes é um processo espontâneo e exotérmico, o que ocorre na maioria dos casos.

Os dados experimentais de equilíbrio foram bem ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. As constantes de ambas equações, Langmuir e Freundlich, confirmaram o comportamento observado.

5.2 Sugestões

Diante dos resultados e dos objetivos alcançados, propõem-se ainda, algumas sugestões para a continuidade deste trabalho, de forma a garantir um melhor desempenho do processo de adsorção. São elas:

- A utilização de materiais adsorventes que apresentem uma maior área específica e volume de poro, bem como o uso de outros cátions de amônio quaternário com cadeias alquílicas longas e diferentes grupos funcionais na molécula, tais como benzildimetiltetradecilamônio (BDTDA⁺) e octadeciltrimetilamônio (ODTMA⁺).

- Otimizar alguns parâmetros do processo de adsorção, como temperatura e concentração inicial de adsorvato em solução, a fim de se obter uma maior adsorção dos ácidos carboxílicos estudados.

- Estudar a adsorção de outras séries homólogas (álcoois e aminas) e verificar o comportamento dos materiais adsorventes frente à capacidade de adsorção em relação à regra de Duclaux-Traube.

- Recuperar os materiais adsorventes e comparar a sua eficiência de adsorção àquela observada em sólidos que não sofreram regeneração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5th ed. New York: John Wiley, 1990.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresource Technology**, 71, p. 103-112, 1999.
- AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, 35, p. 223-240, 2004.
- ASHEH, A.S.; BANAT, F.; AITAH, L.A. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. **Separation and Purification Technology**, 33, p. 1-10, 2003.
- ATKINS, P.W. Processes at solid surfaces. In: **Physical Chemistry**. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, p. 849-876, 1998.
- BEALL, G.W. The use of organo-clays in water treatment. **Applied Clay Science**, 24, p. 11-20, 2003.
- BEMBNOWSKA, A.; PELECH, R.; MILCHERT, E. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, 265, p. 276-282, 2003.
- BENKHEDDA, J.; JAUBERT, J.N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILY, M. Adsorption isotherms of *m*-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models. **J. Chem. Thermodynamics**, 32, p. 401-411, 2000.
- BEREKET, G.; AROGUZ, A.Z.; ÖZEL, M. Removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 187, p. 338-343, 1997.

BOER, J.H. **The Structure and Properties of Porous Materials**. London: Butterworths, p. 68, 1958.

BOYD, S.A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.F.; MORTLAND, M.M. Pentachlorophenol Sorption by Organo-Clays. **Clays and Clays Minerals**, 36, p. 125-130, 1988.

BRADY, N.C. Colóides do solo: sua natureza e significação prática. In: **Natureza e Propriedades dos Solos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, p. 162-212, 1989.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA nº 20, 18 de junho de 1986. Disponível em <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em 4 mar. 2005.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.S.; TELLER, E. **J. Amer. Chem. Soc.**, 62, 1723, 1940.

CAVALCANTE, A.M.; TORRES, L.G.; COELHO, G.L.V. Adsorption of ethyl acetate onto modified clays and its regeneration with supercritical CO₂. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 75-82, 2005.

CHIANG, H.L.; HUANG, C.P.; CHIANG, P.C.; YOU, J.H. Effect of metal additives on the physico-chemical characteristics of activated carbon exemplified by benzene and acetic acid adsorption. **Carbon**, 37, p. 1919-1928, 1999.

COELHO, G.L.V.; AUGUSTO, F.; PAWLISZYN, J. Desorption of ethyl acetate from adsorbents surfaces (organoclays) by supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 364-368, 2001.

COELHO, G.L.V.; PAWLISZYN, J. Desorption of ethyl acetate from modified clays by supercritical carbon dioxide. **Latin American Applied Research**, 34, p. 285-288, 2004.

DEITSCH, J.J; SMITH, J.A; ARNOLD, M.B; BOLUS, J. Sorption and desorption rates of carbon tetrachloride and 1,2-dichlorobenzene to three organobentonites and a natural peat soil. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 20, p. 3169-3177, 1998.

DIAS, J.C. **Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida**. 1998. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998. Disponível em

<http://161.24.11.4/tesesdigitais/Resultado_titulos.php?ano_inicio=1997&ano_fim=2004&tipo_tese=todos>. Acesso em 4 mar. 2005.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n. 2, p. 229-234, 2001.

FURUYA, E.G.; CHANG, H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. **Separation Purification Technology**, 11, 69-78, 1996.

GAGNON, G.A.; BOOTH, S.D.J.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Carboxylic acids: formation and removal in full-scale plants. **Journal AWWA**, v.89, n. 8, p. 88-97, 1997.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed. London: Academic Press Inc, 1982. 303 p.

HOCINE, O.; BOUFATIT, M.; KHOUIDER, A. Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants. **Desalination**, 167, p. 141-145, 2004.

JIANG, J.Q.; COOPER, C.; OUKI, S. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. **Chemosphere**, 47, p. 711-716, 2002.

JIANG, J.Q.; ZENG, Z. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. **Chemosphere**, 53, p. 53-62, 2003.

JUANG, R.S; LIN, S.H; TSAO, K.H. Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 254, p. 234-241, 2002.

KARAKAS, S.Y.; AYGÜN, A.; GÜNES, M.; TAHTASAKAL, E. Physical and Chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. **Carbon**, 42, p. 477-484, 2003.

KHAN, A.R.; BAHRI, A.A.; HADDAD, A.A. Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. **Wat. Res.**, v. 31, n. 8, p. 2102-2112, 1997.

KIM, Y.K.; SONG, D.I.; JEON, Y.W.; CHOI, S.J. Adsorption of organic phenols onto hexadecyltrimethylammonium-treated montmorillonite. **Separation Science and Technology**, v. 31, n. 20, p. 2815-2830, 1996.

KRISHNA, B.S.; MURTY, D.S.R.; PRAKASH, B.S. Thermodynamics of Chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, 229, p. 230-236, 2000.

KUMAR, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and Kinetics. **Carbon**, 41, p. 3015-3025, 2003.

LAWRENCE, M.A.M.; KUKKADAPU, R.K.; BOYD, S.A. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. **Applied Clay Science**, 13, p. 13-20, 1998.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LU, X.; CUI, X.; SONG, M. Study on the alteration of chemical composition and structural parameters of modified montmorillonite. **Minerals Engineering**, 16, P. 1303-1306, 2003.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.

LYUBCHIK, S.I.; LYUBCHIK, A.I.; GALUSHKO, O.L.; TIKHONOVA, L.P.; VITAL, J.; FONSECA, I.M.; LYUBCHIK, S.B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces**, 242, p. 151-158, 2004.

MOORE, W.M. Interfaces. In: **Físico-Química**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, v. 2, p. 433-471, 1976.

NZENGUNG, V.A.; VOUDRIAS, E.A.; KIZZA, P.N.; WAMPLER, J.M.; WEAVER, C.E. Organic cosolvent effects on sorption equilibrium of hydrophobic organic chemicals by organoclays. **Environmental Science & Technology**, v. 30, 1, p. 89-96, 1996.

OLPHEN, H.van **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1977.

PARK, S.J.; YEO, S.D. Supercritical extraction of phenols from organically modified smectite. **Separation Science and Technology**, 34, p. 101-113, 1999.

PENDYAL, B.; JOHNS, M.M.; MARSHALL, W.E.; AHMEDNA, M.; RAO, R.M. The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons. **Bioresource Technology**, 68, p. 247-254, 1998.

PERRY & CHILTON **Manual de Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

QADEER, R.; HANIF, J. Adsorption of Dysprosium ions activated charcoal from aqueous solutions. **Carbon**, v. 33, n. 2, p. 215-220, 1995.

RAUF, N.; TAHIR, S.S. Thermodynamics of Fe(II) and Mn(II) adsorption onto bentonite from aqueous solutions. **J. Chem. Thermodynamics**, 32, 651-658, 2000.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SHAW, D.J. The solid-liquid interface. In: **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 2 nd ed. London: Butterworths, p. 117-132, 1975.

SHENG, G.; XU, S.; BOYD, S.A. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. **Wat. Res.**, v. 30, n. 6, p. 1483-1489, 1996.

SNOEYINK, V.L.; WEBER, W.J. **Enviromental Science Technology**, 228, 1967.

SORA, I.N.; PELOSATO, R.; ZAMPORI, L.; BOTTA, D.; DOTELLI, G.; VITELLI, M. Matrix optimization for hazardous organic waste sorption. **Applied Clay Science**, 28, p. 43-54, 2005.

SOUZA, S.R.; CARVALHO, L.R.F. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 60-67, 2001.

TAHIR, S.S.; RAUF, N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. **J.Chem.Thermodynamics**, 35, p. 2003-2009, 2003.

TAHIR, S.S.; RAUF, N. Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. **Journal of Environmental Management**, 73, p. 285-292, 2004.

VIANNA, M.M.G.R.; FRANCO, J.H.R.; PINTO, C.A.; DÍAZ, F.R.V.; BÜCHLER, P.M. Sorption of oil pollution by organoclays and a coal/mineral complex. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 239-245, 2004.

VOYUTSKY, S. **Colloid Chemistry**. Moscow: Mir Publishers, 1978. 560 p.

WANG, S.; COOMES, Z.H.Z.; HAGHSERESHT, F.; LU, G.Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, Article in Press, 2004.

WIDJAJA, T.; MIYATA, T.; NAKANO, Y.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Adsorption capacity of powdered activated carbon for 3,5-dichlorophenol in activated sludge. **Chemosphere**, 57, p. 1219-1224, 2004.

WITTHUNN, B.; KLAUTH, P.; KLUMPP, E.; NARRES, H.D.; MARTINIUS, H. sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. **Applied Clay Science**, 28, p. 55-66, 2005.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R.L. Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, 277, p. 116-120, 2004.

XING, B.; MCGILL, W.B.; DUDAS, M.J. Thermodynamic parameters for pentachlorophenol sorption on montmorillonite in aqueous suspensions. **Chemosphere**, v. 26, n. 7, p. 1311-1324, 1993.

YANG, L.; JIANG, L.; ZHOU, Z.; CHEN, Y.; WANG, X. The sedimentation capabilities of hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites. **Chemosphere**, 48, p. 461-466, 2002.

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

ANEXOS

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isothermas de Langmuir e Freundlich.....	65
Tabela AI. 1: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em carvão ativado.....	65
Tabela AI. 2: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em carvão ativado.....	67
Tabela AI. 3: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em montmorilonita.....	68
Tabela AI. 4: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em montmorilonita.....	70
Tabela AI. 5: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita.....	71
Tabela AI. 6: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em HDTMA-montmorilonita.....	73
Tabela AI. 7: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em carvão ativado.....	74
Tabela AI. 8: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em carvão ativado.....	76
Tabela AI. 9: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em montmorilonita.....	77
Tabela AI. 10: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em montmorilonita.....	79
Tabela AI. 11: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita.....	80
Tabela AI. 12: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita.....	82
Tabela AI. 13: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em carvão ativado.....	83

Tabela AI. 14: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em carvão ativado.....	85
Tabela AI. 15: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em montmorilonita	86
Tabela AI. 16: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em montmorilonita	88
Tabela AI. 17: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	89
Tabela AI. 18: Parâmetros necessários à construção das isothermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	91
Anexo II: Dados experimentais referentes ao gráfico da distribuição de tamanho de poros	92
Tabela AII. 1: Dados experimentais da distribuição de tamanho de poros.....	92
Anexo III: Dados experimentais referentes à construção das isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (T=77 K) em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita.....	93
Tabela AIII. 1: Dados experimentais referentes à adsorção e dessorção de nitrogênio (T=77 K).....	93
Anexo IV: Dados experimentais referentes à cinética do processo de adsorção	94
Tabela AIV. 1: Dados experimentais da cinética da adsorção	94
Anexo V: Gráficos referentes à capacidade de adsorção dos adsorventes.....	95
Figura AV. 1: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em carvão ativado ..	95
Figura AV. 2: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em montmorilonita.	95
Figura AV. 3: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em HDTMA-montmorilonita	96
Figura AV. 4: Quantidade de ácido butírico adsorvido em carvão ativado	96
Figura AV. 5: Quantidade de ácido butírico adsorvido em montmorilonita.....	97
Figura AV. 6: Quantidade de ácido butírico adsorvido em HDTMA-montmorilonita	97
Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube	98

Figura AVI. 1: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 303 K	98
Figura AVI. 2: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 313 K	98
Figura AVI. 3: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 323 K	99
Figura AVI. 4: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 303 K.....	99
Figura AVI. 5: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 313 K.....	100
Figura AVI. 6: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 323 K.....	100
Figura AVI. 7: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 303 K.....	101
Figura AVI. 8: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 313 K.....	101
Figura AVI. 9: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 323 K.....	102
Anexo VII: Gráficos relacionando o coeficiente de distribuição (K_D) em função da temperatura	103
Figura AVII. 1: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em carvão ativado.....	103
Figura AVII. 2: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em montmorilonita	103
Figura AVII. 3: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	104
Figura AVII. 4: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em carvão ativado	104
Figura AVII. 5: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em montmorilonita	105
Figura AVII. 6: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	105

Anexo VIII: Gráficos referentes à obtenção dos parâmetros termodinâmicos, (ΔH) e (ΔS).....	106
Figura AVIII. 1: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em carvão ativado	106
Figura AVIII. 2: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em montmorilonita	106
Figura AVIII. 3: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	107
Figura AVIII. 4: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em carvão ativado ...	107
Figura AVIII. 5: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em montmorilonita..	108
Figura AVIII. 6: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	108
Anexo IX: Gráficos referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich.....	109
Figura AIX. 1: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em carvão ativado.....	109
Figura AIX. 2: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em carvão ativado.....	109
Figura AIX. 3: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em montmorilonita	110
Figura AIX. 4: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em montmorilonita	110
Figura AIX. 5: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	111
Figura AIX. 6: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita	111
Figura AIX. 7: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em carvão ativado.....	112

Figura AIX. 8: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em carvão ativado.....	112
Figura AIX. 9: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em montmorilonita	113
Figura AIX. 10: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em montmorilonita	113
Figura AIX. 11: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	114
Figura AIX. 12: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita	114

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 1: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em carvão ativado (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5000	0,5000	0,5001	12004,35	300,11	3,9	3,6	3,4	8782,58	8106,99	7656,60	219,56	202,67	191,42
	0,5002	0,5002	0,5000	29743,66	743,59	9,3	9,1	8,8	20943,07	20492,68	19817,09	523,58	512,32	495,43
	0,5004	0,5004	0,5004	40835,22	1020,88	13,1	13,2	12,7	29500,45	29725,64	28599,67	737,51	743,14	714,99
	0,5007	0,5006	0,5007	58928,83	1473,22	18,8	18,3	18,6	42336,52	41210,55	41886,13	1058,41	1030,26	1047,15
303	0,5004	0,5001	0,5001	12004,35	300,11	4,1	3,4	3,5	9232,96	7656,60	7881,80	230,82	191,42	197,04
	0,5001	0,5001	0,5002	29743,66	743,59	9,1	9,5	9,3	20492,68	21393,45	20943,07	512,32	534,84	523,58
	0,5004	0,5000	0,5002	40835,22	1020,88	12,9	13,0	13,6	29050,06	29275,25	30626,42	726,25	731,88	765,66
	0,5009	0,5004	0,5007	58928,83	1473,22	19,8	18,9	18,9	44588,46	42561,71	42561,71	1114,71	1064,04	1064,04
313	0,5000	0,5001	0,5002	12004,35	300,11	4,1	3,5	3,5	9232,96	7881,80	7881,80	230,82	197,04	197,04
	0,5000	0,5003	0,5002	29743,66	743,59	9,4	9,1	9,4	21168,26	20492,68	21168,26	529,21	512,32	529,21
	0,5003	0,5000	0,5000	40835,22	1020,88	13,5	13,4	13,4	30401,22	30176,03	30176,03	760,03	754,40	754,40
	0,5004	0,5004	0,5000	58928,83	1473,22	19,7	19,5	19,1	44363,27	43912,88	43012,10	1109,08	1097,82	1075,30
323	0,5001	0,5003	0,5004	12004,35	300,11	4,1	3,6	3,5	9232,96	8106,99	7881,80	230,82	202,67	197,04
	0,5004	0,5004	0,5002	29743,66	743,59	9,3	9,1	9,8	20943,07	20492,68	22069,04	523,58	512,32	551,73
	0,5002	0,5004	0,5003	40835,22	1020,88	14,3	12,7	13,4	32202,78	28599,67	30176,03	805,07	714,99	754,40
	0,5005	0,5000	0,5003	58928,83	1473,22	19,3	19,8	19,2	43462,49	44588,46	43237,30	1086,56	1114,71	1080,93

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 1: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	80,54	97,43	108,69	95,56	18,34	24,04	28,39	23,59	3,16
	220,01	231,27	248,16	233,15	21,00	22,56	25,05	22,87	3,13
	283,37	277,74	305,89	289,00	19,20	18,67	21,37	19,75	2,98
	414,81	442,96	426,07	427,94	19,57	21,47	20,32	20,45	3,02
303	69,28	108,69	103,06	93,68	15,00	28,39	26,15	23,18	3,14
	231,27	208,76	220,01	220,01	22,57	19,51	21,00	21,03	3,05
	294,63	289,00	255,22	279,62	20,27	19,74	16,66	18,89	2,94
	358,51	409,18	409,18	392,29	16,05	19,21	19,20	18,15	2,90
313	69,28	103,06	103,06	91,80	15,01	26,15	26,14	22,43	3,11
	214,38	231,27	214,38	220,01	20,26	22,56	20,25	21,02	3,05
	260,85	266,48	266,48	264,60	17,15	17,66	17,66	17,49	2,86
	364,14	375,40	397,92	379,15	16,40	17,08	18,50	17,33	2,85
323	69,28	97,43	103,06	89,93	15,01	24,02	26,13	21,72	3,08
	220,01	231,27	191,87	214,38	20,99	22,55	17,38	20,31	3,01
	215,81	305,89	266,48	262,73	13,40	21,37	17,65	17,47	2,86
	386,66	358,51	392,29	379,15	17,77	16,08	18,13	17,33	2,85

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 2: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em carvão ativado

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	161,09	194,87	217,34	191,10	2,28	5,23	12,22	3,91
	439,85	462,36	496,33	466,18	2,67	2,15	4,90	4,31
	566,29	555,04	611,29	577,54	2,76	1,73	3,42	4,47
	828,46	884,85	850,94	854,75	2,93	1,17	2,39	4,62
303	138,46	217,34	206,09	187,30	2,27	5,34	12,11	3,92
	462,46	417,43	439,85	439,91	2,64	2,27	4,77	4,32
	588,79	578,00	510,24	559,01	2,75	1,79	3,37	4,47
	715,73	817,70	817,21	783,55	2,89	1,28	2,31	4,64
313	138,57	206,09	206,05	183,57	2,26	5,45	12,00	3,92
	428,77	462,27	428,60	439,88	2,64	2,27	4,77	4,32
	521,39	532,96	532,96	529,10	2,72	1,89	3,31	4,48
	727,70	750,20	795,84	757,91	2,88	1,32	2,29	4,64
323	138,54	194,75	205,96	179,75	2,25	5,56	11,89	3,92
	439,68	462,18	383,58	428,48	2,63	2,33	4,72	4,33
	431,45	611,29	532,64	525,13	2,72	1,90	3,30	4,48
	772,54	717,02	784,11	757,89	2,88	1,32	2,29	4,64

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 3: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em montmorilonita (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5004	0,5000	0,5000	12809,05	320,23	4,9	4,7	5,1	11611,26	11137,33	12085,18	290,28	278,43	302,13
	0,5006	0,5005	0,5005	29743,66	743,59	10,9	10,6	10,6	25829,12	25118,23	25118,23	645,73	627,96	627,96
	0,5001	0,5002	0,5002	43555,57	1088,89	14,5	14,7	14,5	34359,84	34833,77	34359,84	859,00	870,84	859,00
	0,5002	0,5000	0,5003	62856,22	1571,41	21,4	21,2	20,3	50710,38	50236,45	48103,77	1267,76	1255,91	1202,59
303	0,5004	0,5006	0,5001	12809,05	320,23	4,9	5,0	4,8	11611,26	11848,22	11374,29	290,28	296,21	284,36
	0,5000	0,5000	0,5002	29743,66	743,59	10,4	10,8	11,0	24644,30	25592,16	26066,08	616,11	639,80	651,65
	0,5003	0,5004	0,5005	43555,57	1088,89	14,9	14,5	15,1	35307,70	34359,84	35781,62	882,69	859,00	894,54
	0,5000	0,5004	0,5004	62856,22	1571,41	21,6	21,3	20,4	51184,31	50473,42	48340,74	1279,61	1261,84	1208,52
313	0,5006	0,5004	0,5006	12809,05	320,23	5,1	4,7	5,0	12085,18	11137,33	11848,22	302,13	278,43	296,21
	0,5003	0,5003	0,5005	29743,66	743,59	10,9	10,9	10,8	25829,12	25829,12	25592,16	645,73	645,73	639,80
	0,5004	0,5004	0,5003	43555,57	1088,89	15,1	15,1	15,2	35781,62	35781,62	36018,59	894,54	894,54	900,46
	0,5003	0,5006	0,5006	62856,22	1571,41	21,8	21,9	20,7	51658,24	51895,20	49051,63	1291,46	1297,38	1226,29
323	0,5001	0,5003	0,5003	12809,05	320,23	5,1	4,9	4,8	12085,18	11611,26	11374,29	302,13	290,28	284,36
	0,5001	0,5005	0,5003	29743,66	743,59	10,8	10,9	11,0	25592,16	25829,12	26066,08	639,80	645,73	651,65
	0,5005	0,5005	0,5002	43555,57	1088,89	15,3	15,2	15,0	36255,55	36018,59	35544,66	906,39	900,46	888,62
	0,5004	0,5002	0,5004	62856,22	1571,41	20,7	21,8	22,0	49051,63	51658,24	52132,17	1226,29	1291,46	1303,30

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 3: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	29,94	41,79	18,10	29,94	5,15	7,51	2,99	5,22	1,65
	97,86	115,64	115,64	109,71	7,57	9,20	9,20	8,65	2,16
	229,89	218,05	229,89	225,94	13,38	12,51	13,38	13,09	2,57
	303,65	315,49	368,81	309,57	11,97	12,56	15,32	12,27	2,51
303	29,94	24,02	35,87	29,95	5,15	4,05	6,31	5,17	1,64
	127,48	103,79	91,94	107,74	10,35	8,11	7,05	8,50	2,14
	206,20	229,89	194,35	210,15	11,67	13,37	10,85	11,97	2,48
	291,80	309,57	362,89	300,68	11,40	12,26	15,00	11,83	2,47
313	18,10	41,79	24,02	27,97	2,99	7,50	4,05	4,85	1,58
	97,86	97,86	103,79	99,84	7,57	7,57	8,10	7,75	2,05
	194,35	194,35	188,42	192,37	10,85	10,85	10,46	10,72	2,37
	279,95	274,03	345,11	276,99	10,83	10,55	14,05	10,69	2,37
323	18,10	29,94	35,87	27,97	2,99	5,15	6,30	4,82	1,57
	103,79	97,86	91,94	97,86	8,11	7,57	7,05	7,58	2,03
	182,50	188,42	200,27	190,40	10,06	10,45	11,26	10,59	2,36
	345,11	279,95	268,10	274,03	14,06	10,83	10,28	10,56	2,36

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 4: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em montmorilonita

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	59,84	83,59	36,19	59,87	1,78	16,70	8,61	4,06
	195,49	231,04	231,04	219,19	2,34	4,56	3,94	4,40
	459,69	435,92	459,60	451,74	2,65	2,21	2,90	4,54
	607,05	630,99	737,18	619,02	2,79	1,62	1,98	4,70
303	59,84	47,98	71,72	59,85	1,78	16,71	8,61	4,06
	254,97	207,58	183,81	215,45	2,33	4,64	3,93	4,41
	412,15	459,42	388,31	419,96	2,62	2,38	2,84	4,55
	583,60	618,65	725,19	601,12	2,78	1,66	1,97	4,71
313	36,15	83,52	47,98	55,88	1,75	17,89	8,55	4,07
	195,61	195,61	207,37	199,53	2,30	5,01	3,88	4,41
	388,39	388,39	376,62	384,47	2,58	2,60	2,79	4,55
	559,56	547,39	689,40	553,48	2,74	1,81	1,93	4,71
323	36,19	59,85	71,69	55,91	1,75	17,89	8,55	4,07
	207,53	195,53	183,77	195,61	2,29	5,11	3,87	4,41
	364,64	376,47	400,39	380,50	2,58	2,63	2,78	4,56
	689,68	559,68	535,77	547,72	2,74	1,83	1,93	4,72

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 5: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido acético em HDTMA-montmorilonita (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5001	0,5000	0,5001	12893,12	322,33	4,5	4,2	4,0	10549,90	9846,57	9377,69	263,75	246,16	234,44
	0,5003	0,5000	0,5003	28524,61	713,12	9,6	10,1	9,8	22506,45	23678,66	22975,34	562,66	591,97	574,38
	0,5001	0,5003	0,5001	40949,32	1023,73	13,4	13,5	13,7	31415,26	31649,70	32118,59	785,38	791,24	802,96
	0,5000	0,5002	0,5001	61186,78	1529,67	20,3	20,4	20,1	47591,77	47826,21	47122,89	1189,79	1195,66	1178,07
303	0,5000	0,5005	0,5003	12893,12	322,33	4,4	4,3	4,1	10315,46	10081,02	9612,13	257,89	252,03	240,30
	0,5000	0,5002	0,5002	28524,61	713,12	10,1	9,8	9,7	23678,66	22975,34	22740,90	591,97	574,38	568,52
	0,5000	0,5003	0,5004	40949,32	1023,73	14,1	13,8	13,7	33056,35	32353,03	32118,59	826,41	808,83	802,96
	0,5000	0,5005	0,5004	61186,78	1529,67	20,5	20,7	20,6	48060,66	48529,54	48295,10	1201,52	1213,24	1207,38
313	0,5003	0,5003	0,5003	12893,12	322,33	4,5	4,2	4,3	10549,90	9846,57	10081,02	263,75	246,16	252,03
	0,5004	0,5003	0,5003	28524,61	713,12	10,0	10,0	9,9	23444,22	23444,22	23209,78	586,11	586,11	580,24
	0,5003	0,5000	0,5003	40949,32	1023,73	14,0	13,9	14,2	32821,91	32587,47	33290,80	820,55	814,69	832,27
	0,5003	0,5005	0,5000	61186,78	1529,67	21,6	20,7	20,9	50639,52	48529,54	48998,43	1265,99	1213,24	1224,96
323	0,5003	0,5000	0,5004	12893,12	322,33	4,5	4,2	4,4	10549,90	9846,57	10315,46	263,75	246,16	257,89
	0,5003	0,5001	0,5004	28524,61	713,12	10,1	10,0	10,0	23678,66	23444,22	23444,22	591,97	586,11	586,11
	0,5001	0,5000	0,5005	40949,32	1023,73	14,3	13,9	14,1	33525,24	32587,47	33056,35	838,13	814,69	826,41
	0,5003	0,5000	0,5000	61186,78	1529,67	20,7	22,3	21,0	48529,54	52280,62	49232,87	1213,24	1307,02	1230,82

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 5: Continuação

T	x			x _m	K _D	K _D médio			ln K _D
	a	b	c			a	b	c	
298	58,58	76,16	87,89	74,21	11,10	15,47	18,74	15,10	2,71
	150,45	121,15	138,73	136,78	13,36	10,23	12,07	11,89	2,48
	238,35	232,49	220,77	230,54	15,17	14,68	13,74	14,53	2,68
	339,88	334,01	351,60	341,83	14,28	13,96	14,92	14,39	2,67
303	64,44	70,30	82,02	72,26	12,49	13,93	17,06	14,49	2,67
	121,15	138,73	144,59	134,82	10,23	12,07	12,71	11,67	2,46
	197,32	214,91	220,77	211,00	11,94	13,28	13,74	12,98	2,56
	328,15	316,43	322,29	322,29	13,66	13,03	13,34	13,34	2,59
313	58,58	76,16	70,30	68,35	11,10	15,46	13,94	13,50	2,60
	127,01	127,01	132,87	128,96	10,83	10,83	11,44	11,03	2,40
	203,19	209,05	191,46	201,23	12,37	12,83	11,50	12,23	2,50
	263,68	316,43	304,71	310,57	10,41	13,03	12,44	12,73	2,54
323	58,58	76,16	64,44	66,40	11,10	15,47	12,48	13,02	2,57
	121,15	127,01	127,01	125,06	10,23	10,83	10,83	10,63	2,36
	185,60	209,05	197,32	197,32	11,07	12,83	11,93	11,94	2,48
	316,43	222,65	298,85	307,64	13,03	8,52	12,14	12,59	2,53

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 6: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido acético em HDTMA-montmorilonita

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	117,14	152,33	175,74	148,40	2,17	6,74	10,08	4,00
	300,73	242,30	277,30	273,44	2,44	3,66	4,34	4,36
	476,61	464,70	441,45	460,92	2,66	2,17	3,15	4,50
	679,75	667,76	703,05	683,52	2,83	1,46	2,10	4,68
303	128,88	140,46	163,95	144,43	2,16	6,92	10,00	4,00
	242,30	277,35	289,07	269,57	2,43	3,71	4,32	4,36
	394,65	429,56	441,18	421,80	2,63	2,37	3,08	4,51
	656,31	632,23	644,07	644,20	2,81	1,55	2,07	4,68
313	117,09	152,24	140,52	136,62	2,14	7,32	9,84	4,01
	253,82	253,87	265,58	257,75	2,41	3,88	4,28	4,37
	406,13	418,09	382,70	402,31	2,60	2,49	3,04	4,52
	527,05	632,23	609,42	620,82	2,79	1,61	2,05	4,69
323	117,09	152,33	128,78	132,73	2,12	7,53	9,77	4,01
	242,15	253,97	253,82	249,98	2,40	4,00	4,25	4,37
	371,13	418,09	394,25	394,49	2,60	2,53	3,03	4,52
	632,48	445,31	597,70	615,09	2,79	1,63	2,05	4,69

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 7: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em carvão ativado (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5005	0,5003	0,5001	15875,34	396,88	3,3	3,1	3,0	9524,32	8947,09	8658,47	238,11	223,68	216,46
	0,5005	0,5003	0,5003	37810,43	945,26	9,0	8,8	8,7	25975,41	25398,18	25109,56	649,39	634,95	627,74
	0,5005	0,5005	0,5001	55122,93	1378,07	13,4	13,0	13,3	38674,50	37520,04	38385,89	966,86	938,00	959,65
	0,5006	0,5003	0,5003	75524,56	1888,11	19,3	19,1	19,0	55702,83	55125,59	54836,98	1392,57	1378,14	1370,92
303	0,5001	0,5002	0,5000	15875,34	396,88	3,0	3,4	3,4	8658,47	9812,93	9812,93	216,46	245,32	245,32
	0,5004	0,5004	0,5000	37810,43	945,26	9,0	9,3	9,5	25975,41	26841,26	27418,49	649,39	671,03	685,46
	0,5004	0,5000	0,5005	55122,93	1378,07	14,1	14,2	14,2	40694,81	40983,43	40983,43	1017,37	1024,59	1024,59
	0,5001	0,5004	0,5004	75524,56	1888,11	19,4	19,7	19,5	55991,44	56857,29	56280,06	1399,79	1421,43	1407,00
313	0,5002	0,5004	0,5002	15875,34	396,88	3,4	3,5	3,5	9812,93	10101,55	10101,55	245,32	252,54	252,54
	0,5001	0,5004	0,5002	37810,43	945,26	9,2	9,1	9,7	26552,64	26264,03	27995,72	663,82	656,60	699,89
	0,5000	0,5005	0,5003	55122,93	1378,07	14,1	14,5	14,2	40694,81	41849,27	40983,43	1017,37	1046,23	1024,59
	0,5000	0,5004	0,5002	75524,56	1888,11	20,2	20,3	19,8	58300,37	58588,98	57145,90	1457,51	1464,72	1428,65
323	0,5000	0,5005	0,5003	15875,34	396,88	3,5	3,6	3,4	10101,55	10390,16	9812,93	252,54	259,75	245,32
	0,5005	0,5000	0,5001	37810,43	945,26	9,5	9,5	9,4	27418,49	27418,49	27129,87	685,46	685,46	678,25
	0,5002	0,5004	0,5002	55122,93	1378,07	14,2	14,0	14,8	40983,43	40406,20	42715,12	1024,59	1010,15	1067,88
	0,5003	0,5002	0,5002	75524,56	1888,11	20,2	20,5	20,2	58300,37	59166,21	58300,37	1457,51	1479,16	1457,51

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 7: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	158,78	173,21	180,42	170,80	33,31	38,69	41,67	37,89	3,63
	295,88	310,31	317,52	307,90	22,76	24,42	25,28	24,15	3,18
	411,21	440,07	418,43	423,24	21,24	23,43	21,80	22,16	3,10
	495,54	509,97	517,19	507,57	17,77	18,49	18,85	18,37	2,91
303	180,42	151,56	151,56	161,18	41,67	30,88	30,89	34,48	3,54
	295,88	274,23	259,80	276,63	22,76	20,42	18,95	20,71	3,03
	360,70	353,49	353,49	355,89	17,71	17,25	17,23	17,40	2,86
	488,33	466,68	481,11	478,71	17,44	16,40	17,08	16,98	2,83
313	151,56	144,34	144,34	146,75	30,88	28,56	28,57	29,33	3,38
	281,44	288,66	245,37	271,82	21,19	21,96	17,52	20,23	3,01
	360,70	331,84	353,49	348,68	17,73	15,84	17,24	16,94	2,83
	430,60	423,39	459,47	437,82	14,77	14,44	16,07	15,10	2,71
323	144,34	137,13	151,56	144,34	28,58	26,37	30,87	28,61	3,35
	259,80	259,80	267,01	262,20	18,93	18,95	19,68	19,19	2,95
	353,49	367,92	310,20	343,87	17,24	18,20	14,52	16,65	2,81
	430,60	408,96	430,60	423,39	14,76	13,82	14,77	14,45	2,67

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 8: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em carvão ativado

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	317,23	346,21	360,77	341,40	2,53	2,93	11,06	3,96
	591,16	620,24	634,66	615,35	2,79	1,63	3,92	4,41
	821,60	879,27	836,68	845,85	2,93	1,18	2,62	4,58
	989,90	1019,34	1033,76	1014,33	3,01	0,99	1,81	4,74
303	360,77	303,00	303,12	322,30	2,51	3,10	10,61	3,97
	591,28	548,02	519,60	552,97	2,74	1,81	3,74	4,43
	720,83	706,98	706,27	711,36	2,85	1,41	2,45	4,61
	976,46	932,62	961,46	956,84	2,98	1,05	1,77	4,75
313	303,00	288,46	288,57	293,34	2,47	3,41	9,99	4,00
	562,78	576,86	490,54	543,39	2,74	1,84	3,71	4,43
	721,41	663,02	706,55	696,99	2,84	1,43	2,43	4,61
	861,21	846,10	918,57	875,29	2,94	1,14	1,72	4,76
323	288,69	273,98	302,94	288,54	2,46	3,47	9,90	4,00
	519,08	519,60	533,92	524,20	2,72	1,91	3,66	4,44
	706,69	735,25	620,14	687,36	2,84	1,45	2,42	4,62
	860,69	817,59	860,87	846,38	2,93	1,18	1,71	4,77

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 9: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em montmorilonita (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5006	0,5002	0,5002	17082,85	427,07	5,3	5,1	5,2	15343,75	14764,74	15054,24	383,59	369,12	376,36
	0,5002	0,5003	0,5003	39855,04	996,38	11,5	12,0	11,8	33293,03	34740,56	34161,55	832,33	868,51	854,04
	0,5004	0,5002	0,5003	55871,14	1396,78	16,2	16,1	15,9	46899,75	46610,25	46031,24	1172,49	1165,26	1150,78
	0,5006	0,5004	0,5000	72472,46	1811,81	20,6	20,7	20,8	59637,96	59927,46	60216,97	1490,95	1498,19	1505,42
303	0,5005	0,5006	0,5004	17082,85	427,07	5,2	5,2	5,3	15054,24	15054,24	15343,75	376,36	376,36	383,59
	0,5003	0,5003	0,5004	39855,04	996,38	11,9	11,8	11,7	34451,05	34161,55	33872,04	861,28	854,04	846,80
	0,5002	0,5001	0,5001	55871,14	1396,78	15,7	16,3	16,4	45452,23	47189,26	47478,76	1136,31	1179,73	1186,97
	0,5003	0,5002	0,5002	72472,46	1811,81	20,9	20,8	20,5	60506,47	60216,97	59348,45	1512,66	1505,42	1483,71
313	0,5005	0,5004	0,5006	17082,85	427,07	5,5	5,3	5,0	15922,76	15343,75	14475,23	398,07	383,59	361,88
	0,5005	0,5002	0,5005	39855,04	996,38	11,9	11,8	11,8	34451,05	34161,55	34161,55	861,28	854,04	854,04
	0,5002	0,5004	0,5001	55871,14	1396,78	15,9	16,7	15,9	46031,24	48347,27	46031,24	1150,78	1208,68	1150,78
	0,5004	0,5004	0,5002	72472,46	1811,81	20,7	21,0	20,8	59927,46	60795,97	60216,97	1498,19	1519,90	1505,42
323	0,5003	0,5001	0,5001	17082,85	427,07	5,3	5,2	5,4	15343,75	15054,24	15633,25	383,59	376,36	390,83
	0,5001	0,5000	0,5002	39855,04	996,38	11,9	11,9	11,8	34451,05	34451,05	34161,55	861,28	861,28	854,04
	0,5003	0,5003	0,5003	55871,14	1396,78	16,1	16,2	16,8	46610,25	46899,75	48636,78	1165,26	1172,49	1215,92
	0,5001	0,5001	0,5003	72472,46	1811,81	20,8	20,9	21,1	60216,97	60506,47	61085,48	1505,42	1512,66	1527,14

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 9: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	43,48	57,95	50,72	50,72	5,66	7,85	6,73	6,75	1,91
	164,05	127,86	142,34	144,75	9,85	7,36	8,33	8,51	2,14
	224,28	231,52	246,00	233,93	9,56	9,93	10,68	10,06	2,31
	320,86	313,63	306,39	313,63	10,75	10,46	10,18	10,46	2,35
303	50,72	50,72	43,48	48,30	6,73	6,73	5,66	6,37	1,85
	135,10	142,34	149,57	142,34	7,84	8,33	8,82	8,33	2,12
	260,47	217,05	209,81	229,11	11,46	9,20	8,84	9,83	2,29
	299,15	306,39	328,10	311,21	9,88	10,17	11,05	10,37	2,34
313	29,00	43,48	65,19	45,89	3,64	5,66	9,00	6,10	1,81
	135,10	142,34	142,34	139,92	7,84	8,33	8,32	8,16	2,10
	246,00	188,10	246,00	226,70	10,68	7,77	10,69	9,71	2,27
	313,63	291,91	306,39	303,97	10,46	9,60	10,17	10,08	2,31
323	43,48	50,72	36,24	43,48	5,66	6,74	4,64	5,68	1,74
	135,10	135,10	142,34	137,51	7,84	7,84	8,33	8,00	2,08
	231,52	224,28	180,86	212,22	9,93	9,56	7,43	8,97	2,19
	306,39	299,15	284,67	296,74	10,17	9,89	9,31	9,79	2,28

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 10: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em montmorilonita

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	86,85	115,86	101,39	101,37	2,01	9,87	6,64	4,18
	327,97	255,57	284,50	289,35	2,46	3,46	2,94	4,53
	448,21	462,86	491,70	467,59	2,67	2,14	2,15	4,67
	640,96	626,75	612,77	626,83	2,80	1,60	1,67	4,78
303	101,33	101,31	86,89	96,51	1,98	10,36	6,60	4,18
	270,04	284,50	298,91	284,48	2,45	3,52	2,93	4,53
	520,74	434,01	419,53	458,09	2,66	2,18	2,14	4,67
	597,94	612,53	655,94	622,14	2,79	1,61	1,67	4,78
313	57,95	86,89	130,22	91,69	1,96	10,91	6,56	4,18
	269,93	284,56	284,39	279,63	2,45	3,58	2,92	4,53
	491,80	375,89	491,90	453,20	2,66	2,21	2,14	4,67
	626,75	583,36	612,53	607,55	2,78	1,65	1,66	4,78
323	86,90	101,41	72,47	86,93	1,94	11,50	6,52	4,19
	270,15	270,20	284,56	274,97	2,44	3,64	2,91	4,54
	462,77	448,30	361,50	424,19	2,63	2,36	2,11	4,68
	612,65	598,18	569,01	593,28	2,77	1,69	1,65	4,78

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 11: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5000	0,5000	0,5001	14749,33	368,73	3,8	3,7	3,9	11108,15	10815,83	11400,47	277,70	270,40	285,01
	0,5000	0,5000	0,5001	40477,31	1011,93	9,5	9,9	10,0	27770,37	28939,65	29231,97	694,26	723,49	730,80
	0,5001	0,5003	0,5003	53545,02	1338,63	14,4	14,2	14,0	42094,03	41509,39	40924,76	1052,35	1037,73	1023,12
	0,5000	0,5004	0,5003	73731,82	1843,30	20,0	20,3	20,2	58463,94	59340,90	59048,58	1461,60	1483,52	1476,21
303	0,5002	0,5000	0,5003	14749,33	368,73	3,9	3,9	3,8	11400,47	11400,47	11108,15	285,01	285,01	277,70
	0,5000	0,5004	0,5004	40477,31	1011,93	10,1	9,9	10,3	29524,29	28939,65	30108,93	738,11	723,49	752,72
	0,5002	0,5002	0,5002	53545,02	1338,63	14,5	14,4	14,3	42386,35	42094,03	41801,71	1059,66	1052,35	1045,04
	0,5005	0,5000	0,5000	73731,82	1843,30	20,2	20,4	20,3	59048,58	59633,21	59340,90	1476,21	1490,83	1483,52
313	0,5002	0,5000	0,5000	14749,33	368,73	4,0	3,8	3,9	11692,79	11108,15	11400,47	292,32	277,70	285,01
	0,5001	0,5005	0,5001	40477,31	1011,93	10,1	10,2	10,1	29524,29	29816,61	29524,29	738,11	745,42	738,11
	0,5004	0,5004	0,5005	53545,02	1338,63	14,6	14,8	14,8	42678,67	43263,31	43263,31	1066,97	1081,58	1081,58
	0,5002	0,5003	0,5002	73731,82	1843,30	20,5	20,4	20,4	59925,53	59633,21	59633,21	1498,14	1490,83	1490,83
323	0,5000	0,5003	0,5000	14749,33	368,73	3,9	4,0	4,0	11423,58	11716,49	11716,49	285,59	292,91	292,91
	0,5001	0,5003	0,5000	40477,31	1011,93	10,3	10,2	10,3	30169,97	29877,06	30169,97	754,25	746,93	754,25
	0,5004	0,5000	0,5000	53545,02	1338,63	14,6	14,9	14,9	42765,20	43643,94	43643,94	1069,13	1091,10	1091,10
	0,5001	0,5004	0,5000	73731,82	1843,30	20,5	20,4	20,6	60047,03	59754,11	60339,94	1501,18	1493,85	1508,50

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 11: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	91,03	98,34	83,72	91,03	16,39	18,18	14,68	16,42	2,80
	317,67	288,44	281,13	295,75	22,88	19,93	19,23	20,68	3,03
	286,27	300,89	315,51	300,89	13,60	14,49	15,41	14,50	2,67
	381,70	359,77	367,08	369,52	13,06	12,12	12,43	12,53	2,53
303	83,72	83,72	91,03	86,16	14,68	14,69	16,38	15,25	2,72
	273,83	288,44	259,21	273,83	18,55	19,92	17,20	18,56	2,92
	278,97	286,27	293,58	286,27	13,16	13,60	14,04	13,60	2,61
	367,08	352,47	359,77	359,77	12,42	11,82	12,13	12,12	2,50
313	76,41	91,03	83,72	83,72	13,06	16,39	14,69	14,71	2,69
	273,83	266,52	273,83	271,39	18,55	17,86	18,55	18,32	2,91
	271,66	257,04	257,04	261,91	12,72	11,87	11,87	12,15	2,50
	345,16	352,47	352,47	350,03	11,51	11,81	11,82	11,72	2,46
323	83,14	75,82	75,82	78,26	14,56	12,93	12,94	13,48	2,60
	257,68	265,01	257,68	260,12	17,08	17,73	17,08	17,30	2,85
	269,50	247,53	247,53	254,85	12,59	11,34	11,34	11,76	2,46
	342,12	349,44	334,80	342,12	11,39	11,69	11,10	11,39	2,43

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 12: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	182,06	196,67	167,41	182,05	2,26	5,49	9,00	4,05
	635,35	576,88	562,15	591,46	2,77	1,69	3,49	4,46
	572,44	601,42	630,64	601,50	2,78	1,66	2,41	4,62
	763,39	718,97	733,72	738,70	2,87	1,35	1,70	4,77
303	167,38	167,44	181,95	172,26	2,24	5,81	8,85	4,05
	547,65	576,42	518,00	547,36	2,74	1,83	3,39	4,47
	557,71	572,32	586,93	572,32	2,76	1,75	2,38	4,62
	733,43	704,93	719,55	719,30	2,86	1,39	1,69	4,77
313	152,77	182,06	167,44	167,42	2,22	5,97	8,77	4,06
	547,54	532,50	547,54	542,53	2,73	1,84	3,38	4,47
	542,88	513,67	513,57	523,38	2,72	1,91	2,32	4,63
	690,04	704,51	704,65	699,73	2,84	1,43	1,67	4,78
323	166,29	151,55	151,64	156,49	2,19	6,39	8,61	4,07
	515,26	529,69	515,37	520,11	2,72	1,92	3,33	4,48
	538,56	495,05	495,05	509,56	2,71	1,96	2,31	4,64
	684,10	698,33	669,59	684,01	2,84	1,46	1,67	4,78

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 13: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em carvão ativado (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5000	0,5002	0,5003	19011,98	475,30	3,1	3,4	3,3	10776,92	11819,85	11472,21	269,42	295,50	286,81
	0,5004	0,5002	0,5006	43063,28	1076,58	8,4	8,1	8,3	29201,98	28159,05	28854,34	730,05	703,98	721,36
	0,5000	0,5000	0,5000	58753,89	1468,85	12,2	12,4	12,4	42412,40	43107,68	43107,68	1060,31	1077,69	1077,69
	0,5000	0,5000	0,5000	91280,41	2282,01	18,6	18,6	18,4	64661,52	64661,52	63966,24	1616,54	1616,54	1599,16
303	0,5000	0,5000	0,5004	19011,98	475,30	3,4	3,4	3,6	11682,06	11682,06	12369,24	292,05	292,05	309,23
	0,5000	0,5000	0,5003	43063,28	1076,58	8,4	8,4	8,6	28861,56	28861,56	29548,74	721,54	721,54	738,72
	0,5002	0,5001	0,5003	58753,89	1468,85	12,2	13,0	12,9	41917,98	44666,70	44323,11	1047,95	1116,67	1108,08
	0,5003	0,5000	0,5003	91280,41	2282,01	19,5	19,5	20,2	67000,05	67000,05	69405,18	1675,00	1675,00	1735,13
313	0,5000	0,5004	0,5001	19011,98	475,30	3,4	3,6	3,5	11682,06	12369,24	12025,65	292,05	309,23	300,64
	0,5003	0,5000	0,5001	43063,28	1076,58	8,5	8,5	8,4	29205,15	29205,15	28861,56	730,13	730,13	721,54
	0,5005	0,5001	0,5000	58753,89	1468,85	13,0	13,0	13,0	44666,70	44666,70	44666,70	1116,67	1116,67	1116,67
	0,5000	0,5000	0,5000	91280,41	2282,01	20,0	20,3	19,8	68718,00	69748,77	68030,82	1717,95	1743,72	1700,77
323	0,5004	0,5002	0,5001	19011,98	475,30	3,7	3,5	3,6	12712,83	12025,65	12369,24	317,82	300,64	309,23
	0,5005	0,5002	0,5002	43063,28	1076,58	8,8	9,1	9,0	30235,92	31266,69	30923,10	755,90	781,67	773,08
	0,5001	0,5001	0,5001	58753,89	1468,85	13,1	13,0	13,0	45010,29	44666,70	44666,70	1125,26	1116,67	1116,67
	0,5002	0,5002	0,5005	91280,41	2282,01	20,1	20,5	19,9	69061,59	70435,95	68374,41	1726,54	1760,90	1709,36

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 13: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	205,88	179,80	188,49	191,39	38,21	30,41	32,84	33,82	3,52
	346,53	372,61	355,22	358,12	23,71	26,45	24,59	24,92	3,22
	408,54	391,16	391,16	396,95	19,26	18,15	18,15	18,52	2,92
	665,47	665,47	682,85	671,27	20,58	20,58	21,35	20,84	3,04
303	183,25	183,25	166,07	177,52	31,37	31,37	26,83	29,86	3,40
	355,04	355,04	337,86	349,32	24,60	24,60	22,85	24,02	3,18
	420,90	352,18	360,77	377,95	20,07	15,77	16,27	17,37	2,85
	607,01	607,01	546,88	586,97	18,11	18,12	15,75	17,33	2,85
313	183,25	166,07	174,66	174,66	31,37	26,83	29,04	29,08	3,37
	346,45	346,45	355,04	349,32	23,71	23,73	24,60	24,01	3,18
	352,18	352,18	352,18	352,18	15,75	15,77	15,77	15,76	2,76
	564,06	538,29	581,24	561,20	16,42	15,44	17,09	16,31	2,79
323	157,48	174,66	166,07	166,07	24,75	29,04	26,85	26,88	3,29
	320,68	294,91	303,50	306,37	21,19	18,86	19,62	19,89	2,99
	343,59	352,18	352,18	349,32	15,26	15,77	15,77	15,60	2,75
	555,47	521,11	572,65	549,74	16,08	14,79	16,73	15,87	2,76

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 14: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em carvão ativado

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	411,75	359,46	376,76	382,66	2,58	2,61	8,81	4,06
	692,51	744,91	709,60	715,67	2,85	1,40	3,48	4,46
	817,07	782,31	782,31	793,90	2,90	1,26	2,33	4,63
	1330,94	1330,94	1365,71	1342,53	3,13	0,74	1,55	4,81
303	366,50	366,50	331,87	354,95	2,55	2,82	8,40	4,08
	710,09	710,09	675,32	698,50	2,84	1,43	3,44	4,46
	841,46	704,22	721,11	755,59	2,88	1,32	2,29	4,64
	1213,29	1214,02	1093,11	1173,47	3,07	0,85	1,47	4,83
313	366,50	331,87	349,25	349,20	2,54	2,86	8,32	4,08
	692,49	692,91	709,94	698,45	2,84	1,43	3,44	4,46
	703,66	704,22	704,36	704,08	2,85	1,42	2,24	4,65
	1128,12	1076,58	1162,48	1122,39	3,05	0,89	1,45	4,84
323	314,71	349,18	332,07	331,98	2,52	3,01	8,08	4,09
	640,73	589,59	606,77	612,36	2,79	1,63	3,25	4,49
	687,04	704,22	704,22	698,49	2,84	1,43	2,23	4,65
	1110,50	1041,81	1144,16	1098,82	3,04	0,91	1,44	4,84

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 15: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em montmorilonita (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5005	0,5003	0,5002	19567,01	489,18	5,0	5,0	4,7	17787,39	17787,39	16720,15	444,68	444,68	418,00
	0,5002	0,5001	0,5002	43635,93	1090,90	10,1	9,8	10,3	35930,53	34863,28	36642,02	898,26	871,58	916,05
	0,5001	0,5001	0,5002	61899,06	1547,48	13,7	13,8	13,4	48737,45	49093,20	47670,21	1218,44	1227,33	1191,76
	0,5002	0,5001	0,5004	89289,35	2232,23	18,5	19,5	19,7	65813,34	69370,82	70082,32	1645,33	1734,27	1752,06
303	0,5001	0,5001	0,5000	19567,01	489,18	5,0	4,8	5,0	17787,39	17075,89	17787,39	444,68	426,90	444,68
	0,5003	0,5004	0,5002	43635,93	1090,90	10,2	10,4	10,2	36286,28	36997,77	36286,28	907,16	924,94	907,16
	0,5003	0,5000	0,5001	61899,06	1547,48	13,9	13,6	14,1	49448,94	48381,70	50160,44	1236,22	1209,54	1254,01
	0,5004	0,5001	0,5000	89289,35	2232,23	19,8	19,5	19,8	70438,06	69370,82	70438,06	1760,95	1734,27	1760,95
313	0,5002	0,5003	0,5003	19567,01	489,18	5,0	4,8	5,0	17787,39	17075,89	17787,39	444,68	426,90	444,68
	0,5001	0,5001	0,5001	43635,93	1090,90	10,4	10,5	10,2	36997,77	37353,52	36286,28	924,94	933,84	907,16
	0,5000	0,5002	0,5002	61899,06	1547,48	14,3	13,8	13,6	50871,94	49093,20	48381,70	1271,80	1227,33	1209,54
	0,5003	0,5004	0,5004	89289,35	2232,23	19,9	20,1	19,6	70793,81	71505,31	69726,57	1769,85	1787,63	1743,16
323	0,5001	0,5003	0,5002	19567,01	489,18	5,0	4,7	5,2	17787,39	16720,15	18498,89	444,68	418,00	462,47
	0,5004	0,5002	0,5005	43635,93	1090,90	10,3	10,8	10,1	36642,02	38420,76	35930,53	916,05	960,52	898,26
	0,5001	0,5003	0,5005	61899,06	1547,48	13,7	14,6	13,5	48737,45	51939,18	48025,95	1218,44	1298,48	1200,65
	0,5004	0,5005	0,5005	89289,35	2232,23	20,3	19,8	20,0	72216,80	70438,06	71149,56	1805,42	1760,95	1778,74

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 15: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	ln K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	44,49	44,49	71,17	53,38	5,00	5,00	8,51	6,17	1,82
	192,64	219,32	174,85	195,60	10,72	12,58	9,54	10,95	2,39
	329,04	320,15	355,72	334,97	13,50	13,04	14,92	13,82	2,63
	586,90	497,96	480,18	489,07	17,83	14,35	13,69	14,02	2,64
303	44,49	62,28	44,49	50,42	5,00	7,29	5,00	5,77	1,75
	183,74	165,95	183,74	177,81	10,12	8,96	10,12	9,74	2,28
	311,25	337,93	293,47	314,22	12,58	13,97	11,70	12,75	2,55
	471,28	497,96	471,28	480,18	13,37	14,35	13,38	13,70	2,62
313	44,49	62,28	44,49	50,42	5,00	7,29	5,00	5,76	1,75
	165,95	157,06	183,74	168,92	8,97	8,41	10,13	9,17	2,22
	275,68	320,15	337,93	311,25	10,84	13,04	13,96	12,61	2,53
	462,39	444,60	489,07	465,35	13,06	12,43	14,02	13,17	2,58
323	44,49	71,17	26,70	47,46	5,00	8,51	2,89	5,47	1,70
	174,85	130,38	192,64	165,95	9,54	6,78	10,71	9,01	2,20
	329,04	249,00	346,83	308,29	13,50	9,58	14,43	12,50	2,53
	426,81	471,28	453,49	450,53	11,81	13,37	12,73	12,64	2,54

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 16: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em montmorilonita

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	88,89	88,93	142,29	106,70	2,03	9,37	5,74	4,24
	385,12	438,54	349,56	391,07	2,59	2,56	2,79	4,55
	657,95	640,17	711,16	669,76	2,83	1,49	2,06	4,69
	1173,33	995,73	959,58	977,66	2,99	1,02	1,43	4,84
303	88,96	124,53	88,98	100,83	2,00	9,92	5,70	4,24
	367,26	331,64	367,34	355,41	2,55	2,81	2,74	4,56
	622,13	675,87	586,81	628,27	2,80	1,59	2,03	4,69
	941,81	995,73	942,56	960,03	2,98	1,04	1,43	4,85
313	88,95	124,48	88,93	100,78	2,00	9,92	5,70	4,24
	331,84	314,06	367,41	337,77	2,53	2,96	2,71	4,57
	551,36	640,04	675,60	622,33	2,79	1,61	2,02	4,69
	924,22	888,49	977,36	930,02	2,97	1,08	1,41	4,85
323	88,96	142,26	53,38	94,87	1,98	10,54	5,66	4,25
	349,42	260,65	384,89	331,65	2,52	3,02	2,70	4,57
	657,95	497,70	692,96	616,20	2,79	1,62	2,02	4,70
	852,94	941,62	906,08	900,22	2,95	1,11	1,40	4,85

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 17: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita (continua)

T	m			C _i	M _i	V _{NaOH}			C _f			M _f		
	a	b	c			a	b	c	a	b	c	a	b	c
298	0,5000	0,5000	0,5003	18633,15	465,83	4,0	4,0	3,9	13976,18	13976,18	13626,78	349,40	349,40	340,67
	0,5003	0,5000	0,5001	47283,27	1182,08	9,5	9,6	9,4	33193,44	33542,84	32844,03	829,84	838,57	821,10
	0,5000	0,5001	0,5005	60101,82	1502,55	13,2	13,0	13,3	46121,41	45422,60	46470,81	1153,04	1135,56	1161,77
	0,5004	0,5002	0,5000	88399,54	2209,99	19,5	19,7	19,3	68133,90	68832,71	67435,09	1703,35	1720,82	1685,88
303	0,5002	0,5000	0,5003	18633,15	465,83	4,1	3,9	4,1	14325,59	13626,78	14325,59	358,14	340,67	358,14
	0,5000	0,5004	0,5004	47283,27	1182,08	9,6	9,5	9,8	33542,84	33193,44	34241,65	838,57	829,84	856,04
	0,5002	0,5002	0,5002	60101,82	1502,55	13,3	13,3	13,2	46470,81	46470,81	46121,41	1161,77	1161,77	1153,04
	0,5005	0,5000	0,5000	88399,54	2209,99	20,0	19,6	19,8	69880,92	68483,30	69182,11	1747,02	1712,08	1729,55
313	0,5002	0,5000	0,5000	18633,15	465,83	4,1	3,9	4,1	14325,59	13626,78	14325,59	358,14	340,67	358,14
	0,5001	0,5005	0,5001	47283,27	1182,08	9,8	9,7	9,9	34241,65	33892,25	34591,06	856,04	847,31	864,78
	0,5004	0,5004	0,5005	60101,82	1502,55	12,9	13,7	13,1	45073,19	47868,43	45772,00	1126,83	1196,71	1144,30
	0,5002	0,5003	0,5002	88399,54	2209,99	19,9	19,6	19,9	69531,52	68483,30	69531,52	1738,29	1712,08	1738,29
323	0,5000	0,5003	0,5000	18633,15	465,83	4,1	4,1	4,0	14325,59	14325,59	13976,18	358,14	358,14	349,40
	0,5001	0,5003	0,5000	47283,27	1182,08	10,1	10,0	10,1	35289,86	34940,46	35289,86	882,25	873,51	882,25
	0,5004	0,5000	0,5000	60101,82	1502,55	13,0	13,6	13,7	45422,60	47519,03	47868,43	1135,56	1187,98	1196,71
	0,5001	0,5004	0,5000	88399,54	2209,99	19,7	19,7	20,1	68832,71	68832,71	70230,32	1720,82	1720,82	1755,76

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 17: Continuação

T	x			x _m	K _D			K _D médio	LN K _D
	a	b	c		a	b	c		
298	116,42	116,42	125,16	119,34	16,66	16,66	18,36	17,23	2,85
	352,25	343,51	360,98	352,25	21,21	20,48	21,98	21,22	3,06
	349,51	366,98	340,78	352,42	15,16	16,16	14,65	15,32	2,73
	506,64	489,17	524,11	506,64	14,86	14,21	15,54	14,87	2,70
303	107,69	125,16	107,69	113,51	15,03	18,37	15,03	16,14	2,78
	343,51	352,25	326,04	340,60	20,48	21,21	19,03	20,24	3,01
	340,78	340,78	349,51	343,69	14,66	14,66	15,15	14,82	2,70
	462,97	497,91	480,44	480,44	13,24	14,54	13,89	13,89	2,63
313	107,6890	125,1593	107,6890	113,5124	15,03	18,37	15,03	16,14	2,78
	326,0405	334,7756	317,3054	326,0405	19,04	19,74	18,34	19,04	2,95
	375,7157	305,8347	358,2454	346,5986	16,66	12,77	15,64	15,02	2,71
	471,7006	497,9060	471,7006	480,4357	13,56	14,53	13,56	13,89	2,63
323	107,69	107,69	116,42	110,60	15,03	15,03	16,66	15,57	2,75
	299,84	308,57	299,84	302,75	16,99	17,65	16,99	17,21	2,85
	366,98	314,57	305,83	329,13	16,15	13,24	12,78	14,05	2,64
	489,17	489,17	454,23	477,52	14,21	14,20	12,94	13,78	2,62

Anexo I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isotermas de Langmuir e Freundlich

Tabela AI. 18: Parâmetros necessários à construção das isotermas de Langmuir e Freundlich do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita

T	(x/m)			(x/m) _m	log (x/m)	10 ⁻³ (x/m) ⁻¹	10 ⁻⁵ C _{fm} ⁻¹	log C _{fm}
	a	b	c					
298	232,85	232,85	250,17	238,62	2,38	4,19	7,22	4,14
	704,07	687,02	721,82	704,30	2,85	1,42	3,01	4,52
	699,02	733,81	680,87	704,57	2,85	1,42	2,17	4,66
	1012,47	977,95	1048,22	1012,88	3,01	0,99	1,47	4,83
303	215,29	250,32	215,25	226,95	2,36	4,41	7,10	4,15
	687,02	703,93	651,56	680,84	2,83	1,47	2,97	4,53
	681,28	681,28	698,74	687,10	2,84	1,46	2,16	4,67
	925,01	995,81	960,87	960,56	2,98	1,04	1,45	4,84
313	215,29	250,32	215,38	227,00	2,36	4,41	7,10	4,15
	651,95	668,88	634,48	651,77	2,81	1,53	2,92	4,53
	750,83	611,18	715,78	692,60	2,84	1,44	2,16	4,66
	943,02	995,21	943,02	960,42	2,98	1,04	1,45	4,84
323	215,38	215,25	232,85	221,16	2,34	4,52	7,04	4,15
	599,55	616,77	599,67	605,33	2,78	1,65	2,84	4,55
	733,37	629,14	611,67	658,06	2,82	1,52	2,13	4,67
	978,15	977,56	908,46	954,72	2,98	1,05	1,44	4,84

Anexo II: Dados experimentais referentes ao gráfico da distribuição de tamanho de poros

Tabela AII. 1: Dados experimentais da distribuição de tamanho de poros

Diâmetro de poros (Å)	Distribuição de tamanho de poros (cm³.Å⁻¹.g⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)	Distribuição de tamanho de poros (cm³.Å⁻¹.g⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)	Distribuição de tamanho de poros (cm³.Å⁻¹.g⁻¹)
Carvão ativado		Montmorilonita		HDTMA-montmorilonita	
17,89	4,78E-03	17,86	0	17,88	0
22,99	3,77E-03	22,96	0	22,98	0
28,79	2,99E-03	28,80	0	28,85	0
36,15	6,19E-03	36,21	6,12E-04	36,23	1,15E-03
46,23	3,03E-03	46,02	2,75E-04	46,23	7,61E-04
61,46	2,01E-03	60,76	1,11E-04	60,86	3,55E-04
88,57	1,01E-03	87,16	7,84E-05	87,35	2,30E-04
156,48	3,38E-04	152,78	2,59E-05	153,52	1,15E-04
2139,06	1,26E-05	1566,99	3,83E-06	1754,38	1,24E-05

Anexo III: Dados experimentais referentes à construção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (T=77 K) em carvão ativado, montmorilonita e HDTMA-montmorilonita

Tabela AIII. 1: Dados experimentais referentes à adsorção e dessorção de nitrogênio (T=77 K)

Pressão relativa (P/P₀)	Volume (cm³.g⁻¹)	Pressão relativa (P/P₀)	Volume (cm³.g⁻¹)	Pressão Relativa (P/P₀)	Volume (cm³.g⁻¹)
Carvão ativado		Montmorilonita		HDTMA-montmorilonita	
0,1067	188,6664	0,0988	1,9802	0,1052	3,1713
0,1545	195,2160	0,1548	2,2209	0,1544	3,6175
0,1999	200,4353	0,2051	2,3971	0,2045	4,0075
0,2497	205,6365	0,2550	2,5821	0,2545	4,3896
0,2997	210,6947	0,3050	2,7580	0,3044	4,7919
0,4027	220,8865	0,4041	3,0957	0,4027	5,6220
0,5019	231,3221	0,5039	3,4584	0,5022	6,5900
0,6006	243,2578	0,6036	3,9025	0,6010	7,8171
0,7032	257,8553	0,7032	4,4715	0,6995	9,4065
0,8024	274,1197	0,8018	5,2677	0,8039	12,0994
0,9005	293,9557	0,9048	6,9843	0,9031	17,5508
0,9953	333,0115	0,9934	16,1768	0,9942	49,2171
0,8994	302,3680	0,8966	9,6406	0,8970	25,0224
0,8002	285,7127	0,7965	8,3801	0,7977	19,4535
0,7002	269,6795	0,6965	7,1575	0,6954	15,6543
0,5998	253,9451	0,5962	6,2624	0,5994	12,8594
0,4985	239,3717	0,4994	5,0592	0,4991	9,2754
0,3965	220,2885	0,3971	3,2381	0,3981	5,5796
0,2953	210,2656	0,2948	2,9074	0,2953	4,7152
0,1951	199,9033	0,1947	2,6303	0,1950	3,9617
0,0955	187,4922	0,0949	2,3182	0,0955	3,1397

Anexo IV: Dados experimentais referentes à cinética do processo de adsorção

Tabela AIV. 1: Dados experimentais da cinética da adsorção

Tempo (minutos)	C_f (mg.L ⁻¹)	Tempo (minutos)	C_f (mg.L ⁻¹)
Carvão ativado		Montmorilonita	
2	47962,17	2	53811,22
5	47962,17	5	53577,26
8	47728,21	8	52407,45
10	47494,25	10	51939,52
20	47026,32	20	51705,56
30	47026,32	30	52173,48
40	46792,36	40	52641,41
50	46792,36	50	52407,45
60	47728,21	60	52173,48
120	47962,17	120	52407,45
180	47260,29	180	54045,18
240	45388,59	240	54747,06
300	45388,59	300	54981,03
360	45388,59	360	54981,03
420	45388,59	420	54747,06
480	45154,63	480	54981,03

Anexo V: Gráficos referentes à capacidade de adsorção dos adsorventes

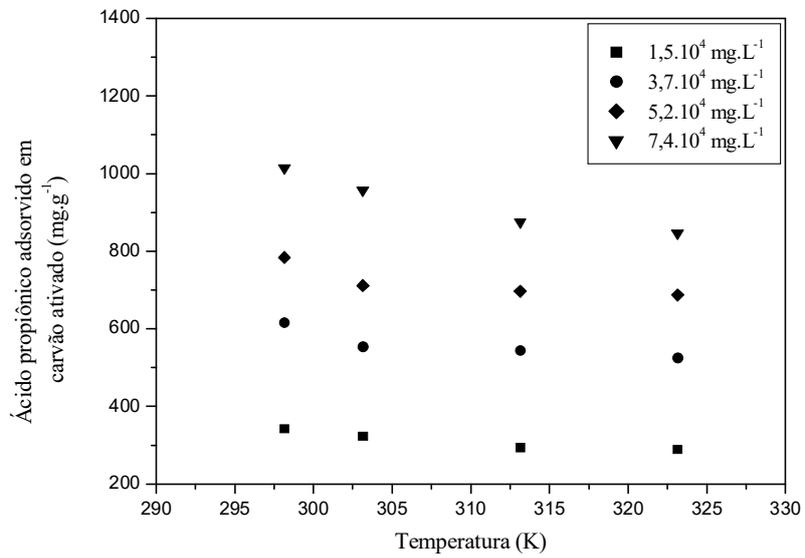


Figura AV. 1: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em carvão ativado

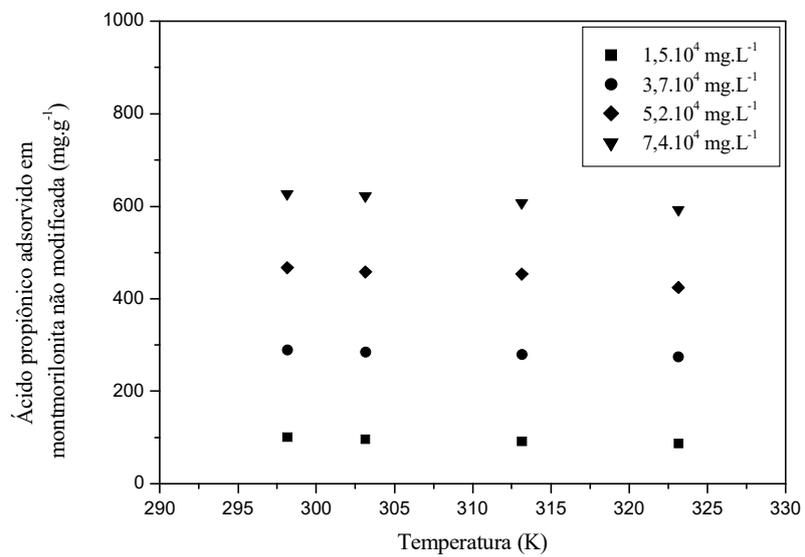


Figura AV. 2: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em montmorilonita

Anexo V: Gráficos referentes à capacidade de adsorção dos adsorventes

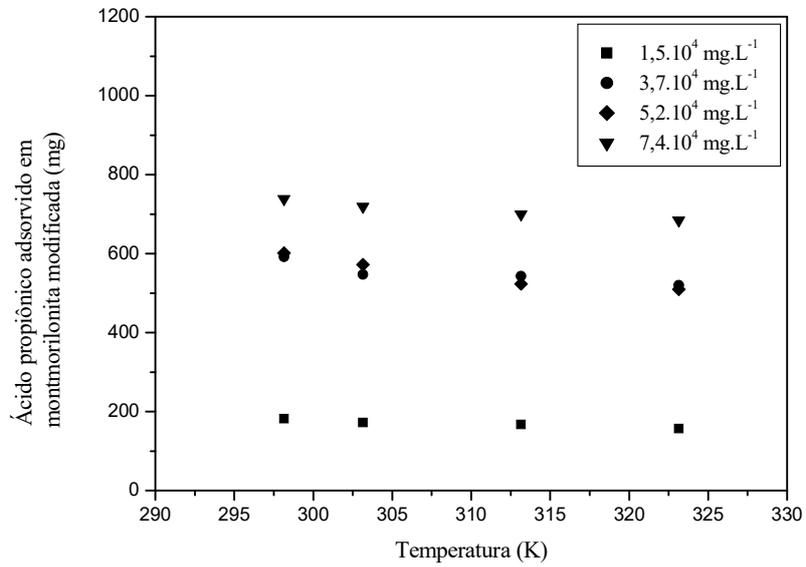


Figura AV. 3: Quantidade de ácido propiônico adsorvido em HDTMA-montmorilonita

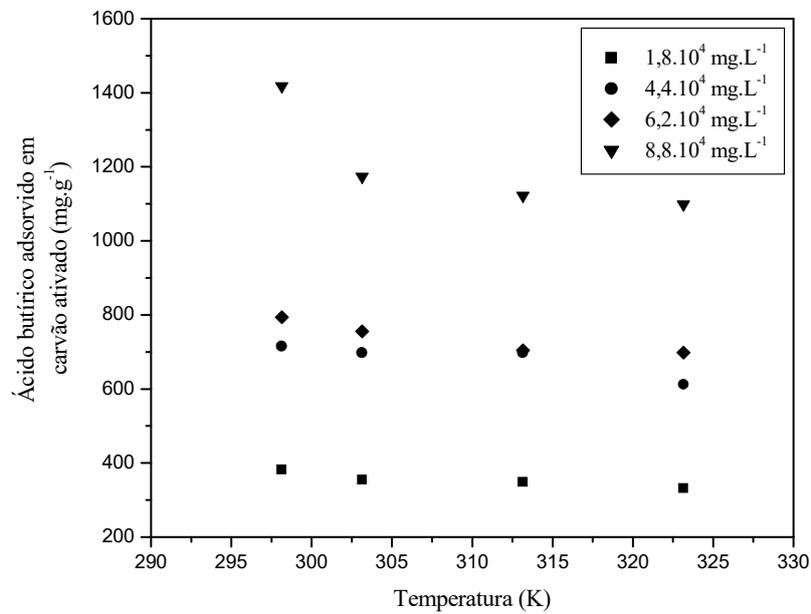


Figura AV. 4: Quantidade de ácido butírico adsorvido em carvão ativado

Anexo V: Gráficos referentes à capacidade de adsorção dos adsorventes

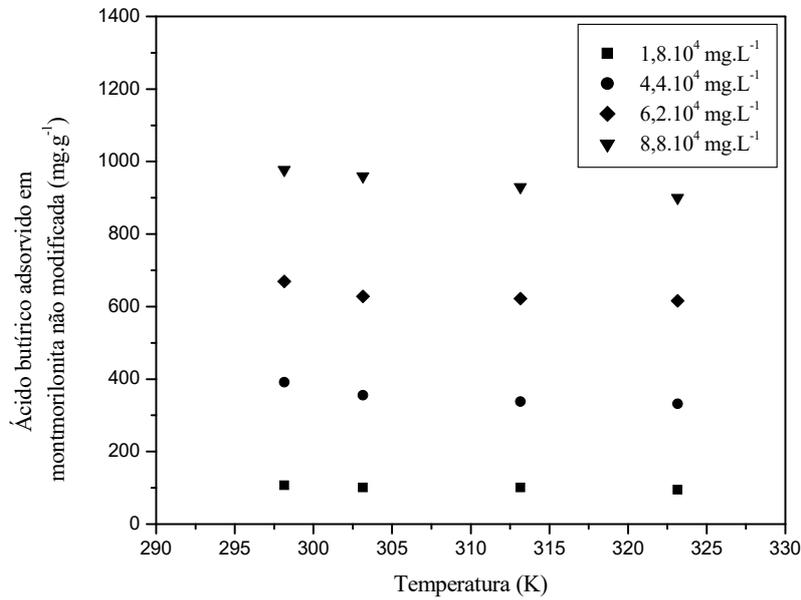


Figura AV. 5: Quantidade de ácido butírico adsorvido em montmorilonita

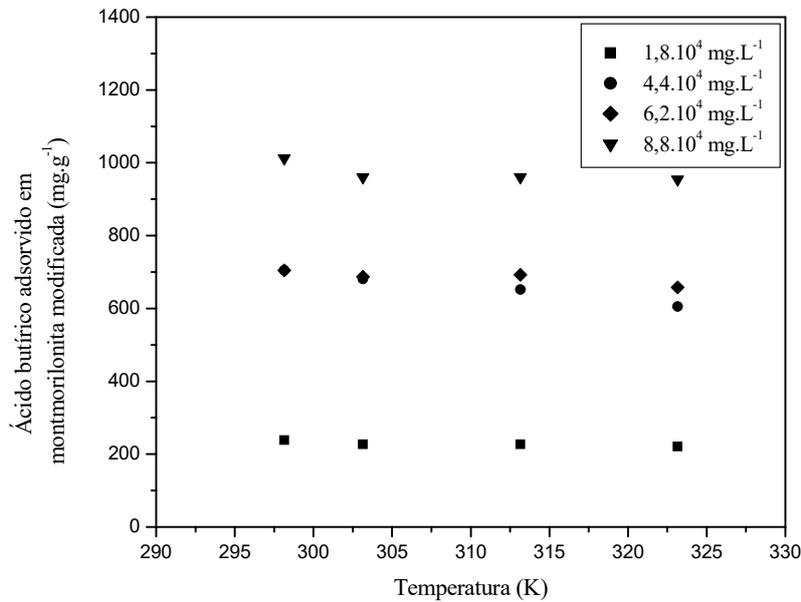


Figura AV. 6: Quantidade de ácido butírico adsorvido em HDTMA-montmorilonita

Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube

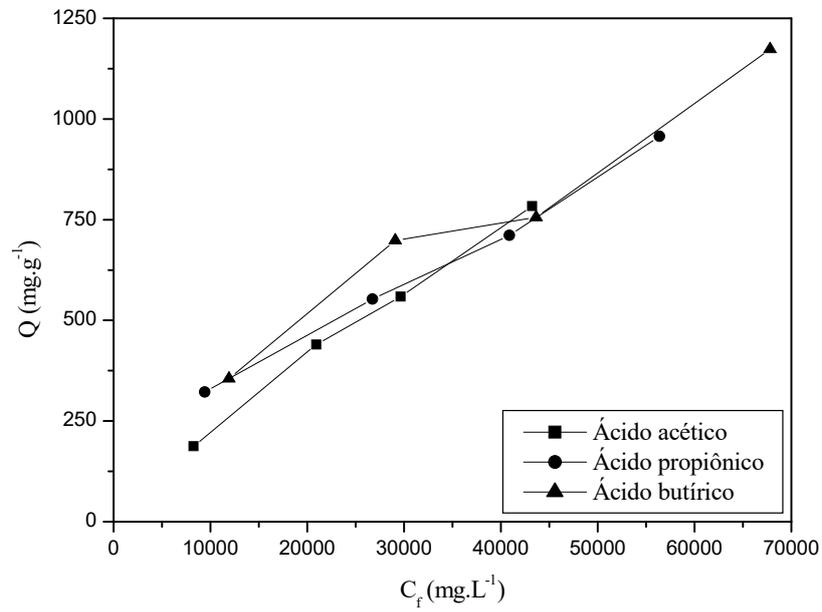


Figura AVI. 1: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 303 K

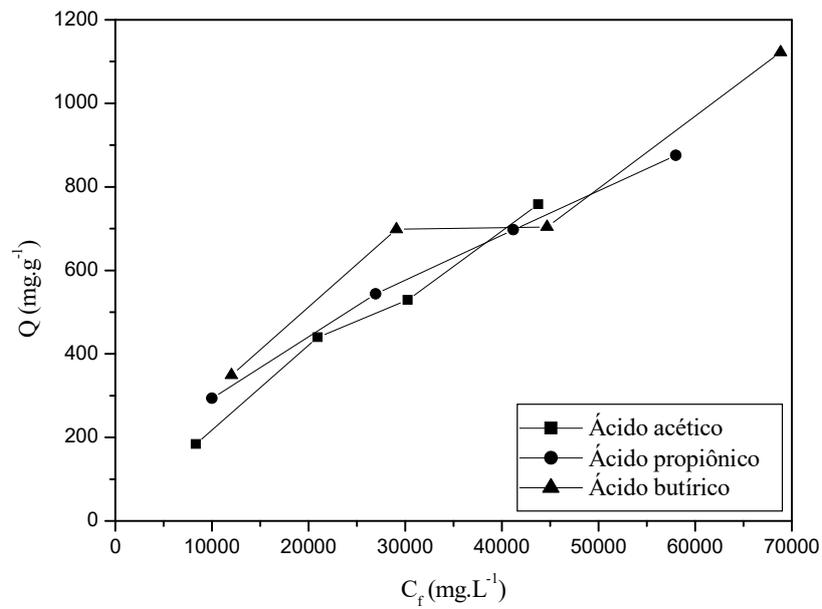


Figura AVI. 2: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 313 K

Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube

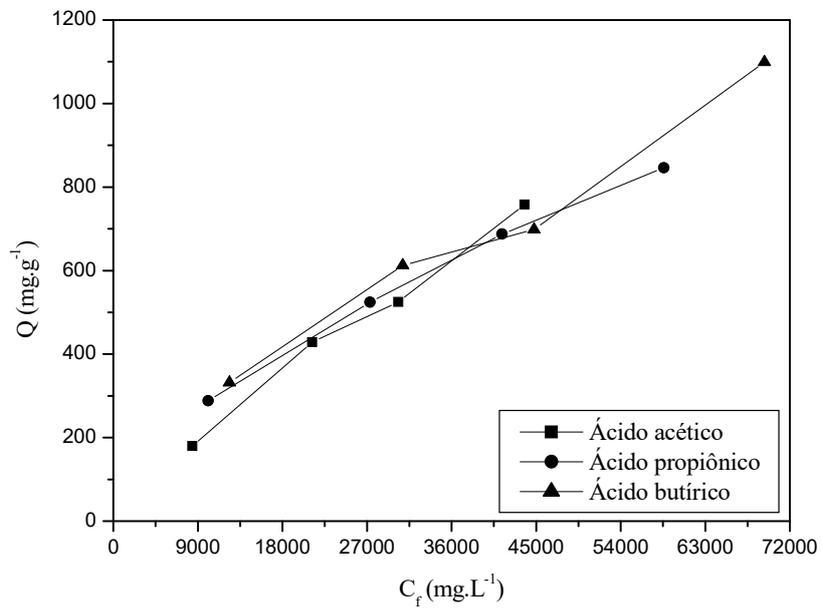


Figura AVI. 3: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em carvão ativado a 323 K

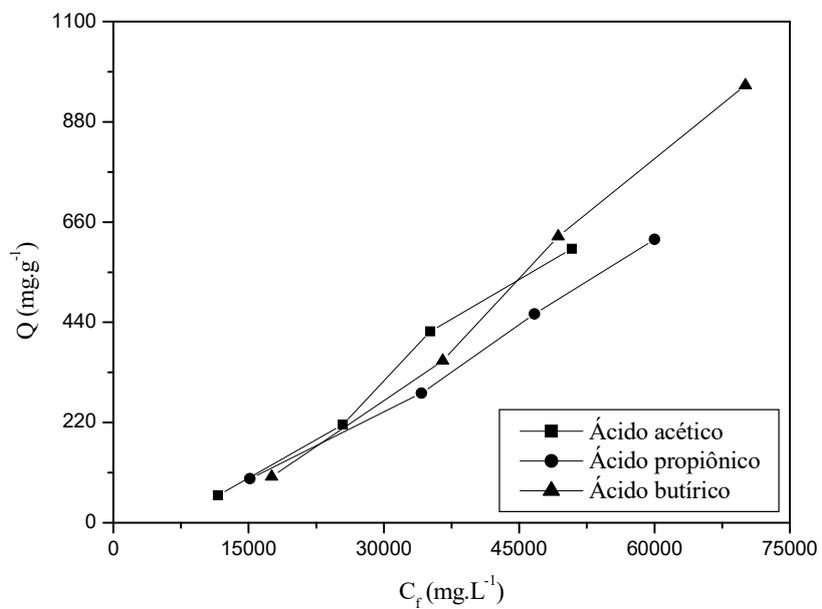


Figura AVI. 4: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 303 K

Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube

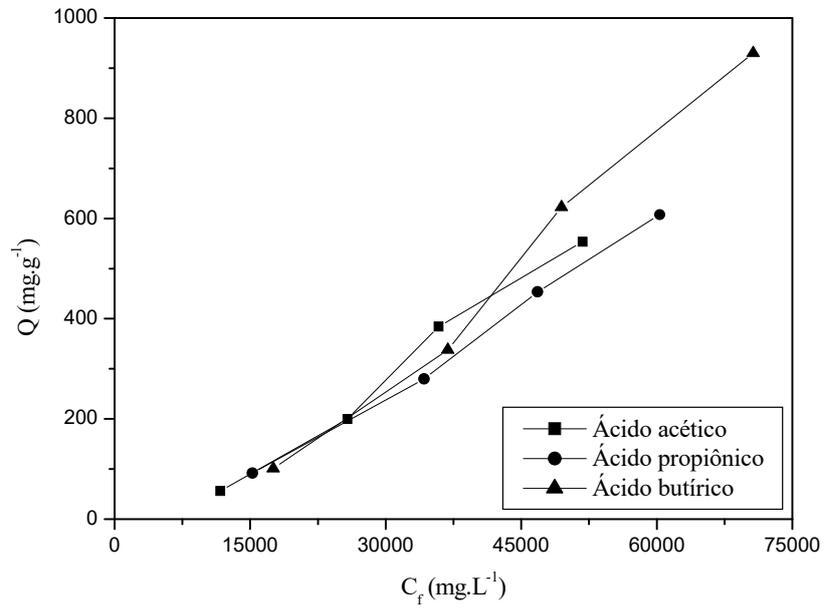


Figura AVI. 5: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 313 K

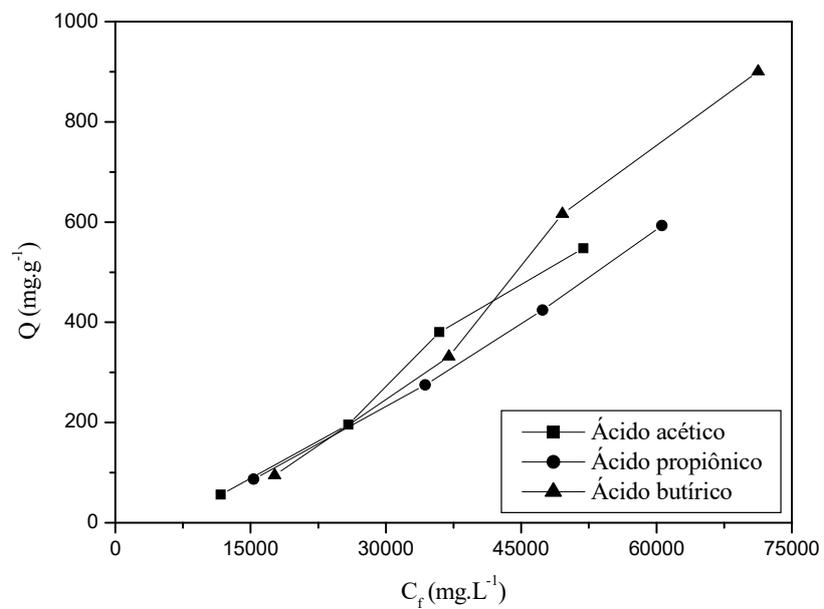


Figura AVI. 6: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em montmorilonita a 323 K

Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube

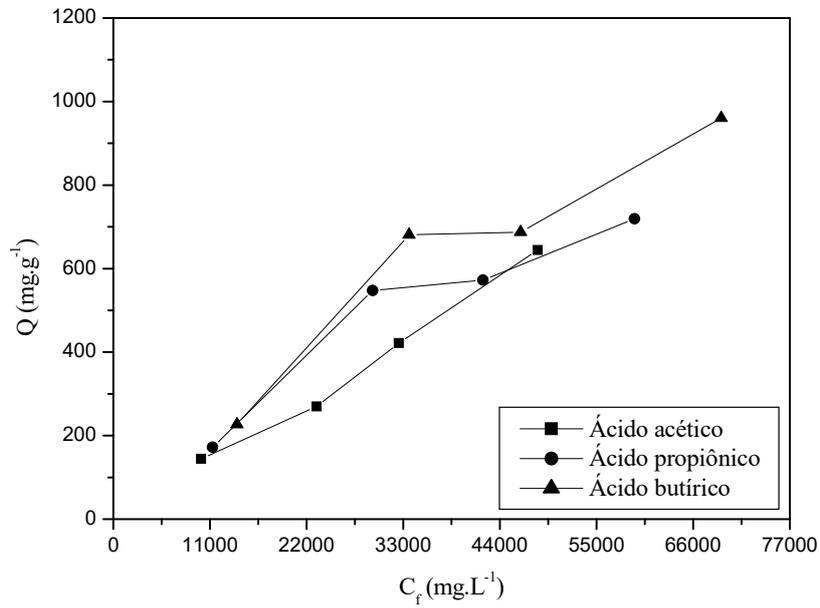


Figura AVI. 7: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 303 K

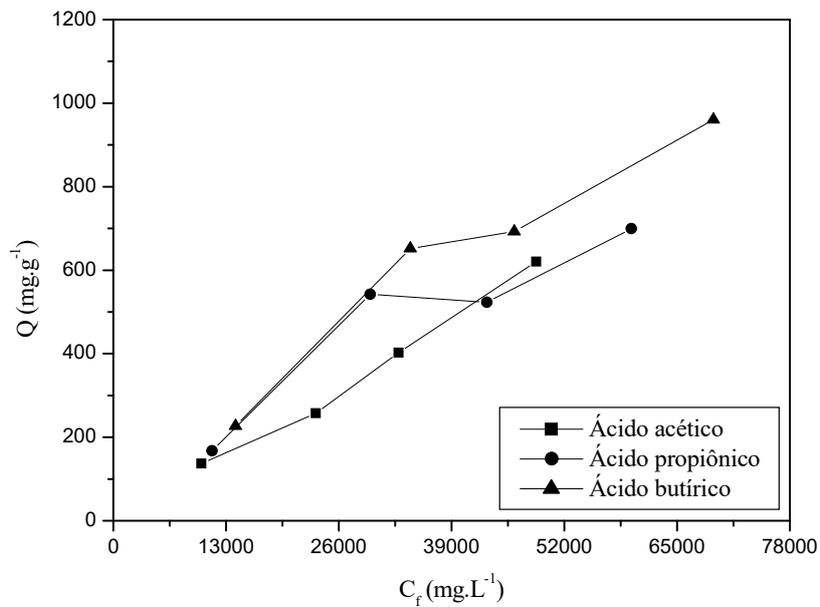


Figura AVI. 8: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 313 K

Anexo VI: Gráficos referentes à regra de Duclaux-Traube

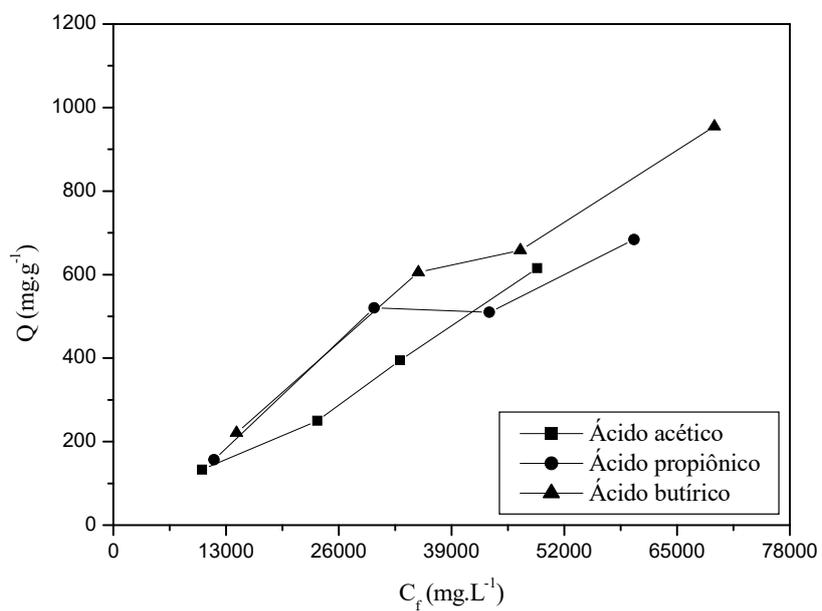


Figura AVI. 9: Quantidade de ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico adsorvidos em HDTMA-montmorilonita a 323 K

Anexo VII: Gráficos relacionando o coeficiente de distribuição (K_D) em função da temperatura

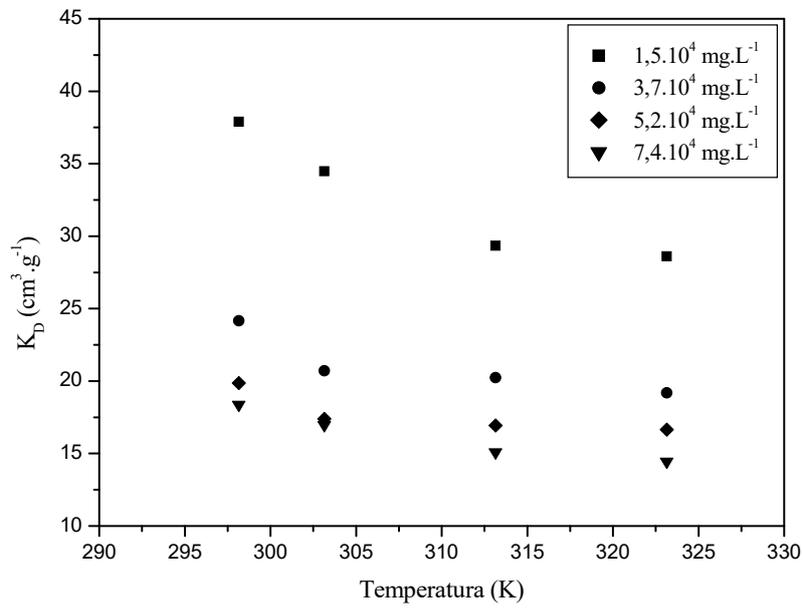


Figura AVII. 1: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em carvão ativado

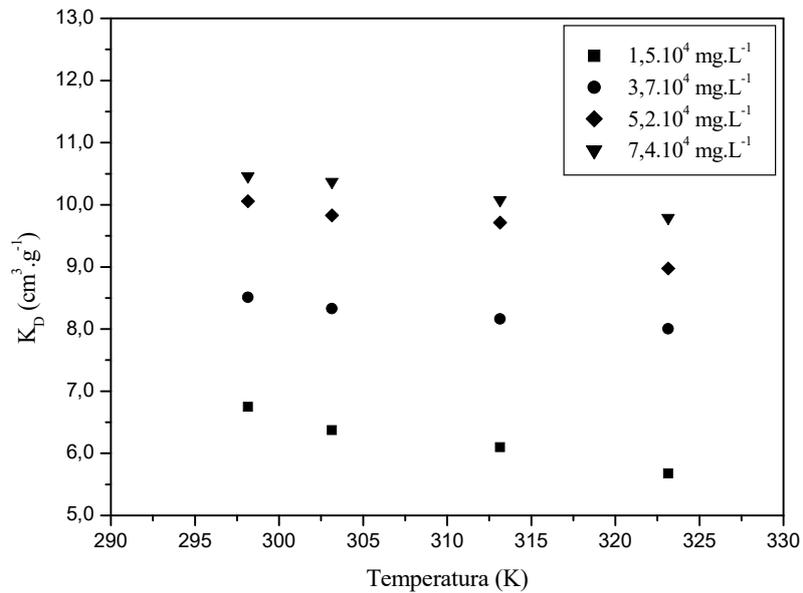


Figura AVII. 2: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em montmorilonita

Anexo VII: Gráficos relacionando o coeficiente de distribuição (K_D) em função da temperatura

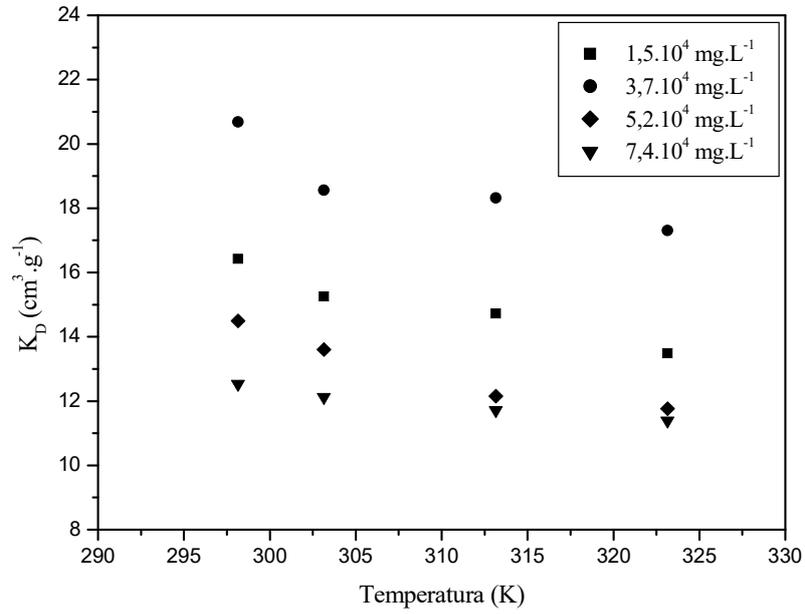


Figura AVII. 3: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita

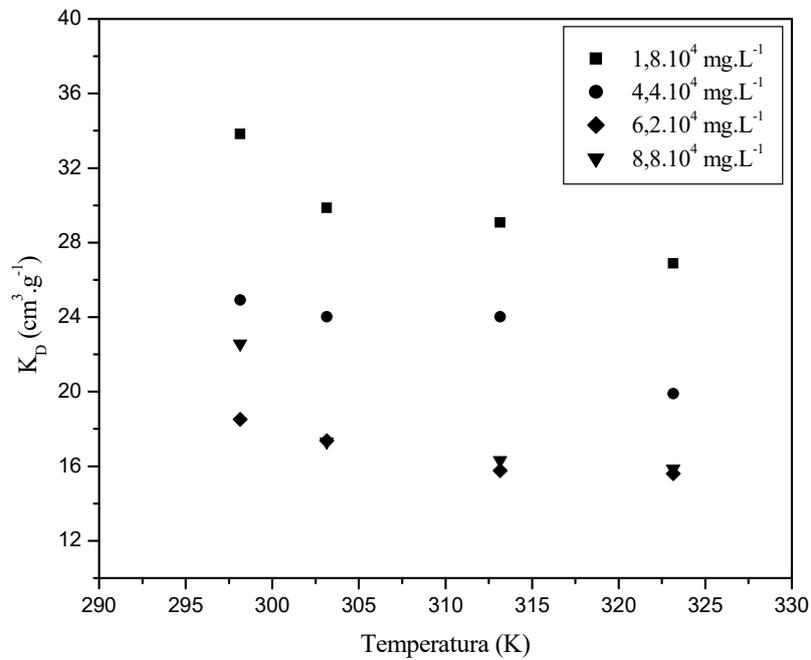


Figura AVII. 4: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em carvão ativado

Anexo VII: Gráficos relacionando o coeficiente de distribuição (K_D) em função da temperatura

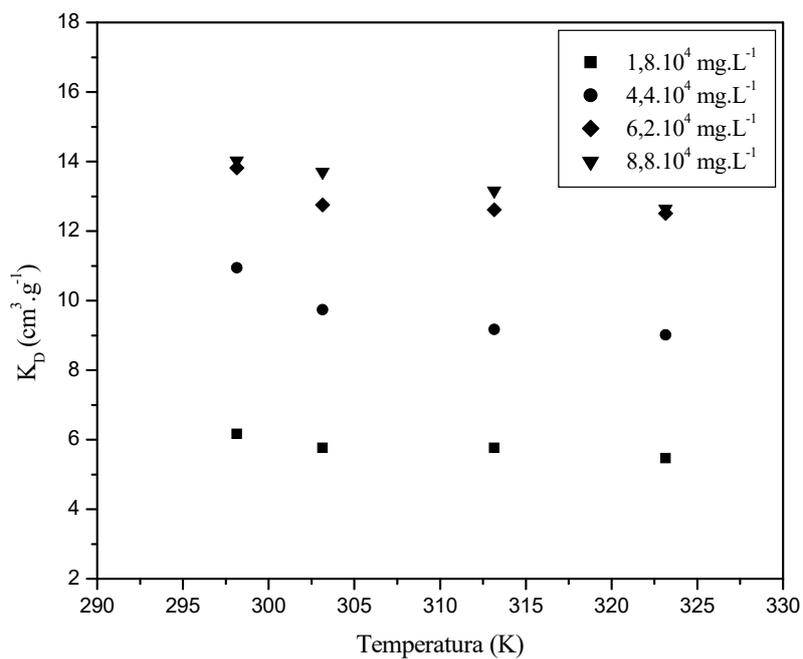


Figura AVII. 5: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em montmorilonita

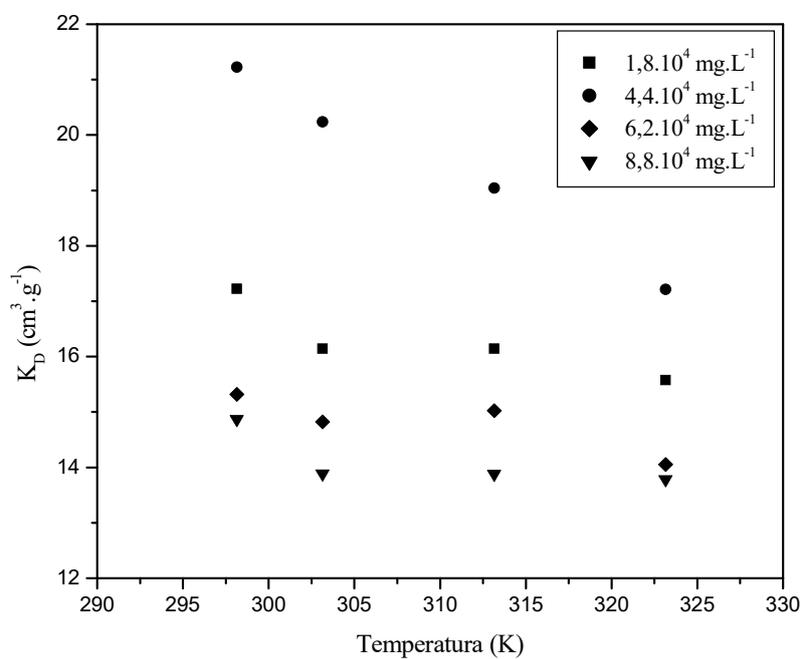


Figura AVII. 6: Coeficiente de distribuição versus temperatura da adsorção de soluções de ácido butírico em HDTMA-montmorilonita

Anexo VIII: Gráficos referentes à obtenção dos parâmetros termodinâmicos, (ΔH) e (ΔS)

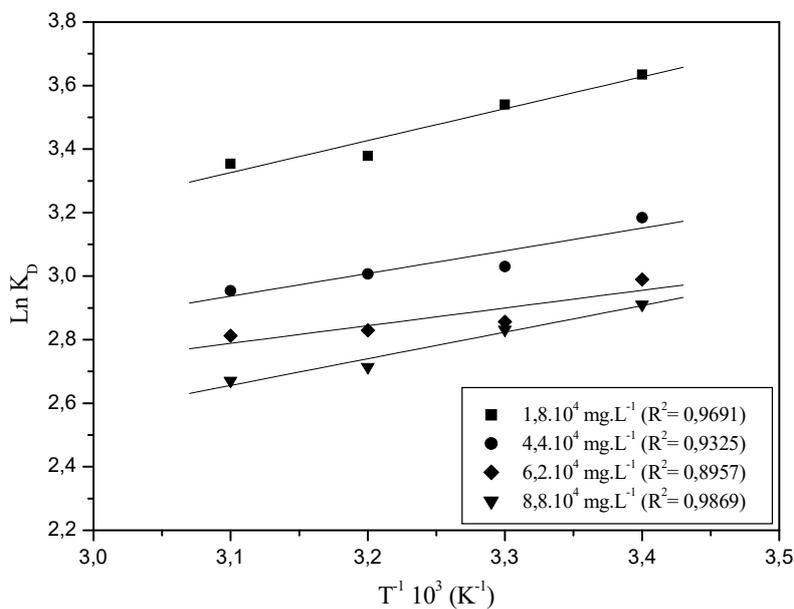


Figura AVIII. 1: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em carvão ativado

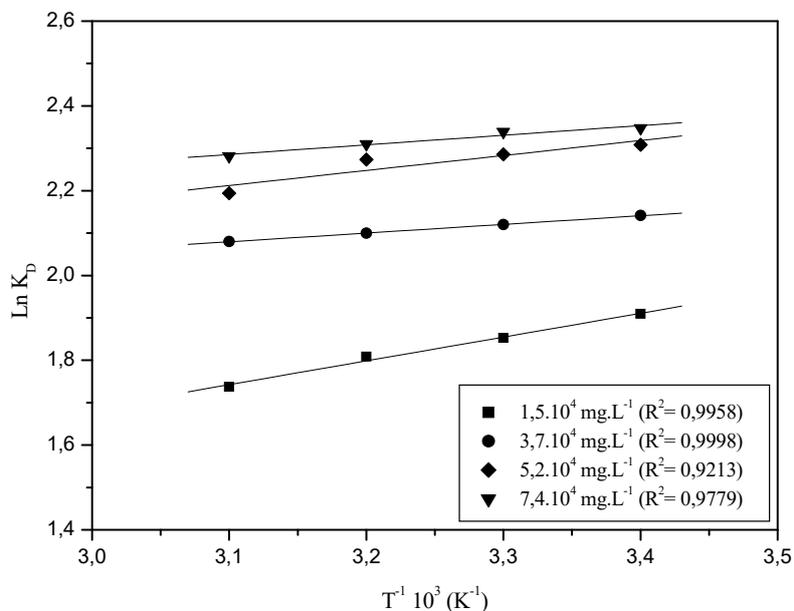


Figura AVIII. 2: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em montmorilonita

Anexo VIII: Gráficos referentes à obtenção dos parâmetros termodinâmicos, (ΔH) e (ΔS)

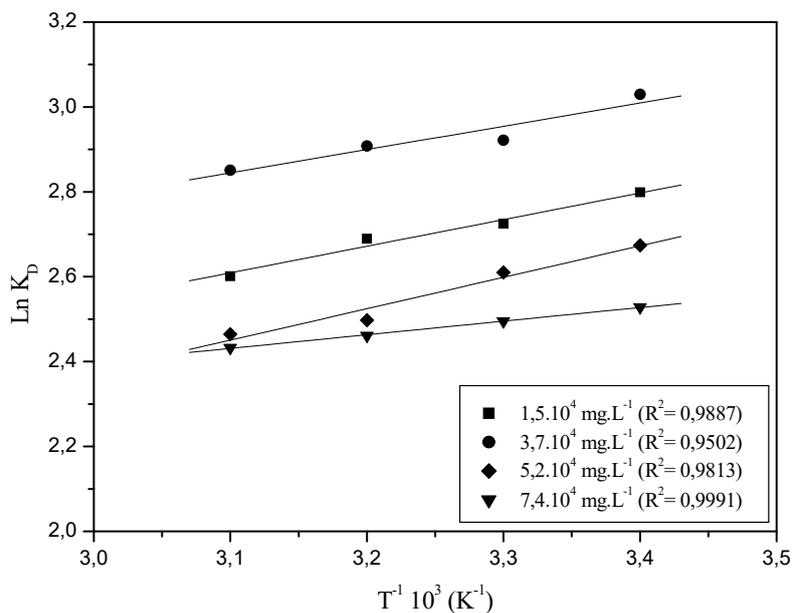


Figura AVIII. 3: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita

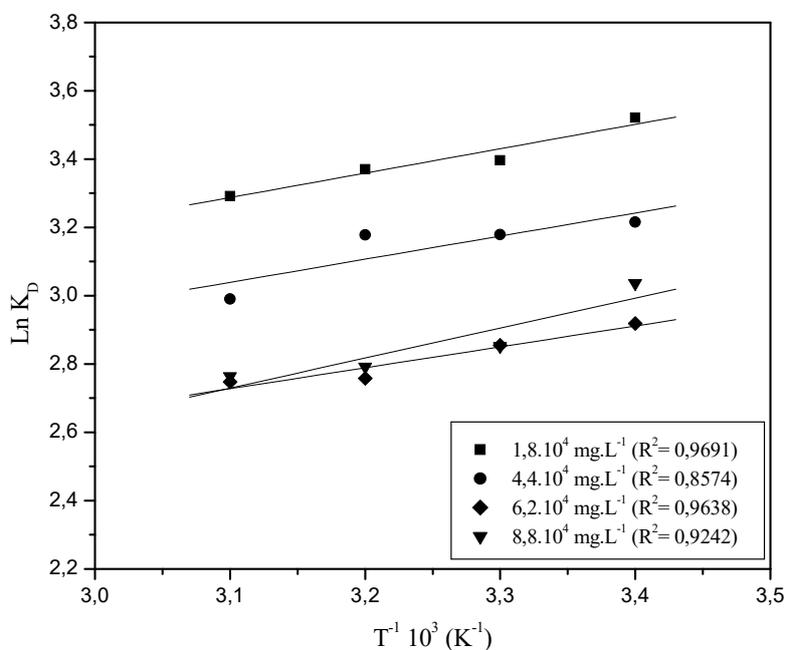


Figura AVIII. 4: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em carvão ativado

Anexo VIII: Gráficos referentes à obtenção dos parâmetros termodinâmicos, (ΔH) e (ΔS)

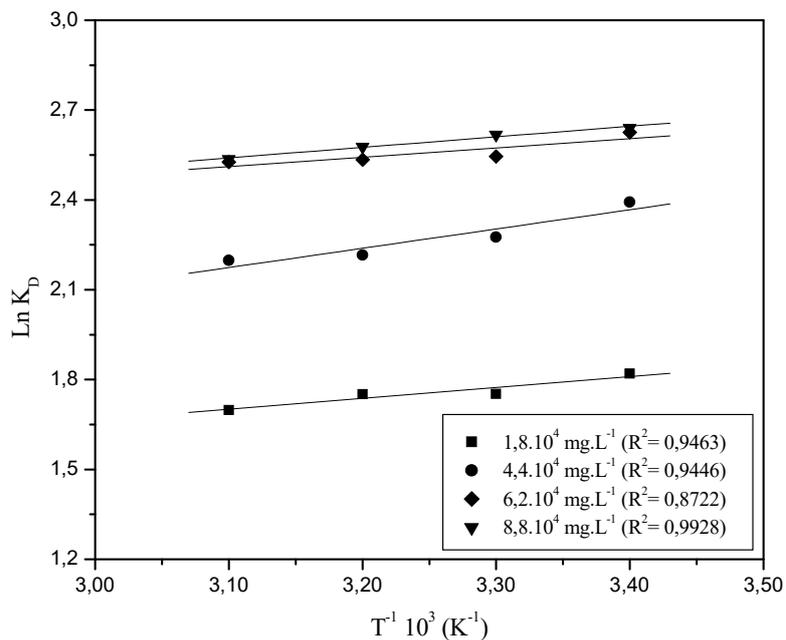


Figura AVIII. 5: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em montmorilonita

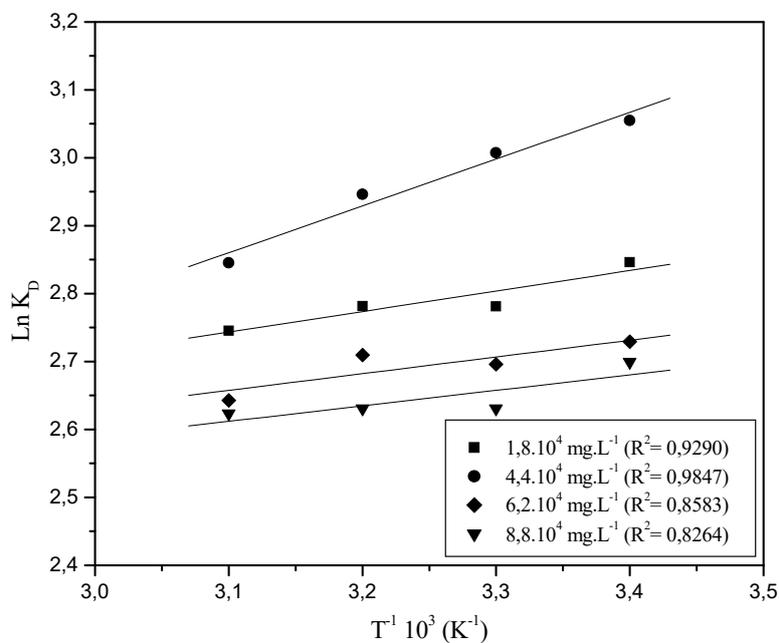


Figura AVIII. 6: Gráfico semi-logarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção de soluções de ácido butírico em HDTMA-montmorilonita

Anexo IX: Gráficos referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich

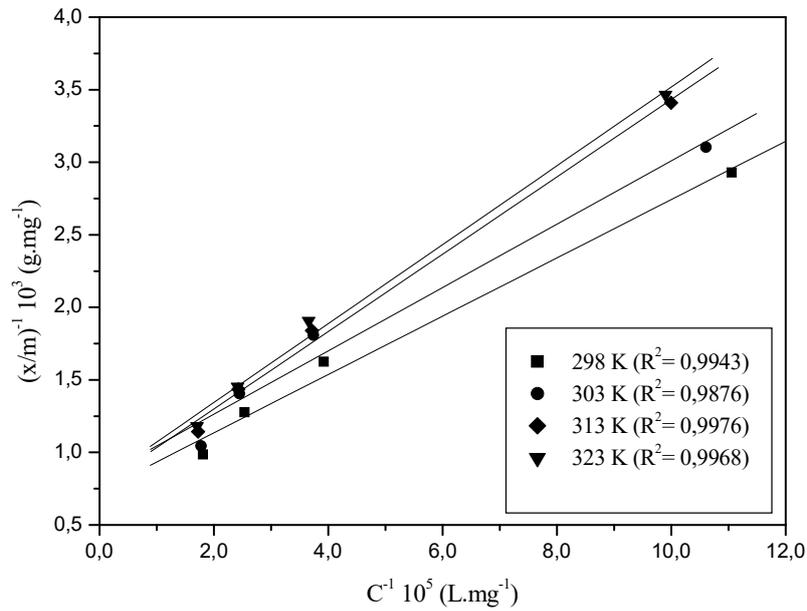


Figura AIX. 1: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em carvão ativado

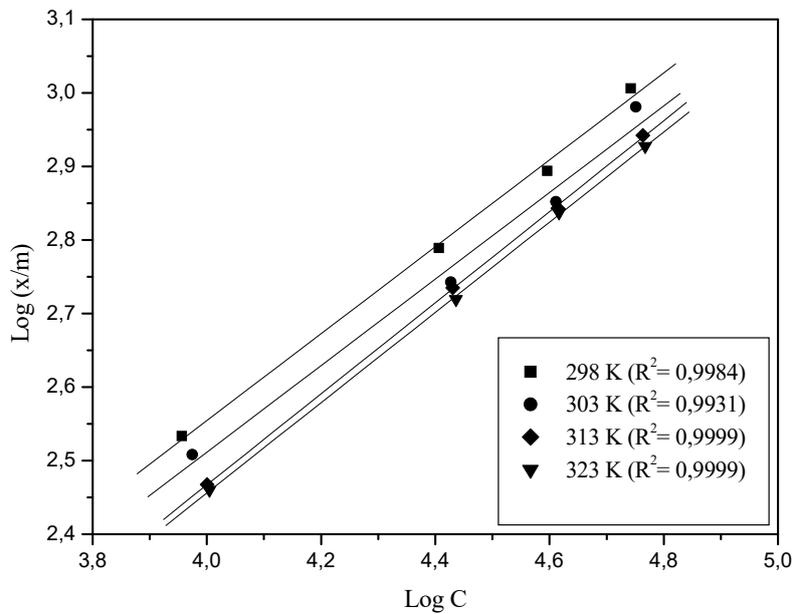


Figura AIX. 2: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em carvão ativado

Anexo IX: Gráficos referentes às isothermas de Langmuir e Freundlich

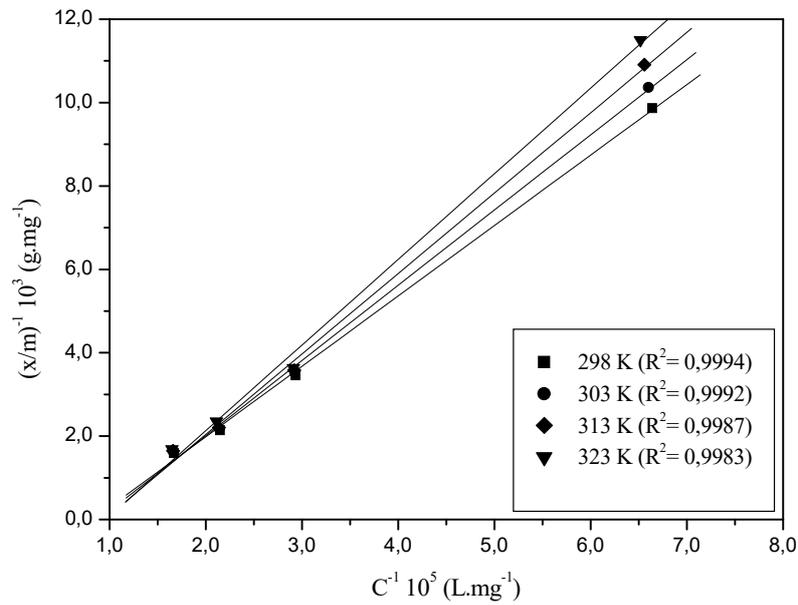


Figura AIX. 3: Isotherma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em montmorilonita

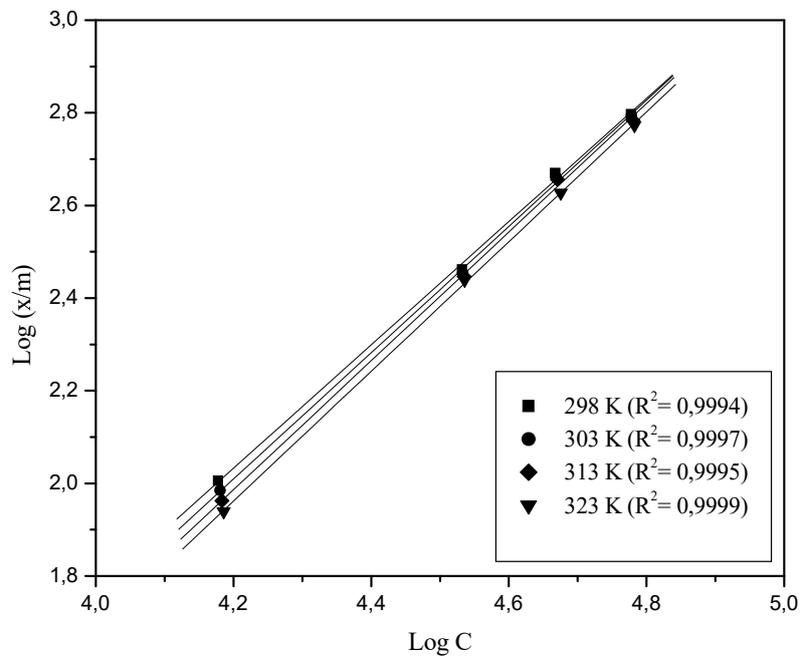


Figura AIX. 4: Isotherma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em montmorilonita

Anexo IX: Gráficos referentes às isothermas de Langmuir e Freundlich

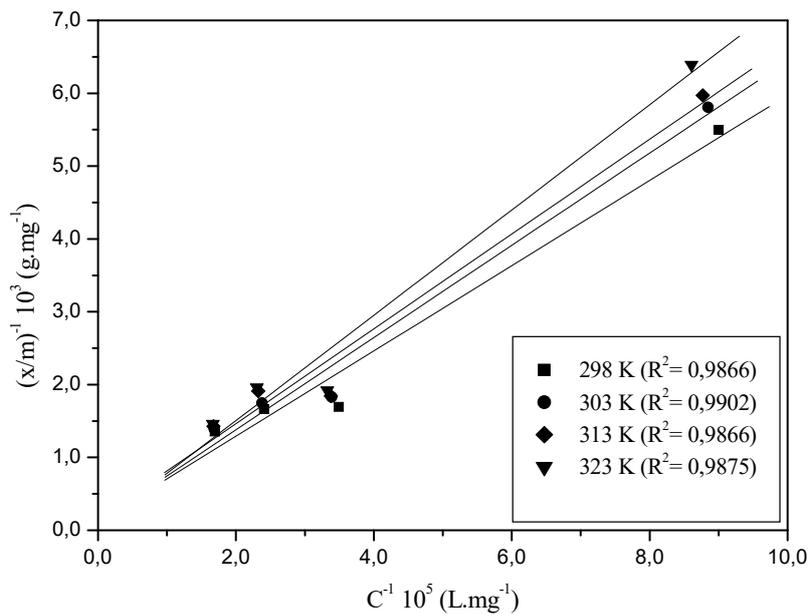


Figura AIX. 5: Isotherma de Langmuir da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita

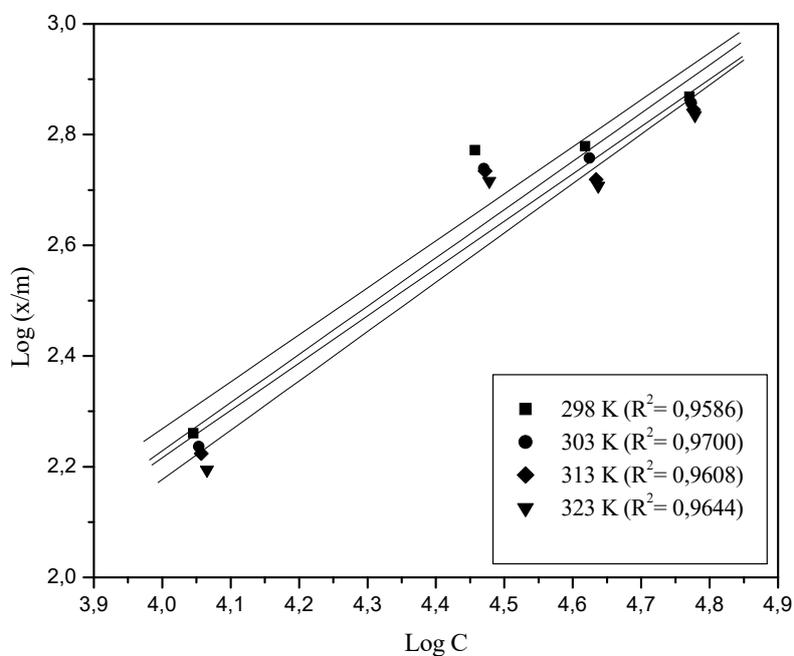


Figura AIX. 6: Isotherma de Freundlich da adsorção do ácido propiônico em HDTMA-montmorilonita

Anexo IX: Gráficos referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich

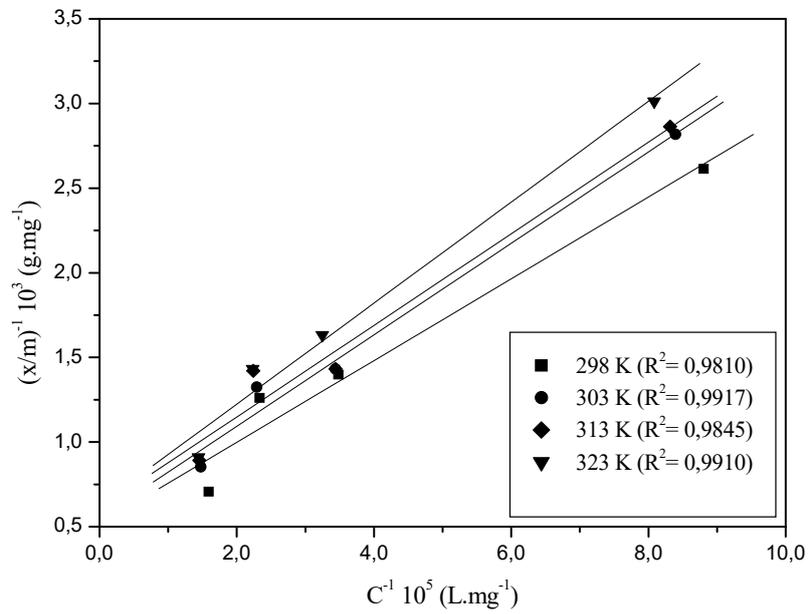


Figura AIX. 7: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em carvão ativado

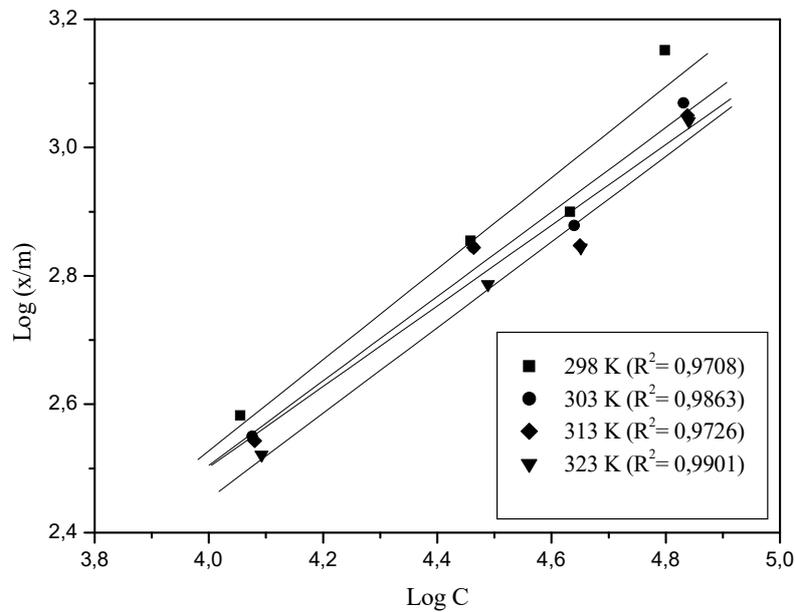


Figura AIX. 8: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em carvão ativado

Anexo IX: Gráficos referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich

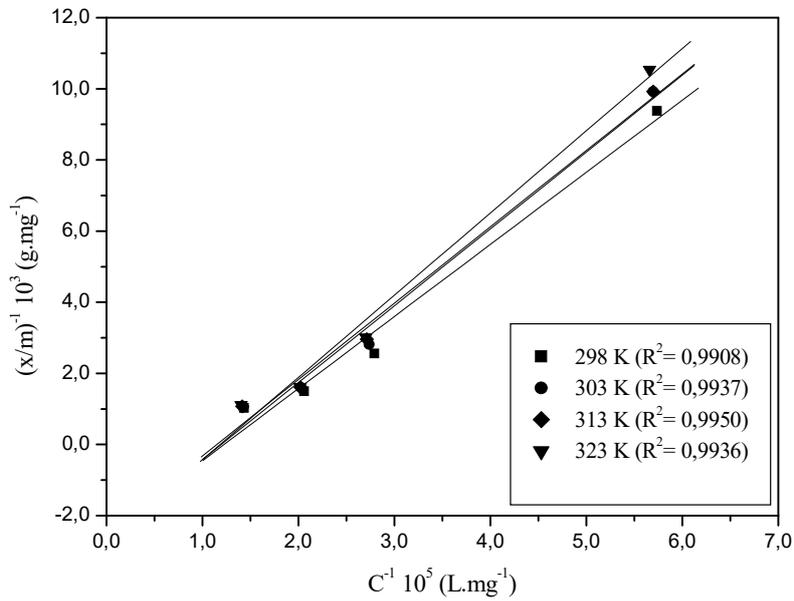


Figura AIX. 9: Isotherma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em montmorilonita

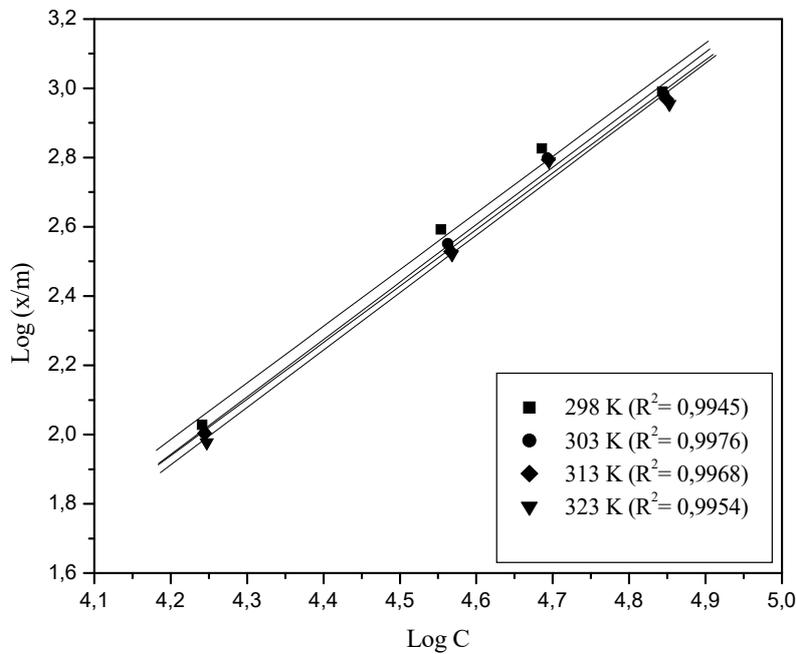


Figura AIX. 10: Isotherma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em montmorilonita

Anexo IX: Gráficos referentes às isotermas de Langmuir e Freundlich

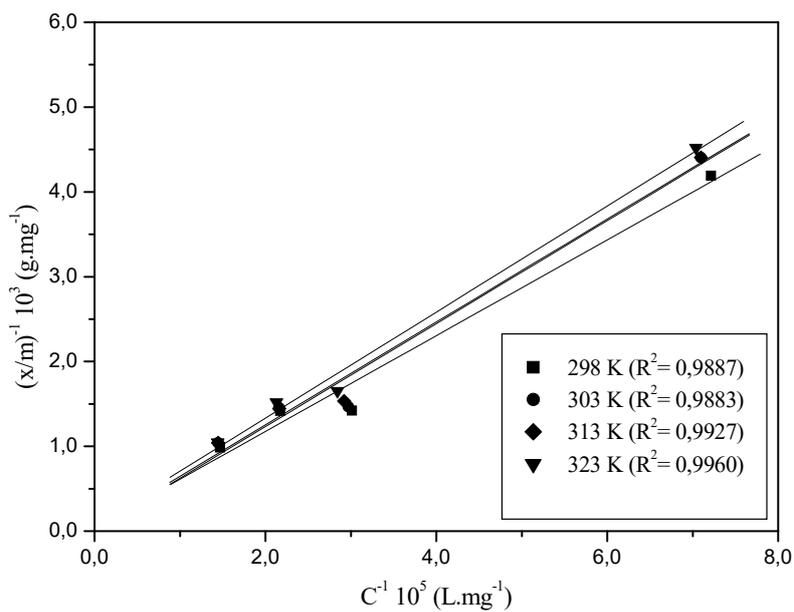


Figura AIX. 11: Isoterma de Langmuir da adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita

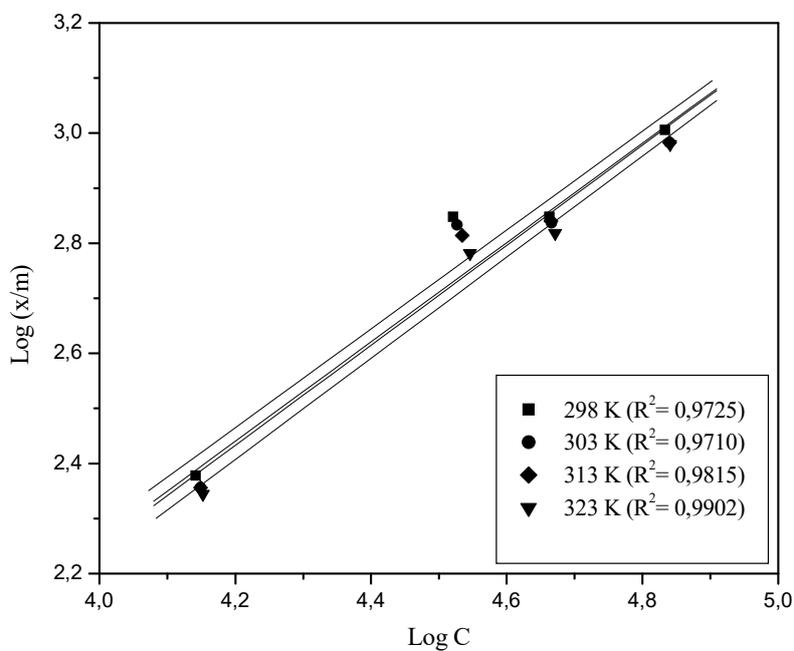


Figura AIX. 12: Isoterma de Freundlich da adsorção do ácido butírico em HDTMA-montmorilonita