



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC

PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSO
GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

JONEI MARQUES DA COSTA

DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS ADSORVENTE
DE ARGILAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
COMPOSTOS ORGÂNICOS DO TIPO BETX

Salvador

2012

JONEI MARQUES DA COSTA

DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS ADSORVENTE
DE ARGILAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
COMPOSTOS ORGÂNICOS DO TIPO BETX

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu da Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial

Orientador: Prof.Dr. Wagner M. Pachekoski

Coorientadora: Prof(a).Dr. Josiane V. Dantas Viana

Salvador

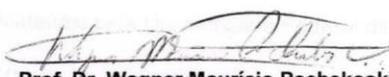
2012

Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

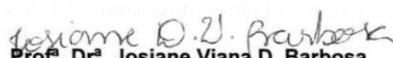
Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada "DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS ADSORVENTE DE ARGILAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS DO TIPO BETX", apresentada no dia 26 de março 2012, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

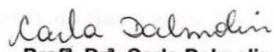
Orientador:


Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski
SENAI CIMATEC

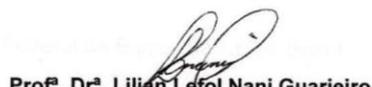
Co-orientadora:


Prof. Dr. Josiane Viana D. Barbosa
SENAI CIMATEC

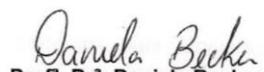
Membro interno:


Prof. Dr. Carla Dalmolin
SENAI CIMATEC

Membro interno:


Prof. Dr. Lilián Lefol Nani Guarieiro
SENAI CIMATEC

Membro externo:


Prof. Dr. Daniela Becker
UDESC

JONEI MARQUES DA COSTA

DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS ADSORVENTE DE
ARGILAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO COMPOSTOS
ORGÂNICOS DO TIPO BETX

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec

Aprovada em 26 de março de 2012.

Banca Examinadora

Wagner Mauricio Pachekoski

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Josiane Viana Dantas Viana

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Carla Dalmolin

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Lilian Lefol Nani Guarieiro

Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

Faculdade tecnologia SENAI CIMATEC

Daniela Becker

Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil

Universidade do Estado de Santa Catarina

*“Os Lábios da sabedoria estão fechados,
exceto aos ouvidos do Entendimento” (Caibalion)*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a meu pai Jonas Candido a minha mãe Neirimar Marques a meu irmão Joenio Marques as minhas avós (Marinalva Lopes e Anatilde Marques), a minha namorada Taiani Ximenes pela paciência e compreensão.

Meu agradecimento a meus familiares, em especial a Leontina Costa, Lindinalva Silva (*in memória*), Helio Marques (*in memória*), Paulo Henrique, Luan, Nice e Márcia pelo apoio incondicional.

Aos nobres mestres Fausto Soares (*in memória*), Francisco Dias, Franclik Teixeira, Gildemar Carneiro, Irineu S. de Brum, José Barbosa Filho, José Batista de O. Júnior, Laecio Dourado, Luis Rogério P. de Andrea Lima, Luis Dantas, Marco Freire, Raimundo Cacim e Roberto Cardoso.

Os colegas das horas certas e incertas Alexandre Machado, Ana Claudia, Cleber Dias, Deividi Alcantra, Fabio Argolo, Fabio Nunes, Francisco Júnior, Giselly Farias, João Miguel, Luis Sampaio, Marcos Cardoso, Mauro Santana, Paulo D'Errico, Sergio Tomichi e Tomas Assmar.

Aos meus orientadores do Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial comprometimento e dedicação transmitiram conhecimentos importantes para o objetivo deste curso e em especial aos Professores Wagner M. Pachekoski e Josiane Viana Dantas Viana, pela pronta orientação e apoio nas horas difíceis.

RESUMO

É difícil remover os compostos orgânicos a partir de efluentes industriais, visto sua baixa solubilidade e ausência de processos industriais eficientes e de baixo custo. Visando oferecer uma alternativa ao tratamento de efluentes com complexos orgânicos solúveis, foi desenvolvida uma nanoestrutura adsorvente seletiva de complexos orgânicos com argila de baixa capacidade de troca catiônica a partir de técnicas de processamento de substâncias minerais. As nanoestruturas foram preparadas com a argila esmectitas vermelha (ArVe) ativada com carbonato de sódio e cloreto de hexadecil trimetilamônia. Os resultados das isotermas de adsorção e cinética de adsorção demonstram que a estrutura adsorvente possui elevada capacidade de adsorção de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno. Testes para determinar o modelo de adsorção mostrou que são aderentes aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. A avaliação cinética mostrou que as equações cinéticas de pseudo 2ª ordem são aderentes aos dados experimentais. Os parâmetros de avaliação econômica com base na TIR, TMA, VPL e Payback, conferindo as estruturas adsorventes valor de produção favorável à comercialização para tratamento de efluentes industriais com complexos orgânicos dissolvidos.

Palavras-chave: Argila organofílica; Nanoestruturas adsorventes; Beneficiamento de substâncias minerais; Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

It is hard to remove the organic compounds from industrial effluents due to its low solubility and lack of efficient industrial processes and low cost. In order to provide an alternative to the treatment of effluents with soluble organic complexes, it was developed a nanostructure selective adsorbent clay organic complexes with low cation exchange capacity from technical processing of minerals. The nanostructures were prepared with the smectite clay red (ArVe) activated with sodium carbonate and chloride, hexadecyl trimetylammonium. The results of adsorption isotherms and adsorption kinetics show that the adsorbent structure has a high adsorption capacity of benzene, ethylbenzene, toluene and xylene. Tests to determine the absorption model showed that are adherent to the Langmuir model absorption and Freundlich. The kinetic evaluation showed that the kinetic equations of pseudo 2^a order are adherent to the experimental data. The parameters of economic evaluation based on TIR, TMA, VPL and Payback, giving the structures adsorbents value of production in favor of marketing for the treatment of industrial wastewater with dissolved organic complexes.

Keywords: organoclay; Nanostructures adsorbents; mineral beneficiation; waste treatment.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-química dos BETX (TAVARES, 2007).	15
Tabela 2 - Propriedades do sal quaternário de amônio.	42
Tabela 3 - Características dos solventes utilizados nos experimentos.	43
Tabela 4 - Condições de análise em cromatografia com headspace e GC/MS acoplado.	47
Tabela 5 – Concentração relativa de ArVe organofílica em função da concentração nominal de BETX.	52
Tabela 6 - Parâmetros para avaliação do projeto.	53
Tabela 7 - Parâmetros e custos de processo.	54
Tabela 8 - Composição química das argilas por ICP.	55
Tabela 9 - Composição mineralógica das argilas.	56
Tabela 10 - Dados de inchamento Foster.	59
Tabela 11 - Caracterização química da ArVe por ICP.	62
Tabela 12 - Composição química da ArVe por FRX.	63
Tabela 13 – Parâmetros para equação de saturação.	72
Tabela 14 - Parâmetros das equações de Langmuir.	74
Tabela 15 - Parâmetros das equações de Freundlich.	74
Tabela 16 - Relação entre as características cinéticas e isotermas e as propriedades dos solventes.	75
Tabela 17 - Relação entre as constantes de Langmuir.	76
Tabela 18 – Relação entre as constantes de Freundlich.	76
Tabela 19 - Tempo necessário para saturação da nanoestrutura de argila.	78
Tabela 20 - Equação de taxa de adsorção.	78
Tabela 21 - Parâmetros da curva de cinética de pseudo 2ª ordem.	80
Tabela 22 - Dados de produtividade e custos globais.	82

Tabela 23 - Resultados experimentas para o teste de inchamento Foster.	92
Tabela 24 - Fluxo de caixa do projeto de produção de nanoestrutura de ArVe organofílica.	93

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da esmectita (TYAGI, CHUDASAMA e JASRA, 2006).	17
Figura 2 - Etapas para sintetização de nanoestruturas adsorventes de argila.	22
Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila (MARTINS et al., 2007).	23
Figura 4 - Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008).	23
Figura 5 - Esquema de pilarização de argilas (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).	26
Figura 6 - Aspecto geral de um adsorvente (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).	28
Figura 7 - Modelos de isotermas de adsorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).	29
Figura 8 - Esquema de adsorção de moléculas sobre a superfície de um adsorbato formando uma monocamada.	31
Figura 9 - Relação de informações para desenvolvimento de produtos (ESAWI e ASHBY, 2003).	36
Figura 10 - Fluxo de caixa esquemático (PAMPLONA e MONTEVECHI, 1999).	38
Figura 11 - Frente de lavra de argila e as variáveis de argilas.	41
Figura 12 - Fluxograma da pesquisa.	44
Figura 13 - Sequência para ativação da argila.	46
Figura 14 - Recipiente utilizado para reação de adsorção.	51
Figura 15 - Difratoograma da argila vermelha.	57
Figura 16 - Difratoograma da argila verde dura.	57
Figura 17 - Resultados do teste de inchamento Foster.	60
Figura 18 - Distribuição de tamanho das partículas ArVe.	61
Figura 19 - Espectroscopia de infravermelho do GENAMIM CTAC 50.	65
Figura 20 - Espectroscopia de infravermelho da ArVe <i>in natura</i> .	65
Figura 21 - Espectroscopia de infravermelho da nanoestrutura de ArVe.	66
Figura 22 - Difratoograma da ArVe <i>in natura</i> .	67
Figura 23 - Difratoograma da nanoestrutura adsorvente de ArVe.	68

Figura 24 - Análise térmica da argila <i>in natura</i> .	69
Figura 25 - Análise térmica da nanoestrutura adsorvente de argila ArVe.	70
Figura 26 - Concentração de solvente no equilíbrio em função da concentração de argila.	71
Figura 27 - Curva de adsorção para o benzeno.	73
Figura 28 - Curva de adsorção para o etilbenzeno.	73
Figura 29 - Curva de adsorção para o tolueno.	73
Figura 30 - Curva de adsorção para o xileno.	73
Figura 31 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o benzeno.	77
Figura 32 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o etilbenzeno.	77
Figura 33 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o tolueno.	77
Figura 34 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o xileno.	77
Figura 35 - Taxa de adsorção para benzeno.	79
Figura 36 - Taxa de adsorção para etilbenzeno.	79
Figura 37 - Taxa de adsorção para tolueno.	79
Figura 38 - Taxa de adsorção para xileno.	79
Figura 39 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o benzeno.	80
Figura 40 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o etilbenzeno.	80
Figura 41 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o tolueno.	80
Figura 42 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o xileno.	80
Figura 43 – Padrão do ICDD da composição química e difração de raios x da montmorilonita.	91
Figura 44 - Padrão do ICDD da composição química e difração de raios x da caulinita.	91
Figura 45 - Padrão do ICDD da composição química e difração de raios x da sílica.	92

LISTAS DE ABREVEATURAS

ArVD	Argila verde dura
°C	Graus Celsius
Å	Ångström
ArVe	Argila vermelha
B'	Energia de ligação
BETX	Benzeno; Etilbenzeno; Tolueno; Xileno
C ₀	Custo de investimento
C _e	Concentração na fase líquida no equilíbrio
C _{ft}	Fluxo de caixa previsto a um tempo t
Cofins	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
CTC	Capacidade de troca catiônica
d	Plano cristalográfico
g	Grama
gmol	grama mol
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ICDD	Centro internacional de dados sobre difração de raios x
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
ICP	Espectrometria de Plasma
IPI	Imposto Sobre Produtos Industrializados
K	Capacidade máxima de adsorção
k'	Cosntante de Boltzmann
K ₁	Constante de velocidade de 1ª ordem
K ₂	Constante de velocidade de 2ª ordem
K _a	Taxa de adsorção
K _d	Taxa de dessorção
K _f	Cosntante de Freundlich
L	Litro
m	Massa de molécula
mg	miligrama
n	Cosntante de Freundlich
nm	namometro
p	Pressão parcial de um gás
Pis	Programa de Integração Social
q	Concentração inicial

Q	Calor de adsorção
q_e	Concentração final no tempo t
q_m	Quantidade de q adsorvida
q_t	Concentração a um tempo t
R	Eficiência de adsorção
r	Velocidade de reação.
r'	Taxa de juros
R_g	Constante universal dos gases
T	Tempo
T'	Temperatura
TIR	Taxa interna de retorno
TMA	Taxa média de atratividade
VPL	Valor presente líquido
Θ	Fração ocupada em um sitio ativado
θ_0	Fração livre em um sitio ativado
Π	3,1416.....
Σ	Coefficiente de condensação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivos	11
1.2 Objetivos específicos	12
1.3 Importância da pesquisa	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Tratamento de efluentes	14
2.2 As argilas	15
2.3 Argilas quimicamente modificadas	20
2.3.1 Argilas organofílicas	21
2.3.2 Argila ativada por ácidos	24
2.3.3 Argilas pilarizadas	25
2.4 Modelos de adsorção	26
2.4.1 Isoterma de Langmuir	30
2.4.2 Isoterma de Freundlich	32
2.5 Cinética de Adsorção	33
2.6 Avaliação econômica	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Argilas	41
3.2 Reagentes	42
3.3 Métodos	43
3.3.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)	44
3.3.2 Desenvolvimento das nanoestruturas de argila	45
3.3.3 Inchamento de Foster	46
3.4 Caracterização das soluções	46
3.5 Caracterização das argilas	48
3.5.1 Caracterização química	48
3.5.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	49
3.5.3 Análise termogravimétrica	50
3.5.4 Difração de raios-x	50
3.6 Construção das isotermas de adsorção	50
3.7 Cinética de adsorção	52
3.8 Avaliação econômica do projeto	53
4. RESULTADOS	55
4.1 Caracterização das argilas	55

4.2 Escolha da argila	58
4.3 Caracterização da nanoestrutura	58
4.3.1 Organofilização da argila	58
4.3.2 Distribuição de tamanho de partículas	60
4.3.3 Caracterização química	61
4.3.4 Espectroscopia de infravermelho	63
4.3.5 Espectroscopia de difração de raios-x	66
4.3.6 Análise termogravimétrica	68
4.4 Isotermas de adsorção	70
4.5 Cinética de adsorção	77
4.6 Avaliação econômica	81
5. CONCLUSÕES	83
6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	85
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
Apêndice	90

1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, conhecidos como BETX (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno) são compostos orgânicos tóxicos de origem petroquímica, presentes em muitas etapas de processos industriais sob a forma de insumos básicos ou produtos, podendo estar contidos em efluentes ou resíduos sólidos como contaminantes. Os compostos BETX possuem alta solubilidade em água se comparados com outros hidrocarbonetos, e são de difícil biodegradação, tornando-os mais suscetíveis à contaminação ambiental quando solubilizados em água de lençóis freáticos ou cursos d'água.

Para evitar estes tipos de contaminação um processo de adsorção pode ser empregado na etapa final do tratamento de efluentes para remoção e estabilização de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Entretanto, é necessário determinar qual o meio adsorvente adequado para cada contaminante presente no efluente.

Tradicionalmente a etapa de adsorção em tratamento de efluentes é realizada por carvão ativado e/ou zeólitas, que não são adsorventes específicos para compostos orgânicos. O desenvolvimento de um adsorvente específico com alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos é necessário para aumentar a eficiência dos processos, bem como reduzir custos e facilitar a operacionalização de leitos de adsorção.

Desta maneira, este trabalho visa o estudo da capacidade de adsorção de um adsorbato baseado em argila esmectita modificadas, sendo este o primeiro estágio para dimensionamento de circuitos industriais de adsorção.

1.1 *Objetivo*

Desenvolver nanoestruturas adsorventes confeccionadas com argilas modificadas com baixa capacidade de troca catiônica, para tratamento de efluentes sintéticos contendo compostos orgânicos do tipo BETX dissolvidos.

1.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- Preparar argilas modificadas com capacidade de adsorção de compostos orgânicos do tipo BETX;
- Caracterizar as argilas *in natura* e modificadas;
- Determinar a influência da concentração dos reagentes BETX na capacidade de adsorção das argilas ativadas;
- Determinar o tempo de residência adequado da argila ativada em contato com os efluentes sintéticos para encontrar o tempo mínimo adsorção;
- Desenvolver as isotermas de adsorção com base nos modelos de Langmuir e Freundlich para encontrar um modelo de adsorção;
- Avaliar a capacidade de adsorção de compostos orgânicos por argilas com baixa capacidade de troca catiônica modificadas;
- Verificar os custos de produção de uma nanoestrutura de ArVe organofílica.

1.3 Importância da pesquisa

Água é um dos bens mais preciosos disponível na natureza, visto que a vida depende dela. O setor industrial necessita de água para desenvolver seus produtos, entretanto, devido às ineficiências e características dos processos industriais são descartados efluentes líquidos contendo sobras dos materiais utilizados pelas indústrias, o que inclui os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos).

O método de separação por adsorção vem substituindo os processos convencionais de purificação de efluentes, devido ao avanço de estudos teóricos e experimentais, que podem prever com sucesso o funcionamento e condições ideais de operação de equipamentos para o uso industrial, destinados à purificação de efluentes tratados.

A adsorção é um fenômeno de separação que envolve duas fases, uma fase sólida (adsorvente) e outra gasosa ou líquida que é a fase efluente, que contém componentes químicos (adsorbato) que serão removidos pela fase sólida. A adsorção oferece um meio de purificar o efluente deixando-o em um

limite adequado para ser devolvido ao meio ambiente com um custo razoável (TAVARES, 2007).

Existem vários estudos que utilizam argilas organofílicas para remoção de compostos orgânicos contidos em efluentes industriais (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008; HANNA, 2005; LEÓN, 2002; SANTOS, 1989; SHARMASARKAR, JAYNES, VANCE, 2000; SILVA, 2006; WEAVER, POLLARD, 1975; WOODARD, 2001), entretanto estes estudos não contemplam a variação na concentração e na eficiência da estabilização destes compostos. O desenvolvimento das isotermas e cinética de adsorção de argila esmectitas para compostos orgânicos fornece dados teóricos, que contribuir para o desenvolvimento de estruturas absorveste para tratamento de efluentes e estabilização de resíduos sólidos contendo complexos orgânicos. A partir dos dados fornecidos pelas isotermas de adsorção é possível estimar os parâmetros tecnológicos e econômicos para projetar um processo de adsorção com argilas organofílicas no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.

O estudo do comportamento da adsorção de soluções de compostos orgânicos em função da concentração é um estudo recente e ainda incipiente, não se sabendo qual a influência real da concentração da solução no mecanismo de adsorção destes pelas argilas ativadas.

Portanto este trabalho confere ao mundo científico informações importantes quanto à capacidade de uma nanoestrutura de argila (organofílica) em adsorver substâncias orgânicas solubilizadas em água e iniciar uma série de trabalhos para elucidar sobre a natureza da interação entre as nanoestruturas de argila e os compostos orgânicos nelas intercaladas. Além disto, este trabalho pode ainda proporcionar um indicativo quanto à viabilidade técnica e econômica do uso de argilas organofílicas para estabilização de resíduos e descontaminação de efluentes industriais contendo compostos orgânicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tratamento de efluentes

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos produzindo efluentes contaminados que devem receber tratamento prévio para garantir seu retorno seguro ao meio ambiente (TAVARES, 2007; DEZOTTI, 2008; BAIRD, 2008).

As tecnologias para tratamento de efluentes industriais podem ser divididas em três categorias básicas: i) métodos químicos; ii) métodos físicos e iii) métodos biológicos (DEZOTTI, 2008; WOODARD, 2001). Os métodos químicos consistem na modificação da estrutura do efluente e os principais processos incluem a precipitação, oxidação ou redução. Os métodos físicos consistem na separação de fases contaminantes, sem promover alterações nas características de cada uma das fases, os principais processos incluem sedimentação, flotação, filtração, adsorção e outros processos que não altere a estrutura química do efluente. Os métodos biológicos são aqueles que envolvem organismos vivos, como fungos, bactéria, algas e outros organismos, para modificar completamente ou parcialmente as características químicas e físicas do efluente (WOODARD, 2001; DEZOTTI, 2008). De uma maneira geral, os métodos biológicos de tratamento de efluentes são mais econômicos do que qualquer outro tipo de tratamento. Entretanto os outros métodos podem ser utilizados de maneira complementar (IMMICH, 2006; BAIRD, 2008; WOODARD, 2001).

A adsorção é um método físico de tratamento de efluente preferencialmente utilizado quando a substância a ser removido não é apenas moderadamente solúvel em água. Os compostos a serem removidos por adsorção geralmente

não formam ligações de hidrogênio com as moléculas da água. Desta forma, não há força suficiente para manter as moléculas orgânicas em solução. Um bom adsorvente inverte o processo de solvatação e desloca as moléculas orgânicas para superfície do adsorvente (WOODARD, 2001; SUZUKI, 1989).

Entre os compostos orgânicos aromáticos presente nos efluentes industriais esta presente os que compõem a série BETX e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (CAYRES, 2006; DEZOTTI, 2008; CHEREMISINOFF, 2000), visto sua alta toxicidade e sua alta solubilidade em água. A Tabela 1 mostra as propriedades físico-química dos BETX a temperatura ambiente (25°C).

Tabela 1 - Propriedades físico-química dos BETX (TAVARES, 2007).

Compostos	Nº de carbono	Peso molecular (g/gmol)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Densidade (g/mL)	Pressão de vapor (torr)
Benzeno	6	78,11	80,1	1780	0,88	75
Tolueno	6	92,10	110,8	515	0,87	22
Etilbenzeno	8	106,17	136,0	152	0,87	7
Xileno	8	106,17	144,4	175	0,88	6

2.2. As argilas

Não há uma definição única para o termo argila, porém existe uma clara distinção entre o termo “Argilas” e “Argilominerais”. O primeiro termo é utilizado para designar um depósito sedimentar proveniente da ação do intemperismo e o termo argilominerais está relacionado a uma estrutura bem definida e com propriedades distintas, as quais são utilizadas para sua classificação (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

A argila esmectita é um mineral argiloso (argilomineral), de composição e estrutura e química bem definida. A rocha bentonita se forma em condições especiais pela alteração de química de vidros e tufos vulcânicos e possuem em sua composição argilomineral do grupo da esmectita (VISCANTI, 1951).

O termo argila definido por Gim (1962, apud SANTOS, 1989; BERGAYA; THENG e LAGALY, 2006; MURRAY, 2007), explica o termo argila como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente de argilominerais, geralmente cristalinos, com elevado teor de partículas de dimensões menores que $2\mu\text{m}$ que quando umedecida, torna-se plástica, possui capacidade de troca catiônica e pode conter minerais que não são considerados argilominerais. Os argilominerais podem ser entendidos como partículas finas sintéticas ou naturais com propriedades similares às argilas. A principal diferença entre as argilas e os argilominerais é que as argilas possuem uma distinta classificação por tamanho e tem origem geologia e os argilominerais podem ter origem sintética ou natural e não possuem classificação por tamanho (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; WEAVER e POLLARD, 1975).

O intemperismo das rochas ígneas e metamórficas destrói os silicatos restando os filossilicatos, quartzo e minerais pesados. Neste ambiente é favorecido a cristalização e crescimento de minerais de argila. Estes minerais podem então ser transportados e depositados em bacias sedimentares (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006). Durante o transporte, deposição e soterramento ocorre a diagênese (formação secundária) dos minerais, assim estes são transformado em argilominerais ou mesmo transformados em argila. No processo de transformação, a estrutura essencial de argila é mantida, embora o espaço interlamelar possa ser modificado devido a mudanças na composição das folhas tetraédrica e octaédrica (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; SANTOS, 1989; WEAVER e POLLARD, 1975). Pode haver diferentes configurações para as argilas, entretanto a esmectíticas são constituídas por duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênio comum às folhas. A Figura 1 mostra a estrutura de uma esmectíticas típica (TYAGI, CHUDASAMA e JASRA, 2006).

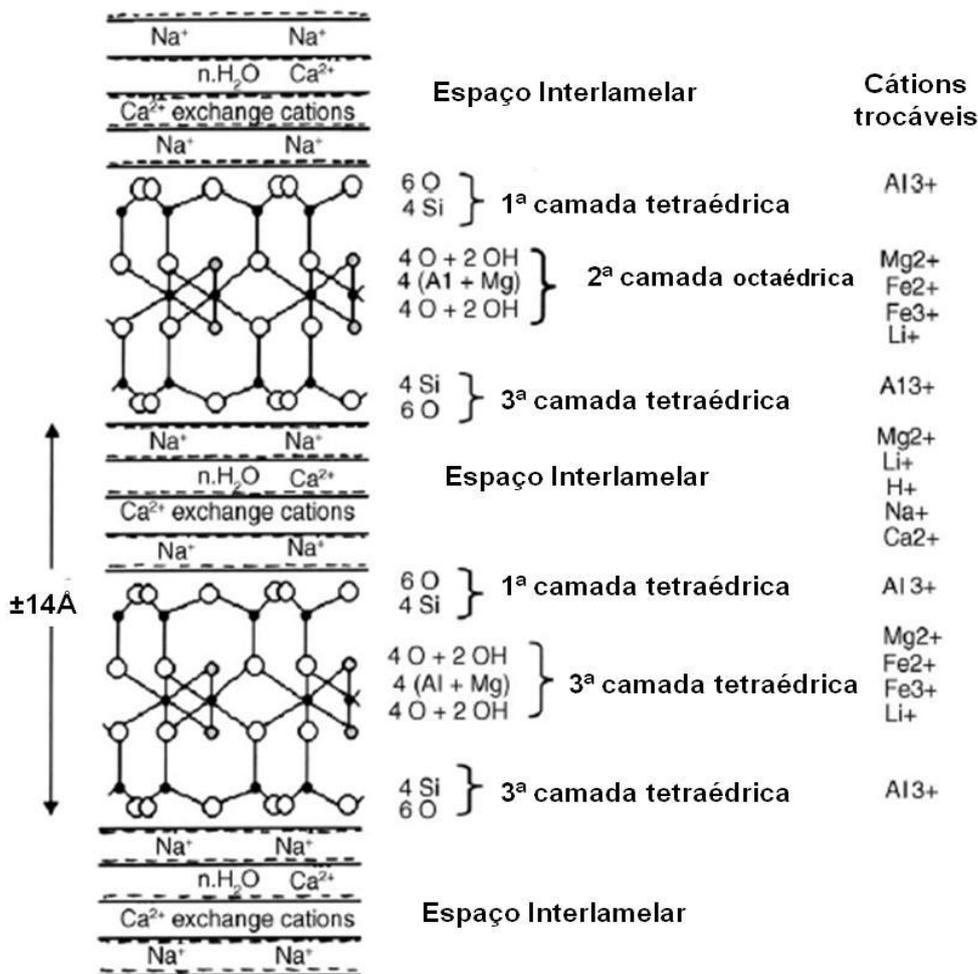


Figura 1- Estrutura da esmectita (TYAGI, CHUDASAMA e JASRA, 2006).

As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um ou mais argilominerais esmectíticos e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Os argilominerais são trifórmicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al nas posições tetraédrica e nas posições octaédricas o cátion pode ser o Al, Mg, Fe, entre outros (MURRAY, 2007; SANTOS, 1989).

O depósito de montmorilonita, que possuem elevados teores de esmectíticas, tem origem, principalmente, por alterações de rochas vulcânicas ou pela precipitação direta de material geológico em bacias sedimentares. Estas argilas possuem propriedades naturais características, das quais as mais

relevantes ao desenvolvimento deste trabalho seriam (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; MOREIRA E FILHO, 2001; MURRAY, 2007):

- i. uma estrutura em camadas com dimensão na escala nanométrica;
- ii. anisotropia das camadas;
- iii. existência de diferentes superfícies: como a superfície basal externo (planar) e superfície interlamelar;
- iv. capacidade de troca catiônica;
- v. possibilidade de modificação das propriedade das superfícies;
- vi. plasticidade;
- vii. endurecimento por secagem ou queima.

A concentração de cátions no espaço interlamelar é constituída de tal forma que há um desequilíbrio eletrostático de aproximadamente 0,66 cátions monovalente por cela unitária. Para manter o equilíbrio eletrostático ocorre uma troca de cátions (como Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} entre outros) por água ou moléculas polares que penetram no espaço interlamelar, até ocorrer o equilíbrio, provocando esfoliação e aumento do espaçamento interlamelar (MURRAY, 2007; SANTOS, 1989).

Uma nanoestrutura tem dimensões da ordem de $1,0 \times 10^{-9}$ m ou 10 Å, a tecnologia que desenvolve produtos nesta ordem de grandeza é chamada de nanotecnologia. As argilas (em todas as suas variedades estruturais) podem ser consideradas uma nanoestrutura, o espaçamento basal das argilas tem dimensão da ordem de 14 Å (Figura 1) onde é possível realizar manipulações para modificar as propriedades das argilas, como a capacidade preferencial de adsorção (MILLER et al., 2004; BHUSHAN et al., 2003; AJAYAN, SCHADLER e BRAUN, 2003).

A caracterização das argilas pode ser realizada por diversas técnicas analíticas complementares, as principais técnicas são: i) espectroscopia de infravermelho, ii) análise termogravimétrica, iii) difração de raios-x, iv) análise

química e v) fluorescência de raios-x (PEREIRA, RODRIGUES e DÍAZ, 2007; GALLAGHER e BROWN, 2003; SANTOS, 1989).

A avaliação das argilas por espectroscopia de infravermelho determina que as bandas características a serem observados nas argilas (MADEJOVÁ e KOMADEL, 2001; PEREIRA, RODRIGUES e DÍAZ, 2007) são:

- Bandas compreendidas entre $3.633 - 3.628 \text{ cm}^{-1}$ e 1.630 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento do grupo O-H.
- As bandas características de ligação Si-O são frequentemente observadas na faixa de $1.100 - 1.040 \text{ cm}^{-1}$ e $523 - 525 \text{ cm}^{-1}$.
- As bandas características da ligação Al-O são observadas na faixa de 630 cm^{-1} .
- As camadas octaédricas são observadas nas bandas entre 920 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} .
- As bandas características do grupo CH_2 são observadas entre $2.850 - 2.930 \text{ cm}^{-1}$.
- As bandas características do grupo CH_3 ocorrem na faixa de 1.480 cm^{-1} .

Em uma avaliação termogravimétrica devem ser observados os picos característicos de decomposição dos elementos formadores da argila tais como a presença de água que é eliminada com temperatura entre 100°C e 250°C , sendo que a o pico de decomposição, à temperatura de 250°C , corresponde água intersticial, ou seja, á água contida dentro do espaçamento interlamelar da argila. A desidroxilação é percebida com pico endotérmico em aproximadamente entre 400°C e 700°C e a formação de uma estrutura espinélio cristalina em aproximadamente 900°C (GALLAGHER e BROWN, 2003; SANTOS, 1989; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007).

A difração de raios-x é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de surfactante e argila. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d(001)$, da argila não sintetizada com a argila sintetizada. Na montmorilonita sódica (natural ou ativada), o $d(001)$ está em torno de 1,2 a 1,4 nm. Quando uma molécula orgânica é intercalada no espaçamento basal este é expandido,

podendo aumentar para até 1,77 nm. Em difratogramas de raios-x de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, que podem ser tanto de interferência ou da indicação da existência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais (ALBERS et al., 2001; BISH e POST, 1989; BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992). Outra consideração pode ser feita sobre água adsorvida entre as galerias de argilas parcialmente organofílicas, o que também proporciona separação das camadas e o aparecimento de novos picos (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; BARTHELMY, 1997; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007).

A análise química pode ser feita por técnicas tradicionais como a titulação ou por métodos instrumentais como a espectroscopia de emissão ou absorção com chamas ou plasma. Estas técnicas têm por finalidade determinar os compostos químicos presentes a partir de abertura da amostra, ou seja, há manipulação química das amostras.

A espectroscopia de fluorescência de raios-x presta-se a determinar a composição química de sólidos ou líquidos sem a necessidade de manipulação química das amostras. Esta técnica permite identificar os elementos químicos na forma de óxidos ou na sua forma elementar.

2.3. Argilas quimicamente modificadas

As argilas são tradicionalmente modificadas para intensificar suas propriedades naturais ou para alterá-las, como a capacidade de adsorver compostos orgânicos, inorgânicos e propriedades catalíticas. Os métodos utilizados para estas finalidades são as ativações por sais quaternário de amônio, com ácido, pilarização com íons diversos ou apenas sodificação (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007; DÍAZ, 2007; LUNA e SCHUCHARDT, 1999; BARBOSA et al., 2006).

2.3.1. Argilas organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A intercalação de espécies orgânicas em argilas esmectitas é um modo para construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre o espaço interlamelar ($d(001)$) da argila e, conseqüentemente, altera sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica (MENEZES et al., 2008; DÍAZ, 2007; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007; VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

Para sintetização de argila organofílica (DÍAZ, 2007; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007); são necessárias etapas que envolvem desde a sua fragmentação até a secagem final. A Figura 2 apresenta esquematicamente estas etapas. Assim a fragmentação é necessária para obter argilas com dimensão satisfatória aos processos de modificação das argilas (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007; DÍAZ, 2007).

Após a fragmentação é realizada a delaminação da massa de argila em água, esta etapa é necessária para que as partículas fiquem dispersas formando uma emulsão. Desta forma, haverá mais partículas de argila livre para reação com os aditivos modificadores, a etapa anterior à organofilização é a sodificação, onde ocorre a substituição de cátions trocáveis por íon sódio (Na^+). Esta etapa é necessária porque os íons de sódio são mais facilmente substituídos por surfactantes catiônicos, promovendo mais substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos (DÍAZ, 2007). A limitação para este mecanismo é a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) que é característica de cada tipo de argila (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; DÍAZ, 2007).

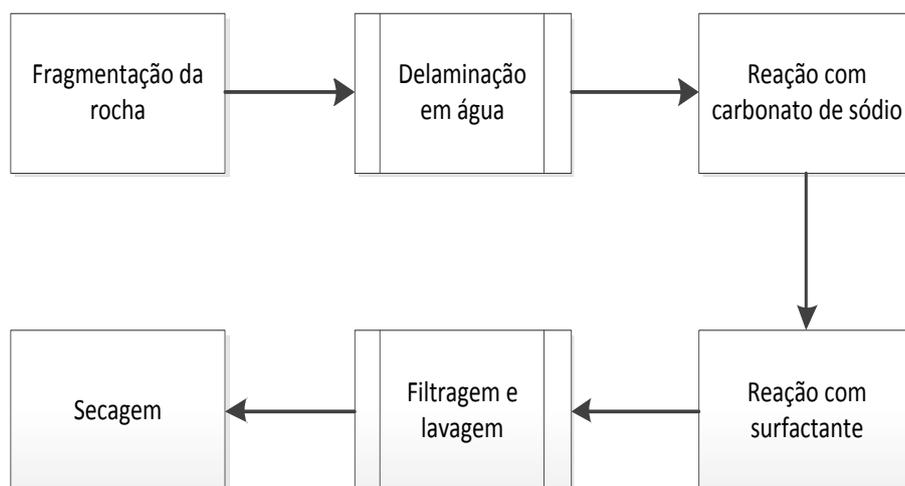


Figura 2 - Etapas para sintetização de nanoestruturas adsorventes de argila.

Uma argila natural tem seus cátions trocáveis substituídos por sódio e água até o limite da CTC, uma molécula com presença de um grupo polar (hidrofílico) e outro apolar (hidrofóbico) tem a porção hidrofílica adsorvida ao espaço interlamelar proporcionando um grupo hidrofóbico livre para ligação com moléculas apolares. A CTC das argilas montmorilonita pode variar entre 80 meq/100g à 150 meq/100g (SANTOS, 1989; BARBOSA et al., 2006).

No processo de ativação ocorre à substituição de íons inorgânicos por íons de alquilamônio (moléculas do surfactante orgânico). A Figura 3 mostra esquematicamente o que ocorre no espaço interlamelar das argilas organofílicas. Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica, cada arranjo confere um espaçamento basal característico. A Figura 4 apresenta os diferentes arranjos.

A argila organofilizada é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente seletivo em substâncias orgânicas como: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, hexana, ciclohexana, fenol entre outros. Esta capacidade de adsorção e retenção de compostos orgânicos favorece o uso desta matriz para remediação ambiental

onde o contaminante é um composto orgânico (SANTOS, 1989; PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008).

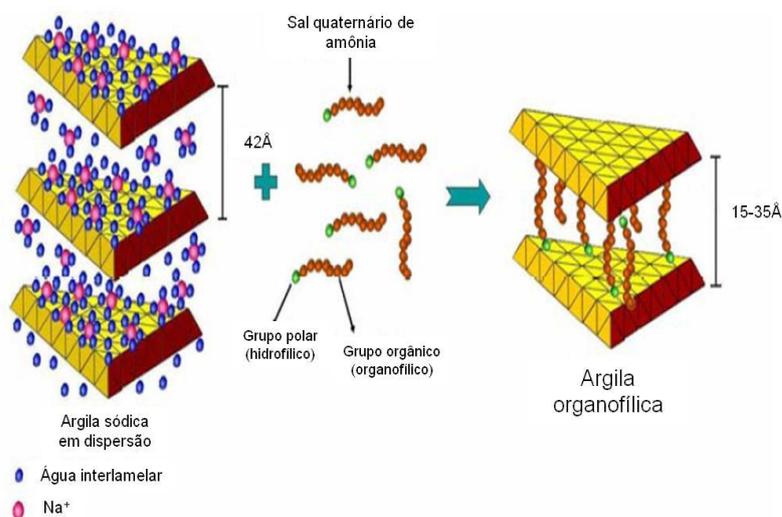


Figura 3 - Esquema de troca de cátions em argila (MARTINS et al., 2007).

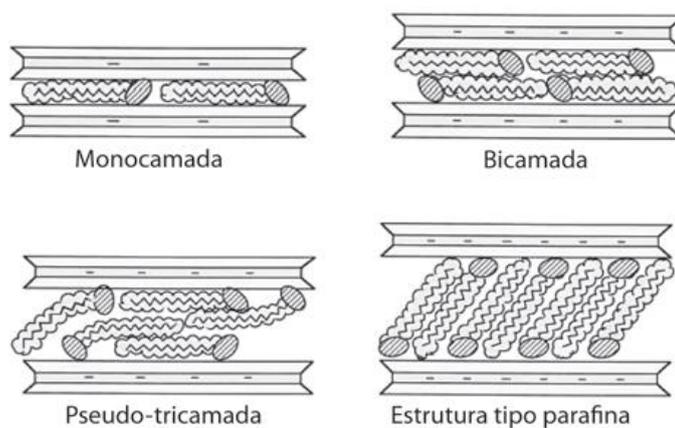


Figura 4 - Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008).

Valores de inchamento inferiores a 2 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5 mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8 mL/g como inchamento “alto” (DÍAZ, 2007; SANTOS, 1989; COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; BARBOSA et al., 2006).

Estudos mostram que a argila organofílica é adequada para adsorção de íons metálicos com elevada cinética de remoção (LEÓN et al., 2002). Estas argilas também possuem capacidade de adsorção de soluções complexas de orgânicos como gasolina e óleo diesel (DÍAZ, 2007; (SILVA et al., 2006; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007), podem ser utilizadas também para melhorar as propriedades mecânicas de compostos poliméricos (NAVEAU et al., 2009).

2.3.2. Argila ativada por ácidos

Uma argila no estado natural apresenta pouco poder adsorvente, porém, quando ativada por tratamento com ácidos fortes, aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas. São geralmente utilizadas como adsorventes em indústrias de óleos vegetais, animais, vinhos, cervejas e como catalisadores em uma série de reações orgânicas (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; DÍAZ e SANTOS, 2001; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

A ativação de argilas com ácidos resulta na dissolução de algumas impurezas, na substituição do cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio (H_3O^+). Promove também a dissolução das folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície ou em suas bordas) de alguns cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; STEUDEL, 2009; DÍAZ e SANTOS, 2001). Podem ocorrer também alterações morfológicas na estrutura dos cristais da montmorilonita. Os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam-se e ficam como em um leque aberto, entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. O diâmetro dos poros aumenta e o seu volume interno fica mais facilmente acessível a líquidos e gases. A ativação ácida pode aumentar a área específica original de uma esmectita de 3 a 5 vezes (60 a 300 m^2/g). O uso de micro ondas pode potencializar ainda mais o aumento da área superficial (KORICHI, ELIAS e MEFTI, 2009; FOLETTO et al., 2001).

2.3.3. Argilas pilarizadas

As argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos micrósporos (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007). Os compostos químicos que funcionam como suportes, ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes (LUNA e SCHUCHARDT, 1999). Os agentes pilarizantes são preparados a partir de soluções contendo polioxocátions que são adsorvidos ao espaço interlamelar das argilas produzindo intercalações fixas após a remoção de água, estes íons são chamados de pilares e podem ter diversas aplicações.

Os polioxocátions mais utilizados como agentes pilarizante são alumínio, zircônio, ferro, cromo e titânio. Essas espécies catiônicas além de serem relativamente estáveis termicamente e hidrotérmicamente, também podem atuar como centros cataliticamente ativos (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; VIEIRA COELHO, 1991; HANNA et al., 2006).

Os polioxocátions de alumínio são preparados pela hidrólise de um sal de alumínio e posteriormente neutralizados com hidróxido de sódio até uma razão $[OH]/[Al]$ entre 1,8 à 2,4 (LUNA e SCHUCHARDT, 1999; HANNA et al., 2006). Soluções preparadas dessa forma contêm basicamente três espécies: alumínio monomérico hidratado, cátion $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (conhecido como íon de Keggin) e alumínio polinuclear. A Figura 5 mostra esquematicamente o processo de pilarização.

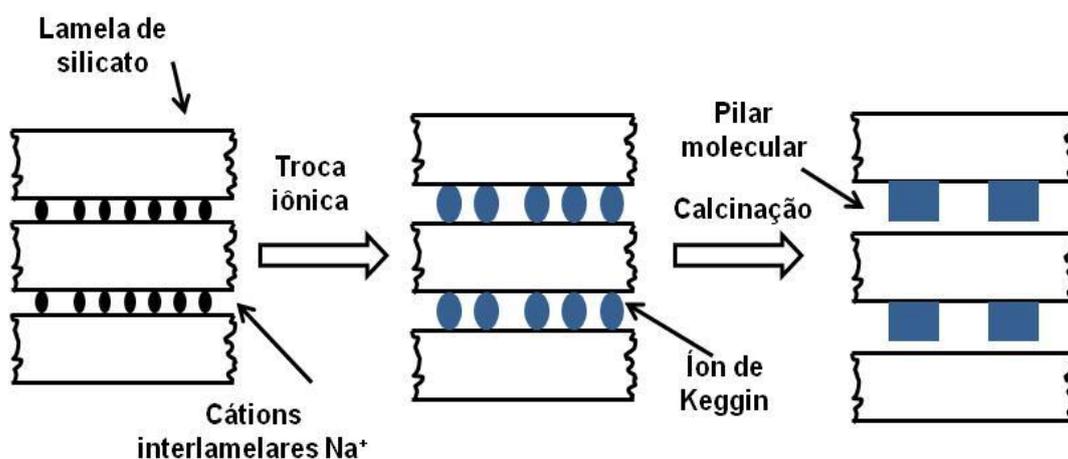


Figura 5 - Esquema de pilarização de argilas (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

Após o processo de intercalação de polioxocátion na argila deve ocorrer a calcinação com temperatura entre 300 e 500°C para eliminar a água presente entre as lamelas produzindo, desta forma, microporosidade com liberação de prótons. Esse processo produz uma argila pilarizada porosa e de caráter ácido com uma área específica que pode variar entre 200 e 500 m²/g e espaçamento basal de aproximadamente 14Å (VIEIRA COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; VIEIRA COELHO, 1991; ABREU, SANTOS e VIEIRA COELHO, 1997).

As principais aplicações para argilas pilarizadas são: a) processos industriais de adsorção; b) catálise heterogênea na indústria petroquímica; c) fabricação de eletrodos; d) fabricação de colunas para cromatografia e; e) adsorção de poluentes como dioxina e cloro fenóis (HANNA et al., 2006). (LUNA e SCHUCHARDT, 1999; ABREU, SANTOS e VIEIRA COELHO, 1997).

2.4. Modelos de adsorção

O uso de sólidos como descorante e de carvão ativado para redução de odores do ar vem sendo utilizado a mais de um século. Entretanto, os princípios que governam tais fenômenos só foram compreendidos no início do século XX (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; FOUST, 1982).

A *adsorção* pode ser entendida como a acumulação da concentração em uma interface, ou seja, há relação direta com a superfície disponível para interação com o adsorbato. Enquanto a *absorção* é o acúmulo de uma substância nos volume de um sólido ou líquido, ou seja, a absorção tem relação direta com o volume ocupado por uma substância em um volume vazio (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; ROUQUEROL e ROUQUEROL, 1999).

A adsorção é provocada por forças que agem entre as partículas do adsorbato e a molécula do adsorvente. Estas forças são basicamente de dois tipos, processos físicos, através da "Força de van der Waals" que é uma força eletrostática entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente e químicos (químisorção), que envolvem a formação de um composto bidimensional (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; ROUQUEROL e ROUQUEROL, 1999; SUZUKI, 1989).

Os adsorventes podem ser confeccionados com área superficial interna que variam de cerca de 100 m²/g para mais de 3000 m²/g. Entretanto, para aplicações práticas, a área superficial interna encontra-se na faixa de 300-1200 m²/g. Os micrósporos fornecem a área superficial para adsorção e os macroporos são responsáveis pela difusão do adsorbato pelo adsorvente (SUZUKI, 1989; THOMAS e CRITTENDEN, 1998; FOUST, 1982). A estrutura de um adsorvente idealizado é mostrada na Figura 6.

O tamanho dos micrósporos determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície de adsorção, de modo que a distribuição de tamanho dos micrósporos é uma propriedade importante para caracterização do adsorvente (GREGG e SING, 1982; ROUQUEROL e ROUQUEROL, 1999).

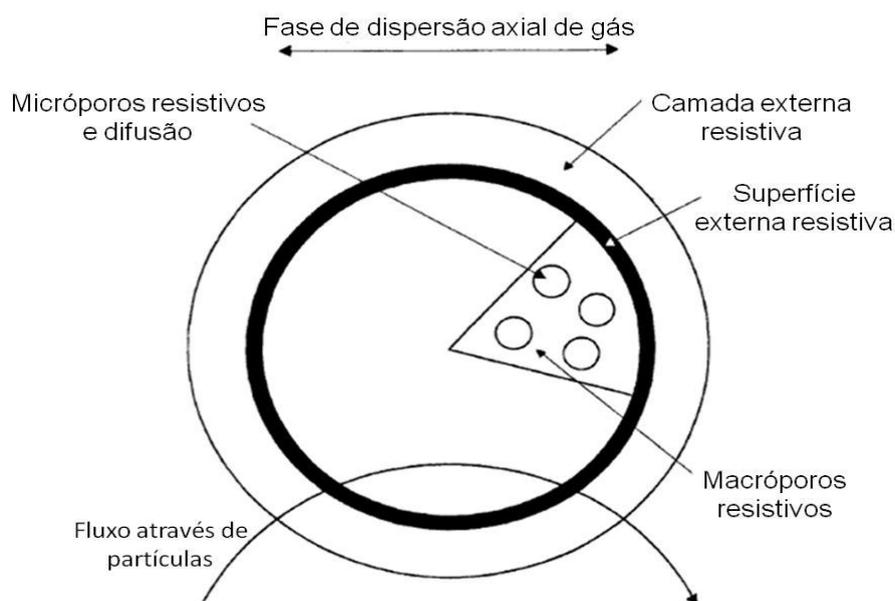


Figura 6 - Aspecto geral de um adsorvente (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Quando uma superfície sólida é colocada em contato com um gás, as moléculas do gás aderem à superfície do sólido, ou seja, são adsorvidas. À medida que a quantidade de molécula recobrendo a superfície do sólido aumenta, haverá menos espaço para novas moléculas serem adsorvidas, reduzindo a taxa de adsorção. Desta forma, as moléculas adsorvidas são empurradas da superfície do sólido, ou seja, ocorre a dessorção das moléculas de gases. Com a introdução de mais gás na superfície do sólido, a taxa de dessorção aumenta à medida que a taxa de adsorção continua a reduzir. Este processo de adsorção e dessorção são dinâmicos, e ocorre até o equilíbrio da pressão parcial do gás (BANSAL e GOYAL, 2005; GREGG e SING, 1982; THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Mantendo a temperatura constante é possível obter uma relação entre a pressão do gás e a quantidade de moléculas de gás que são adsorvidas à superfície de um sólido. Esta relação é conhecida com *Isotermas de Adsorção*. Há uma grande variedade de modelos de isotermas de adsorção, a Figura 7 mostra os cinco principais tipos de isotermas (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; SUZUKI, 1989).

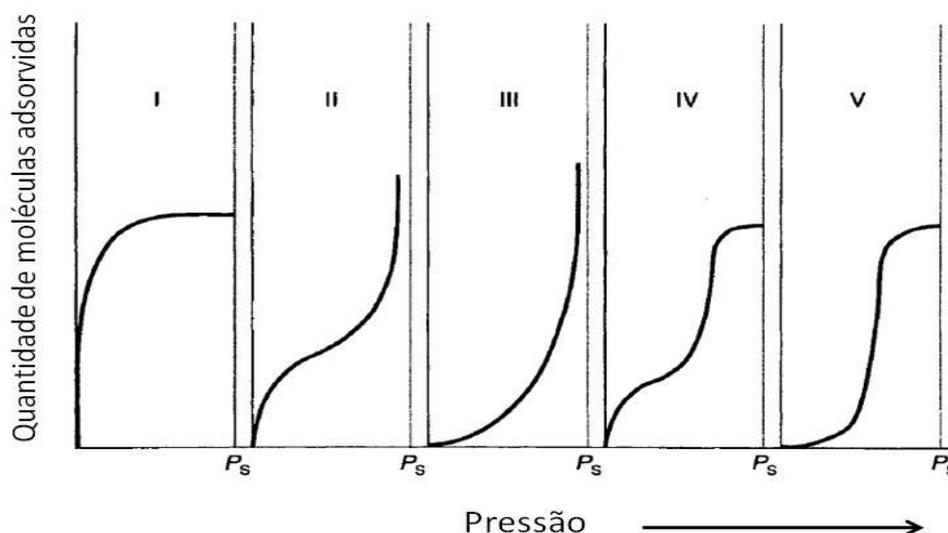


Figura 7 - Modelos de isothermas de adsorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Segundo Figura 7, as Isothermas do tipo I são observadas para adsorção de gases em sólidos microporosos, cujos tamanhos dos poros são semelhantes ao diâmetro molecular do adsorbato; há uma saturação dos poros formando uma monocamada de gases, indicada pela estabilização da curva mesmo com o aumento da pressão. A isoterma do tipo II ocorre em adsorventes que possuem uma ampla distribuição de tamanho de poros e onde a primeira inflexão da curva ocorre devido condensação dos gases nos poros maiores. Nas isothermas do tipo III, ocorre um aumento crescente da capacidade de adsorção com o aumento da pressão. A Isotherma do tipo IV é semelhante ao tipo II, entretanto há uma saturação dos poros. As isothermas do tipo V são semelhantes às isothermas do tipo III para baixa pressão relativa, entretanto há um ponto de inflexão onde ocorre a saturação (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; GREGG e SING, 1982; BANSAL e GOYAL, 2005; BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2004).

Há vários modelos matemáticos para descrever as isothermas de adsorção, as principais são Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Entretanto os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas.

2.4.1. Isoterma de Langmuir

A equação da isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo teórico desenvolvido para descrever o fenômeno da adsorção. Muitas outras equações foram propostas para descrever fenômenos de adsorção com base nas equações de Langmuir. Esta isoterma sofreu modificações que permitem descrever diversos outros fenômenos de adsorção incluindo fenômenos de fisissorção e quimissorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; GREGG e SING, 1982; BANSAL e GOYAL, 2005).

Este modelo tem como premissa:

- A molécula (átomos ou íons) adsorvida é aderida em posições específicas do sólido, ou seja, em sítios ativados para adsorção;
- Cada sítio ativado é capaz de adsorver apenas uma molécula (átomos ou íons);
- O estado energético de cada molécula (átomos ou íons) adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, independente da presença ou ausência de outras moléculas (átomos ou íons) adsorvidas em sítios vizinhos.

Desta forma, o modelo de Langmuir assume que a superfície do sólido sempre será lisa e homogênea, as interações laterais serão desprezadas e haverá um equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção.

As moléculas (átomos ou íons) adsorvidas por uma superfície são proporcionais a pressão parcial do gás (p) e da disponibilidade de sítios ativados, a fração de ocupação do sítio ativado será θ , e a fração de sítios vazios será θ_0 ($\theta + \theta_0 = 1$). Como há equilíbrio entre adsorção e dessorção, pode-se expressar esta relação como (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; GREGG e SING, 1982):

$$K_a p(1 - \theta) = K_d \theta \quad \text{Equação 1}$$

onde K_a e K_d são, respectivamente, as constantes da taxa de adsorção e dessorção. A forma mais usual desta equação é:

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bp}{(1 + bp)} \quad \text{Equação 3}$$

onde $b = K_a/K_d$, q_m é a quantidade de q adsorvida em uma única monocamada, ou seja, a quantidade que se deposita sobre a superfície do adsorvente, como mostrada na Figura 8.

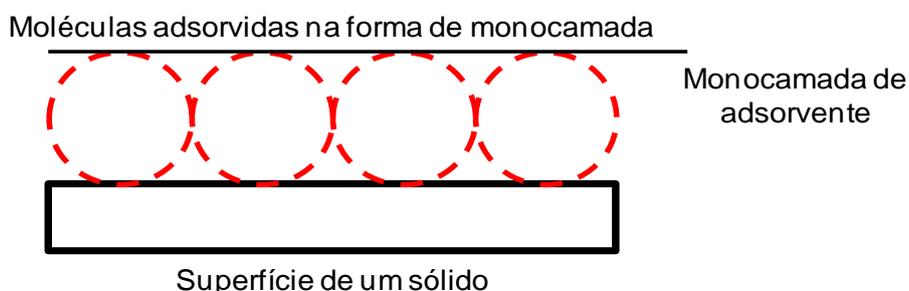


Figura 8 - Esquema de adsorção de moléculas sobre a superfície de um adsorbato formando uma monocamada.

A relação q/q_m pode ser medida e expressa de maneiras diferentes, entretanto é mais conveniente adotar a relação entre o número de moles de um componente adsorvido em função do número de moles que pode ser adsorvido em uma monocamada (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; GREGG e SING, 1982). Aplicação da teoria cinética dos gases pode-se escrever a constante b como:

$$\frac{1}{b} = \frac{u}{\sigma} \sqrt{2\pi mk'T} \exp\left(-\frac{Q}{R_q T}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde u é o fator pré-exponencial do coeficiente da taxa de dessorção, σ é o coeficiente de condensação, m é a massa da molécula de adsorbato, k' é a

constante de Boltzmann, Q o calor de adsorção, T é a temperatura e R_q é a constante universal dos gases (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; GREGG e SING, 1982).

A equação de Langmuir pode ser linearizada, sendo escrita como (THOMAS e CRITTENDEN, 1998):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{q_m}{b} + \frac{1}{bK} \quad \text{Equação 5}$$

onde:

q_e = é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1} adsorvente).

C_e = é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}).

K e (L/mg) e b (mg/kg) são constantes referentes a capacidade máxima de adsorção e a energia de ligação, respectivamente. O parâmetro $K.b$ representa a máxima capacidade tampão de adsorção, ou seja, a capacidade do soluto adsorver um solvente. Para satisfazer as condições da isoterma de Langmuir, os valores provenientes desta equação devem produzir um gráfico linear onde é pautado C_e/q_m em função de q .

2.4.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma forma simplificada da isoterma de Langmuir, esta é aplicável a apenas uma determinada faixa de pressão de vapor (SUZUKI, 1989; BANSAL e GOYAL, 2005).

Inicialmente, a equação foi obtida de maneira empírica e posteriormente derivada por Laidler, mostrada na Equação 6 (BANSAL e GOYAL, 2005; THOMAS e CRITTENDEN, 1998):

$$\ln(\theta) = \frac{R_g T}{Q_0} \ln(p) + \text{constante} \quad \text{Equação 6}$$

Para pequenos valores q , Q_0 é uma constante contido em $\exp(Q/Q_0)$, que Zeldowitch introduziu para explicar a maneira pela qual a energia dos sítios

ativados de adsorção são distribuído. Desta forma, a equação pode ser escrita como:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação 7}$$

onde, K_f e n são as constantes de Freundlich e é válida para $n > 1$. A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando n esta na faixa de 1 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato.

Ao contrário da isoterma de Langmuir, não há um limite de adsorção determinada por uma total cobertura da monocamada ($q_e = 1$). A isoterma de Freundlich é um modelo restrito da isoterma de Langmuir, onde há a cobertura parcial da monocamada ($0 < q_e < 1$) (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; SUZUKI, 1989). A isoterma de Freundlich é aplicada para adsorção dos compostos orgânicos em carvões, um híbrido da teoria de Langmuir/Freundlich é valido para descrever adsorção de gases (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

2.5. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e do sistema experimental. A taxa de adsorção é obtida pela primeira derivada da concentração na fase sólida, como mostrada na Equação 8 (LEVENSPIEL, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = -r \quad \text{Equação 8}$$

onde q_t é a concentração a um tempo t , t é o tempo e r é a velocidade de reação.

Uma análise simples sobre a cinética de adsorção é a equação de pseudo 1ª ordem apresentada na Equação 9 .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 9}$$

Após a integração e aplicação das condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ e $q_t = q_t$, $t = t$, tem-se a Equação 10 (SOUZA, 2009; LEVENSPIEL, 2000).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Equação 10}$$

onde K_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (L.min⁻¹); t e o tempo de adsorção (min); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de orgânicos no equilíbrio ao tempo t .

Através da Equação 9, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e K_1 (SOUZA, 2009; LEVENSPIEL, 2000).

A cinética de pseudo 2ª ordem é pautada na concentração de equilíbrio, a equação de pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da Equação 11 (SOUZA, 2009; LEVENSPIEL, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 11}$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 9, será obtida a Equação 12 que pode ser linearizada obtendo a Equação 13.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad \text{Equação 12}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 13}$$

onde K_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem (g.mg⁻¹.min); q_e é a quantidade de moléculas adsorvidas no equilíbrio (mg.g⁻¹). Esses parâmetros podem ser obtidos através do gráfico (t/q_t) versus t . A fração $K \cdot q_e^2$ é a velocidade de adsorção inicial em mg.g⁻¹.h⁻¹. As curvas da equação cinética de pseudo 2ª ordem serão utilizadas para definir os parâmetros cinéticos neste trabalho.

2.6. Avaliação econômica

A organização da produção precisa, de algum modo, planejar suas atividades produtivas. O planejamento das atividades de produção é bastante complexo e precisa ser realizado a longo prazo, a médio prazo e a curto prazo. O planejamento de longo prazo é de caráter estratégico e visa nortear as ações da empresa para grandes períodos mensurados em anos. O planejamento de curto prazo é de caráter operacional e determina a produção diária da produção para um curto período de tempo. Entretanto, o planejamento de médio prazo promove a interligação entre o planejamento estratégico de longo prazo ao planejamento diário de curto prazo. (PEINADO e GRAEML, 2007; MAXIMIANO, 2000). A estratégia de produção esta relacionada aos processos de fabricação e promove subsídios para avaliação econômica do projeto.

Os processos de fabricação, em geral, são dotados de muitas alternativas de técnicas de processo, variáveis operacionais e materiais disponíveis para manufatura. Entretanto a escolha destas alternativas e relação entre estas variáveis é uma tarefa difícil (SWIFT e BOOKER, 2003; LOVATT e SHERCLIFFU, 1998; FARIAS et al., 2010). Para seleção dos materiais e processos de fabricação, é necessário haver compatibilidade entre os materiais escolhidos, técnicas construtivas, volume de produção, tempo de produção, nível de informação sobre as técnicas, nível de instrução dos colaboradores, quantidade de energia e custos. O custo é um fator decisivo na escolha do processo fabricação e de produto, a Figura 9 mostra a relação das informações para desenvolvimento de um produto (ESAWI e ASHBY, 2003).

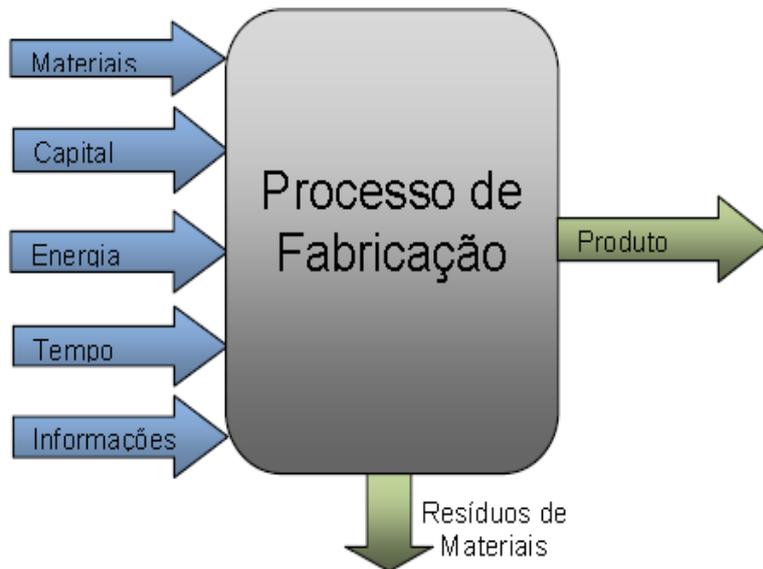


Figura 9 - Relação de informações para desenvolvimento de produtos (ESAWI e ASHBY, 2003).

Na tentativa de reduzir erros e selecionar as melhores relações entre as variáveis dos processos de fabricação. SWIFT e BOOKER, 2003 sugerem a utilização de uma ferramenta de seleção conhecida como ou Mapa de Informações de Processo (PRIMA - Process Information Map) (FARIAS et al., 2010). Cada etapa do processo de fabricação pode conter um PRIMA específico, no qual sete categorias podem ser abordadas (SWIFT e BOOKER, 2003):

- i. **Descrição do processo:** uma explicação sobre os fundamentos do processo, juntamente com um diagrama de processo;
- ii. **Materiais:** uma descrição dos materiais a ser utilizado em cada etapa do processo;
- iii. **Variações do processo:** uma descrição de eventuais variações do processo em cada etapa do processo;
- iv. **Considerações econômicas:** uma lista dos parâmetros de economicidade dos processos;

- v. **As aplicações típicas:** uma lista de processos similares com a riqueza de detalhes considerada importante;
- vi. **Aspectos de design:** para todas as etapas deve haver uma descrição das dimensões e formas desejadas, bem como as variações toleradas;
- vii. **Questões de qualidade:** informações sobre padrão de qualidade desejada, incluindo limites de tolerância.

Por sua vez há limitações para o desenvolvimento de um produto que podem ser agrupadas em três grandes grupos de critérios para tomada de decisão, (LOVATT e SHERCLIFFU, 1998), conforme descrito a seguir:

- i. **Técnico:** determina os requisitos e propriedades que o produto deve possuir.;
- ii. **Econômica:** para obter os requisitos e propriedade dos produtos pela técnica construtiva escolhida, os custos devem atender as expectativas de lucratividade;
- iii. **Indiretos:** os aspectos de decisão nem sempre são objetos, e fatores como política local e global, expectativa macroeconômica, fatores sociológicos e culturais, nível de instrução dos colaboradores e demais fatores intangíveis devem ser levado em consideração.

Visto que o custo é um dos parâmetros decisivo sobre aplicabilidade de um produto, a engenharia econômica torna-se uma disciplina vital para estudos de processo e desenvolvimento de produtos. A engenharia econômica é importante para todos que precisam decidir sobre propostas tecnicamente corretas. Todo o fundamento da engenharia econômica se baseia na matemática financeira, que se preocupa com o valor do dinheiro no tempo. Os critérios de aprovação de um projeto são os seguintes (PAMPLONA e MONTEVECHI, 1999; BRIGHAM e HOUSTON, 1999):

- Critérios financeiros: disponibilidade de recursos;
- Critérios econômicos: rentabilidade do investimento;

- Critérios imponderáveis: fatores não convertidos em dinheiro.

Fluxo de caixa é a representação gráfica do conjunto de entradas (receitas) e saídas (despesas) relativo a um intervalo de tempo (BAILE, 2005; ROSS, WESTERFIELD e JAFFE, 2009; PAMPLONA e MONTEVECHI,1999; KON, 1999; MARTINS, 2003; BRIGHAM e HOUSTON, 1999). Um exemplo de fluxo de caixa pode ser visto na Figura 10.

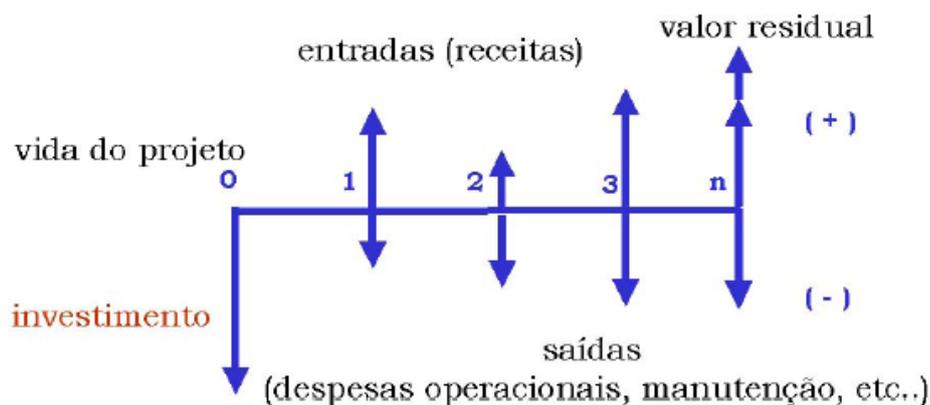


Figura 10 - Fluxo de caixa esquemático (PAMPLONA e MONTEVECHI,1999).

A taxa mínima de atratividade (TMA) é a taxa a partir da qual o investidor considera que está obtendo ganhos financeiros. Uma proposta de investimento, para ser atrativa, deve render, no mínimo, esta taxa de juros. Outro enfoque dado a TMA é a de que deve ser o custo de capital investido na proposta em questão, ou ainda, o custo de capital da empresa mais o risco envolvido em cada alternativa de investimento. Naturalmente, haverá disposição de investir se a expectativa de ganhos, já deduzido o valor do investimento, for superior ao custo de capital. Por custo de capital, entende-se a média ponderada dos custos das diversas fontes de recursos utilizadas no projeto em questão (BAILE, 2005; ROSS, WESTERFIELD e JAFFE, 2009; PAMPLONA e MONTEVECHI, 1999; BRIGHAM e HOUSTON, 1999).

O método do valor presente líquido (VPL) caracteriza-se, essencialmente, pela transferência para o instante presente de todas as variações de caixa esperadas, descontadas à taxa mínima de atratividade. Em outras palavras,

seria o transporte para a data zero de um diagrama de fluxos de caixa, de todos os recebimentos e desembolsos esperados, descontados à taxa de juros considerada. Se o valor presente for positivo, a proposta de investimento é atrativa, e quanto maior o valor positivo, mais atrativa é a proposta (BAILE, 2005; ROSS, WESTERFIELD e JAFFE, 2009; PAMPLONA e MONTEVECHI, 1999; BRIGHAM e HOUSTON, 1999).

A VPL pode ser calculada pela Equação 15 (ROSS, WESTERFIELD e JAFFE, 2009; FERREIRA, 2009):

$$VPL = -Custos + VP$$

$$VPL = -C_0 + \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{C_{fi}}{(1+r)^i} \quad \text{Equação 15}$$

onde, C_{fi} é o fluxo de caixa previsto a um tempo i ; r é a taxa de juros e C_0 é o custo de investimento.

Por definição, a taxa interna de retorno (TIR) de um projeto é a taxa de juros para a qual o valor presente das receitas torna-se igual aos desembolsos, ou seja, a TIR é aquela que torna nulo o VPL. Pode ainda ser entendida como a taxa de remuneração do capital. A TIR deve ser comparada com a TMA para a conclusão a respeito da aceitação ou não do projeto. Uma TIR maior que a TMA indica projeto atrativo. Se a TIR é menor que a TMA, o projeto analisado passa a não ser mais interessante. O cálculo da TIR é feito com base na Equação 16 (ROSS, WESTERFIELD e JAFFE, 2009; PAMPLONA e MONTEVECHI, 1999; FERREIRA, 2009).

$$0 = -C_0 + \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{C_{fi}}{(1+r)^i} \quad \text{Equação 16}$$

O fator primordial de um investimento é o resultado financeiro (Lucro) após o desconto do imposto de renda e do custo do capital. A carga tributária representa um ônus real, cujo efeito é o de reduzir o valor dos fluxos monetários resultantes de um dado investimento. Portanto, torna-se importante

a inclusão do imposto de renda na análise econômica de projetos (MARTINS, 2003; KON, 1999; PAMPLONA e MONTEVECHI, 1999; FERREIRA, 2009).

As argilas são matérias de origem geológica que se prestam como fonte de matéria prima para confecção de nanoestruturas capazes de adsorver complexos orgânicos, para tanto é necessário modificar as propriedades das argilas naturais com processos de organofilização. Esta etapa deve ser analisada quanto aos critérios de economicidade da produção.

As nanoestruturas de argila com capacidade de adsorção de complexos orgânicos têm suas propriedades (delaminação e adsorção de substâncias apolares) conferidas pela substituição de cátions trocáveis do espaço interlamelar por moléculas com função polar e apolar. A fração polar fica aderida à superfície interna do espaço interlamelar e a fração apolar torna-se livre para adsorção de complexos orgânicos. Esta complexa estrutura disponível no espaço interlamelar da argila possui dimensões na ordem de 20Å, ou seja, a modificação da argila ocorre na escala de tamanho nanométrica. A caracterização de estruturas nanométrica se faz por técnicas específicas como difração de raios-x e espectroscopia de infravermelho. A funcionalidade da estrutura nanométrica quanto a sua capacidade de adsorção é verificada por modelos de isotermas de adsorção e cinética de adsorção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Argilas

Para o presente trabalho foram utilizadas argilas provenientes da região de Vitória da Conquista, na Bahia, onde estas estão disponíveis em duas variedades de argila, classificadas à partir das suas propriedades macroscópica: Argila Vermelha (ArVe) e Argila Verde Dura (ArVD). A Figura 11 mostra a frente de lavra e as duas variações das argilas armazenadas para comercialização.

Para o estudo foram coletadas amostras de aproximadamente 500 kg da argila ArVe e 500 kg de ArVD, diretamente da frente de lavra, e transportadas para laboratórios da CETREL S/A. No laboratório foi confeccionada uma amostra de 5kg a partir de alíquotas aleatórios dos 10 sacos de cada uma das argilas. Estas amostras serviram para caracterização e sintetização das argilas organofílicas. Será escolhida apenas uma variedade de argila, a qual é mais adequada a este estudo.

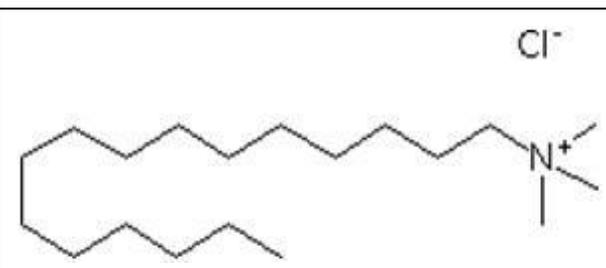


Figura 11 - Frente de lavra de argila e as variáveis de argilas.

3.2. Reagentes

Para estruturar a nanoestrutura adsorvente de argila, foi utilizado um sal quaternário de amônio o cloreto de hexadecil trimetilamônia (GENAMIN CTC 50 da Clariant) onde suas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do sal quaternário de amônio.

Ponto de ebulição	70°C e 90°C
Temperatura de ignição	> 200 °C
Densidade	0,895g/cm ³ (20°C)
Solubilidade em água	20g/L (pH: 6 – 7 a 20°C)
Viscosidade dinâmica	<100 mPa.s (20 °C)
Estrutura	

O cloreto de hexadecil trimetilamônia foi escolhido em virtude da facilidade de aquisição e, estudos anteriores demonstraram que este é capaz de produzir nanoestrutura de argila com boa capacidade de adsorção de complexos orgânicos (DÍAZ, 2007; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007; DÍAZ e SOUZA, 2001).

As soluções de compostos orgânicos para ser utilizada na confecção das isotermas de adsorção e determinação das curvas de cinética de adsorção foram preparadas utilizando compostos da série BETX. Para tanto foram utilizados os solventes apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Características dos solventes utilizados nos experimentos.

Solvente	Pureza	Marca
Benzeno	99,7%	Cronaline
Etilbenzeno	99,0%	Merck
Tolueno	99,5%	Dinâmica
Xileno	99,8%	Fmaia
Água deionizada	100%	

3.2.1. Confeção das soluções

Foram preparadas soluções de compostos orgânicos do tipo BETX em água para confeção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos com reagentes de pureza analítica e água deionizada. A concentração utilizada foi 0,0115; 0,0230; 0,0915; 0,0565 mg.L⁻¹ para benzeno, etilbenzeno, tolueno, xileno respectivamente. Estas concentrações estão pautadas na máxima solubilidade destes reagentes em água e tem respaldos nos trabalhos de SHARMASARKAR; JAYNES e VANCE (2000).

As soluções de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno foram preparados dissolvendo as proporções adequadas de cada reagente em um volume máximo de metanol de 24µL como veículo de solubilização, cada uma das soluções foi mantida em repouso em balões volumétricos de 1L até a realização dos ensaios.

3.3. Métodos

O fluxograma da pesquisa pode ser visualizado na Figura 12, onde é possível observar todo o desenvolvimento da pesquisa. A pesquisa pode ser subdividida nos seguintes tópicos: i) preparação argilas e organofilização da argila; ii) caracterização das argilas; iii) construção das isotermas de adsorção; iv) determinação dos parâmetros cinéticos de adsorção v) determinar parâmetros de economicidade.

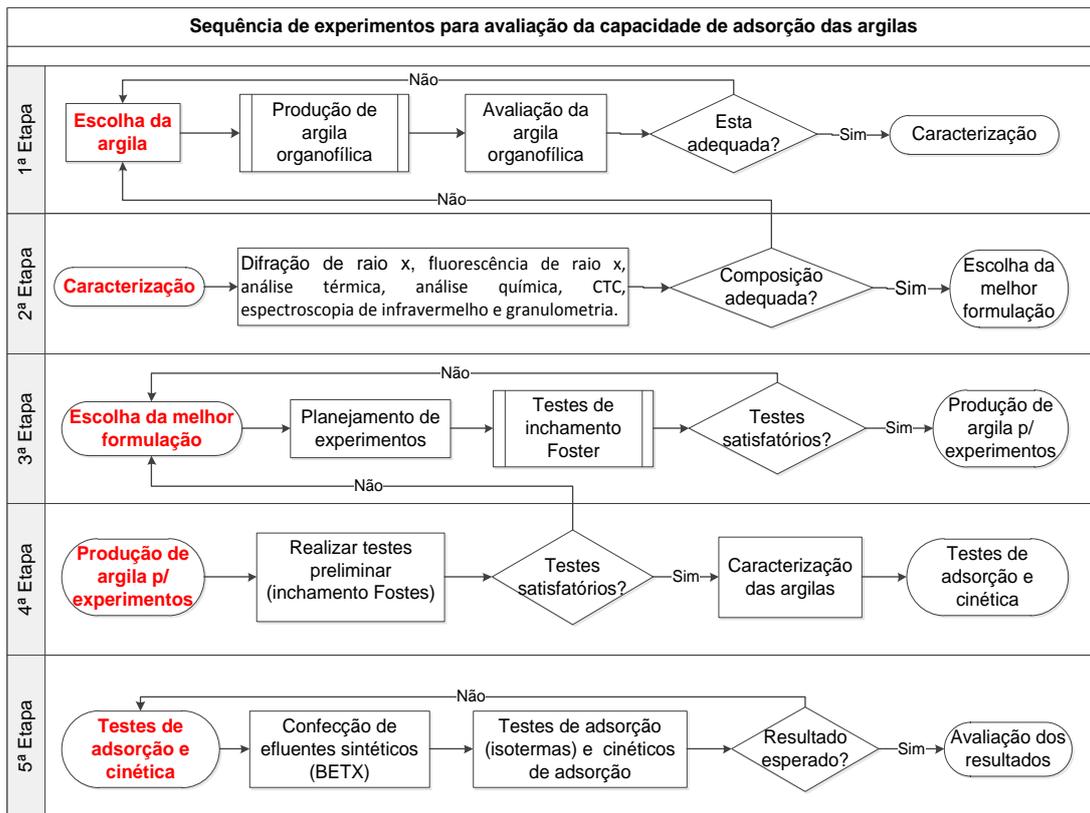


Figura 12 - Fluxograma da pesquisa.

3.3.1. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC é a quantidade de cátions que um mineral argiloso ou argila pode adsorver ou trocar. A CTC resulta do desequilíbrio de suas cargas elétricas, que são resultantes das substituições isomórficas e podem influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas. A capacidade de troca catiônica seguiu a metodologia proposta pela ASTM C837 (ASTM INTERNATIONAL, 2003), que determina a quantidade de azul de metileno adsorvida em uma amostra de argila.

Para realização do ensaio foi selecionado 2g de argila seca e adicionada a 300 mL de água destilada, o pH da suspensão foi ajustado a 2,4 com adição de ácido sulfúrico. Após a correção do pH, foi adicionado 5mL de azul de metileno à suspensão de argila. Gradativamente foi sendo removida gota da solução de argila e depositada sobre um papel de filtro para verificar a formação de um

halo azul em torno da gota, caso não seja observada a formação do halo azul, uma quantidade de 1mL de azul de metileno deve ser adicionada à suspensão de argila e uma nova gota deve ser depositada sobre o papel de filtro, este procedimento deve ser repetido até o aparecimento de um halo azul em torno da gota. A CTC é proporcional ao volume de azul de metileno utilizado.

3.3.2. Desenvolvimento das nanoestruturas de argila

Na primeira etapa de ativação, foi construída uma dispersão aquosa de 10% com 4kg de argila vermelha pulverizada à 150 μm , ou seja, foi adicionado 10% em massa de argila em relação à massa de água. Esta solução foi mantida em agitação a 2000 rpm por 15 min para garantir a dispersão da argila. Em seguida, foi adicionada a solução de carbonato de sódio, mantendo-se a solução em agitação a 2000 rpm por mais 30 min. Esta etapa pode ser chamada de sodificação da argila. Após a sodificação, foi adicionado o cloreto de hexadecil trimetilamônia e a solução mantida por mais 30 min em agitação a 2000 rpm. Este procedimento é chamado de ativação direta. A concentração de reagentes para produzir as nanoestruturas adsorventes de argila foi determinada a partir de dados fornecidos na literatura, sendo: i) 100meq/100g de argila seca de Cloreto de hexadecil trimetilamônia e ii) 80meq/100g de argila seca de uma solução de carbonato de sódio a 20% em massa (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; DÍAZ, PEREIRA e RODRIGUES, 2007; DÍAZ, 2007).

A solução de argila e água foi filtrada a vácuo com constante adição de água para remover o excesso de reagentes. Em seguida, foi seca a 60 °C por 24h (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007; DÍAZ, 2007). A sequência de ativação pode ser observada na Figura 13.

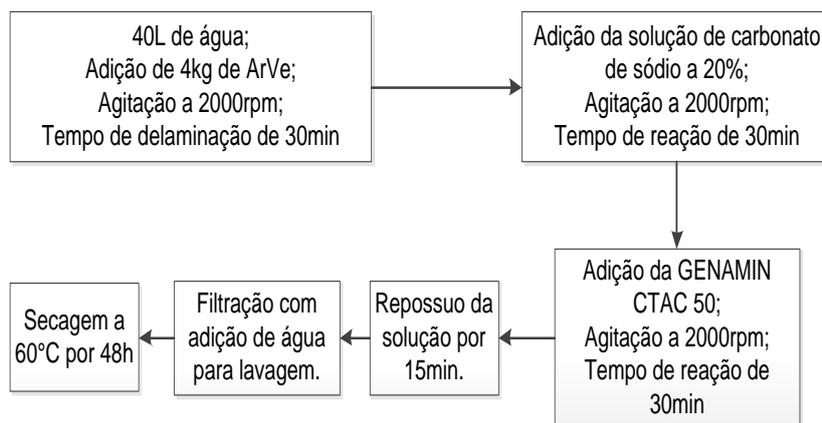


Figura 13 - Sequência para ativação da argila.

3.3.3. Inchamento de Foster

A técnica de inchamento de Foster esta pautada na capacidade da argila adsorver elementos específicos no espaço basal (interlamelar). Para tanto, uma porção conhecida de argila é adicionado ao líquido que se deseja avaliar a capacidade de adsorção e deixada em repouso por 24h. Em seguida, é mensurado o volume da dispersão da argila no líquido em questão. Após o período de 24h em repouso a argila é agitada manualmente sendo novamente mantida em repouso por 24h para nova medida de dispersão após a agitação.

Para realização o ensaio de inchamento Foster, foi adicionado 1g nanoestrutura adsorvente (tamanho inferior a 75 μm) em 30 mL de cada uma dos seguintes solvente a concentração analítica: benzeno, etilbenzeno, tolueno, xileno, 1,2 dicloroetano, clorofórmio e água deionizada. Esta solução foi mantida em repouso por 24h. Cada teste foi replicado três vezes para garantir a representatividade estatística, tendo um total de 21 ensaios.

3.4. Caracterização das soluções

A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC/MS) utilizando técnica de *headspace* permite identificar compostos

orgânicos, e foi executadas em 3 etapas: aquisição, quantificação e edição dos dados.

As amostras na fase líquida são submetidas ao aquecimento, os compostos voláteis que estão em equilíbrio na fase *headspace* são então transferidos para fase vapor. Por meio de uma linha de transferência, a fase vapor é transferida para o cromatógrafo gasoso e injetada automaticamente na coluna cromatográfica. No cromatógrafo os compostos presentes na amostra são separados em uma coluna capilar onde serão obtidos seus tempos de retenção e, posteriormente, enviados em ordem de eluição para um espectrômetro de massas para identificação e/ou quantificação. No espectrômetro de massas cada composto é bombardeado por um feixe de elétrons que provoca sua fragmentação em unidades de diferentes massas características de cada composto. O fragmentograma gerado permite a identificação de cada composto e a intensidade permite quantificar através da comparação com sua respectiva curva de calibração.

Foram realizados ensaios de cromatografia gasosa das soluções de BETX proveniente dos ensaios das isoterma de adsorção e cinética de adsorção. Para tal, as misturas de argila e solução foram separadas por centrifugação em centrífuga Quimics a 1.800rpm por 5min. Foi extraído 5mL da fração líquida de cada das solução e adicionado o recipiente de headspace, em seguida foi diluído em 5mL de água ultrapura e lacrado. Foi utilizado um amostrador Turbomatrix 110. As condições de análise são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de análise em cromatografia com headspace e GC/MS acoplado.

Parâmetros	Condições de análise
Temperatura do forno	40°C/min - 200°C
Gás de arraste hélio 5.0	1,0 mL/min (fluxo constante).
Temperatura da linha de transferência	250 °C
Temperatura do injetor	245 °C
Coluna	VOCOL, 60M, 0,25mm, 1,5mm
Purga do septo	2 mL/min (ajuste automático)
Divisão de fluxo e taxa	5 mL/min – 5:1
Fluxo total	8,5 mL/min

3.5. Caracterização das argilas

3.5.1. Caracterização química

A caracterização química da ArVe e ArVD foram feitas por duas técnicas distintas, a técnica espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) que realizou a varredura de metais e espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX), ambas as técnicas foram feitas nos laboratórios do CITA na CETREL S/A.

A caracterização química por ICP utilizou a técnica de digestão total para preparação da amostra, visando determinar a concentração de metais presentes na amostra. O ICP utilizado é da marca CYRUS^{CCD} simultâneo com nebulizador tipo fluxo cruzado e amostrador automático. Para realizar a digestão total da amostra foi pesada 0,2 gramas da amostra e transferido para o vaso digestor do microondas onde foi adicionado os seguintes reagentes:

- i. 1 ml de mistura sulfonítrica concentrado (6 mL H₂O, 1 mL H₂SO₄, 13 mL HNO₃), esta mistura tem o objetivo de auxiliar na oxidação do enxofre presente na amostra;
- ii. 1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) gota a gota até parar a reação;
- iii. 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃);
- iv. mL de ácido fluorídrico concentrado (HF);
- v. 20 mL de ácido bórico (H₃BO₃), que tem por objetivo inibir a ação do HF na tocha de quartzo do ICP;
- vi. 2 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl).

Após a digestão total da amostra, o recipiente foi removido do micro-ondas e deixado resfriar até a temperatura ambiente, em seguida a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, esta solução é filtrada com papel de filtro Whatman N.º 41, utilizando lavagem com água ultrapura. A solução foi evaporada até pH < 2 e injetado para leitura no ICP.

Espectroscopia de Fluorescência de raios-x é um método não destrutivo usado para análise elementar de materiais. Uma fonte de raios-x é usada para irradiar a amostra e fazer com que os elementos presentes emitam seus raios-x característicos (ou fluorescência). Um sistema de detectores é utilizado para medir a intensidade da fluorescência de raios-x emitida pela amostra. Desta forma é possível determinar a quantidade de cada elemento contido na amostra (BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992).

Foi utilizado um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-x por comprimento de onda da Shimadzu modelo XRF-1800. A técnica para determinação da composição química das argilas *in natura* e organofílica utilizou pastilhas de 10 mm com velocidade de leitura de 20^o/min.

3.5.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) oferece um meio rápido, simples e conveniente da caracterização não destrutiva. A técnica é utilizada para indicar a presença de agrupamentos atômicos específicos dentro de uma estrutura cristalina das argilas e a presença de água. É também um poderoso meio de detecção de carbonato e fornece dados sobre a natureza dos silicatos da estrutura mineralógica (PATNAIK, 2004; BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992).

A ArVe *in natura* e ArVe organofílica foram analisados nos laboratórios do CITA na CETREL S/A em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Bruker modelo Vertex 70, com capacidade de análise em matriz sólida, líquida e gasosa.

Para caracterização da argila foram confeccionada pastilhas com argila e brometo de potássio e suportada no porta-amostra, fazendo a leitura da transmitância com resolução de 4cm⁻¹, tempo de leitura de 2min e intervalo de leitura do espectro entre 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

3.5.3. Análise termogravimétrica

Métodos de análise térmica são amplamente utilizados em estudos mineralógicos. As alterações de peso da amostra vão ocorrer apenas em certas faixas de temperatura, e envolvem decomposição, mudanças no estado de oxidação e perda de voláteis. As faixas de alteração térmica são características para certos minerais sendo os dados fornecidos por esta técnica complementar à identificação mineralógica (PATNAIK, 2004; BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992).

O comportamento térmico foi determinado por técnica termogravimétrica (TG) realizado no laboratório do CITA na CETREL S/A utilizando o equipamento STA 449 F3 Jupiter da NETZSCH, com uma razão de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de nitrogênio (vazão de 30 mL/min) começando o ensaio a 30 °C até 1000 °C, onde foi analisando a variação de massa em função da temperatura.

3.5.4. Difração de raios-x

Difração de raios-x (DRX) é uma técnica usada preferencialmente para identificar fases cristalinas presentes em materiais e para mensurar as propriedades estruturais. As intensidades das medidas de difração de raios-x podem fornecer informações quantitativas precisas sobre a disposição atômica das interfaces (BISH e POST, 1989; BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992).

As características mineralógicas foram determinadas por técnica de DRX foi realizada no laboratório do CITA na CETREL S/A, utilizando um difratômetro Shimadzu 7000 com tubo de raios-x de Cu com varredura de 1° a 180° e velocidade de 2°/min (SANTOS, 1989).

3.6. Construção das isotermas de adsorção

A ArVe organofílica foi adicionada a 45mL de cada uma das soluções de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, nas proporções indicadas na Tabela 5 e

mantidas a 25°C. As soluções foram preparadas segundo a metodologia proposta no tópico 3.2.1 Confecção das soluções.

Para minimizar as perdas por vaporização, os topos dos tubos foram cobertos com papel alumínio antes enroscando nas tampas e a bolha mantida na porção superior dos tubos, como mostrada na Figura 14. Os tubos contendo argila organofílica e as soluções de BETX foram mantidas em repouso por 24 horas (SHARMASARKAR, JAYNES e VANCE, 2000). Após 24h de reação todos os frascos contendo argila foram centrifugados em uma centrífuga da marca Quimis a 1800 rpm por 3min, com o objetivo de separar as fases sólida e líquida. Uma fração 5mL de cada uma das soluções de BETX foi diluída em 5mL de água deionizada, em recipientes apropriados para cromatografia.

As isotermas foram construídas plotando a quantidade adsorvida versus a concentração remanescente em solução. A quantidade sorvida foi calculada a partir da diferença entre a quantidade de composto adicionado e a quantidade na solução de equilíbrio.



Figura 14 - Recipiente utilizado para reação de adsorção.

Tabela 5 – Concentração relativa de ArVe organofílica em função da concentração nominal de BETX.

Massa de argila (g)	Concentração (mg/g de argila)			
	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xileno
0,16	0,0032	0,0065	0,0257	0,0159
0,32	0,0016	0,0032	0,0129	0,0079
0,48	0,0011	0,0022	0,0086	0,0053
0,64	0,0008	0,0016	0,0064	0,0040
0,96	0,0005	0,0011	0,0043	0,0026
1,28	0,0004	0,0008	0,0032	0,0020
1,60	0,0003	0,0006	0,0026	0,0016

3.7. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi determinada a partir da reação de cada uma das soluções de BETX com argila organofílica por períodos de tempo determinado. As soluções foram preparadas segundo a metodologia proposta no tópico 3.2.1 Confeção das soluções, onde foi adicionado a concentração média de argila organofílica 0,64 g em 45 mL de solução.

Foi preparado um frasco de purge com solução de BETX e argila organofílica para diversos tempos de extração (30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 960 min). Após cada um dos intervalos de reação a solução foi centrifugada a 1800 rpm em centrífuga da Quimis por 3 min. Foi coletada uma fração líquida 5mL da solução e diluída a 5 mL de água deionizada para análise dos compostos orgânicos.

A avaliação da velocidade de adsorção foi feita pela análise das curvas de cinética de pseudo 2ª ordem. A variação na concentração de compostos orgânicos foi realizada pela análise da 1ª e 2ª derivada da concentração de orgânicos na fase líquida em função do tempo de adsorção.

3.8. Avaliação econômica do projeto

A avaliação do projeto para montar uma unidade de produção de nanoestrutura de ArVe organofílica foi realizada por:

- i. Método do valor presente líquido (VPL);
- ii. Método da taxa mínima de atratividade (TMA);
- iii. Método da taxa interna de retorno (TIR);
- iv. Período de Pay Back.

Para determinar o VPL e a TIR, foi construído com base no fluxo de caixa utilizando os parâmetros econômicos exibidos na Tabela 6. A taxa mínima de atratividade foi determinada com base na soma da taxa de inflação média e da taxa de juros, visto que é necessário considerar a inflação no custo do capital.

O projeto foi considerado satisfatório se a TIR for superior a TMA, a VPL superior a zero e payback menor que 10 anos. Caso estes parâmetros não sejam atendidos ($TIR < TMA$, $VPL < 0$ e $\text{payback} > 10$ anos) o investimento será desaconselhado. A produção de argila será pautada em uma unidade de produção em processo de batelada, onde toda a produção de ArVe organofílica será utilizada na própria empresa. Os parâmetros de produção e custos dos produtos estão apresentados na Tabela 7. Os valores atribuídos aos reagentes e matéria prima não corresponde ao valor real, visto ser necessário manter dados confidenciais. Para tanto todos os valores reais foram multiplicados por um fator comum.

Tabela 6 - Parâmetros para avaliação do projeto.

Taxa de juros anual ¹	12,01%
Taxa mínima de atratividade	16,01%
Tempo do projeto	10 anos
Inflação real média ²	4,5%
Valor do dólar ³	R\$ 1,7076
Taxas Pis/Cofins/ICMS/IPI	25%
Impostos	34%

1-Caixa Econômica Federal em 18/02/2012 para aquisição de bens de pessoa física (www.bcb.gov.br).

2-Obtidos no relatório de inflação do Banco Central do Brasil em 18/02/2012 (www.bcb.gov.br).

3-Obtidos no relatório de taxa de cambio do Banco Central do Brasil em 18/02/2012 (www.bcb.gov.br).

Tabela 7 - Parâmetros e custos de processo.

Parâmetros de produção		Custos dos produtos	
Produção (kg/batelada)	300	Custo da ArVe	R\$ 0,40/kg
Bateladas dia	3	Custo do carbonato de sódio	R\$0,65/kg
Dia anos	300	Custo do sal de amônia	R\$5,5/kg
Produção anual	270000 kg	Custo da água	R\$0,02/L
Concentração de sólidos no reator	10%	Despesas fixas	R\$ 172.800,00
Massa de carbonato de sódio (kg/batelada)	1,8		
Massa de GENAMIN (kg/batelada)	13,5		
Massa de água (L/batelada)	2500		

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização das argilas

A composição química obtida por ICP das argilas ArVD e ArVe é apresentada na Tabela 8. Pode-se notar que a argila vermelha exibe menor quantidade de íons trocáveis (cálcio, sódio, manganês, níquel, molibdênio e zinco) e maior teor de alumínio, ferro, cromo e titânio em relação a ArVD. A menor concentração de íons trocáveis da argila vermelha em comparação com a argila verde dura sugere maior incidência de intempéries, promovendo a lixiviação destes íons do espaçamento basal da argila e conseqüentemente degradação da fração argila contida nesta fração da rocha.

A maior concentração de alumínio, ferro, cromo e titânio na argila vermelha em relação à argila verde dura indica a presença de minerais mais resistentes ao intemperismo e impurezas de sílica, o que sugere maior degradação da argila vermelha.

Tabela 8 - Composição química das argilas por ICP.

Parâmetros (total)	Concentração (mg/Kg)	
	Ar. Vermelha	Ar. Verde dura
Alumínio	109166	97662
Bário	159	687
Cálcio	199	1798
Cromo	514	467
Cobre	75	41
Ferro	68489	56671
Potássio	334	276
Magnésio	12466	16728
Manganês	23	282
Sódio	46	520
Níquel	100	374
Titânio	966	625
Zinco	61	399
Molibdênio	< 5	11855

A Tabela 9 mostra a composição mineralógica das argilas vermelha e verde dura. A análise da difração de raios-x da ArVe e ArVD, mostra que há minerais mais resistente ao intemperismo na amostra da argila vermelha como quartzo e hematita. Na amostra da argila verde dura há presença de cristobalita e magnetita, que são minerais menos resistente ao intemperismo (SANTOS, 1989), o que sugere que a ArVe sofreu mais intemperismo que a ArVD. É encontrado também pequenas quantidades de caulinita na ArVe. A Figura 15 e Figura 16 mostram os difratograma destas argilas, onde a letra M indica os picos mais característicos da montmorilonita, C os picos mais característicos da caulinita e Q os picos mais característicos do quartzo. Estes picos característicos de maior difração são obtidos a partir da biblioteca da difração de raios-x, o ICDD. As fichas dos catálogos para a montmorilonita, caulinita e sílica são exibidos no apêndice como Figura 43, Figura 44 e Figura 45, respectivamente.

Tabela 9 - Composição mineralógica das argilas.

Composição mineralógica		Ar. Vermelha	Ar. Verde dura
Vermiculita	$Mg_4Si_4O_{10}(OH)_2$	X	X
Montmorilonita	$(Ca)NaO_3(Al,Mg)2Si_4O_{10}(OH)_2$	X	X
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	X	
Quartzo	SiO_2	X	
Hematita	Fe_2O_3	X	
Cristobalita	SiO_2		X
Magnetita	Fe_2O_4		X

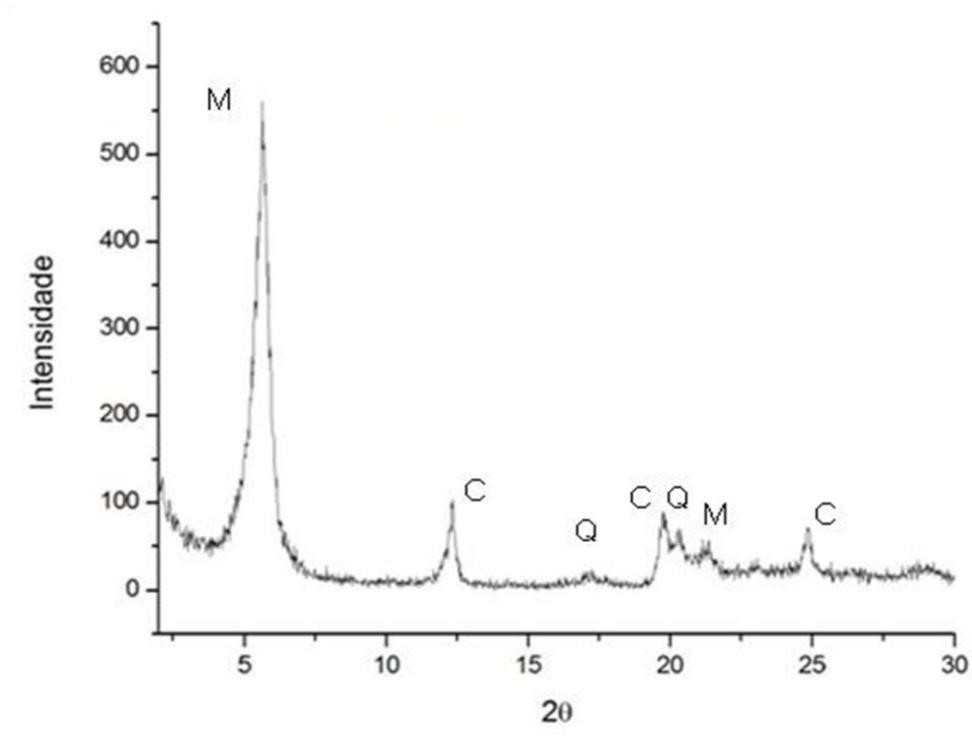


Figura 15 - Difratoograma da argila vermelha.

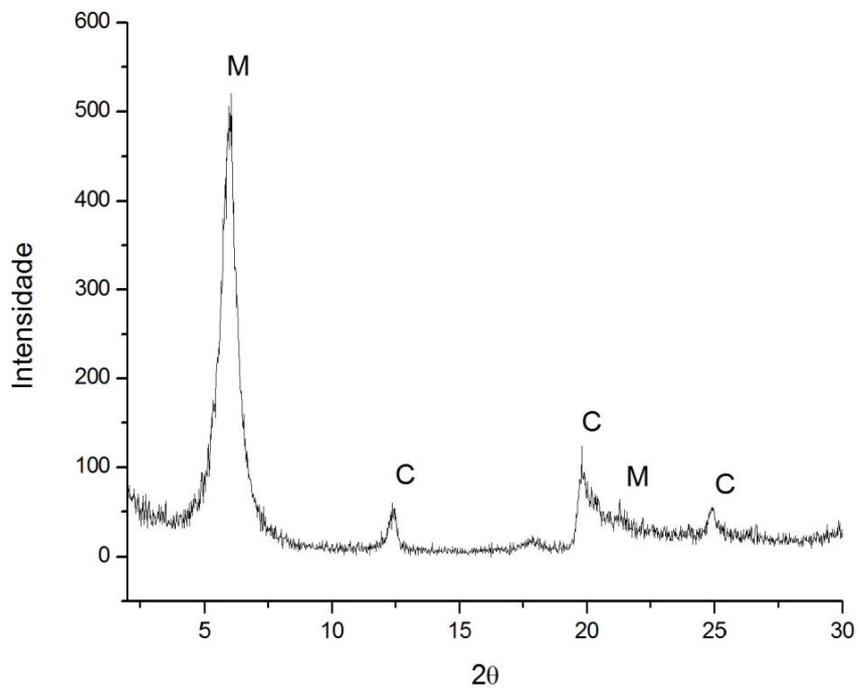


Figura 16 - Difratoograma da argila verde dura.

4.2. Escolha da argila

A escolha da argila para os testes de cinética de adsorção e construção das isotermas de adsorção levou em consideração a composição mineralógica e capacidade de troca catiônica.

A CTC da argila verde dura foi de 72 meq/100g e da argila vermelha foi de 28 meq/100g. Apesar da ArVe exibir a menor CTC, o que a princípio, não teria característica favorável para seu uso, esta foi escolhida para demonstrar que mesmo uma argila com baixa CTC pode ser utilizada como meio adsorvente.

A comparação das argilas vermelha e verde dura por difração de raios x mostrou, no tópico 4.1, que ambas possuem vermiculita e caulinita, entretanto, na argila vermelha é percebido a presença de quartzo e hematita, estas impurezas reduzem o teor relativo de argila da amostra estudada promovendo atenuação na capacidade de adsorção.

Mesmo com características pouco favoráveis, a argila vermelha foi selecionada para os ensaios de cinética de adsorção e construção das isotermas de adsorção, visto que já existem estudos com argilas com elevada CTC, este estudo irá determinar a capacidade de adsorção de complexos orgânicos por nanoestruturas de argila de baixa CTC. Desta forma será possível verificar se é possível desenvolver nanoestruturas adsorventes com argila com pouca qualidade.

4.3. Caracterização da nanoestrutura

4.3.1. Organofilização da argila

A qualidade da organofilização da argila foi testada preliminarmente a partir do teste de inchamento Foster. Os resultados para os testes de inchamento Foster em benzeno PA, tolueno PA, xileno PA, clorofórmio PA, 1,2 dicloroetano PA e água deionizada são apresentados no apêndice na Tabela 23. A Tabela 10 mostra resumidamente os resultados para os testes de inchamento Foster

obtidos com os dados da Tabela 23. A Figura 17 mostra o aspecto das argilas para alguns dos testes de inchamento Foster.

Tabela 10 - Dados de inchamento Foster.

	Benzeno		Tolueno		Xileno	
	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação
Média (mL/g)	10,333	12,333	11,667	13,333	12,000	15,333
Desvio	0,577	0,577	0,577	0,577	1,000	0,577
P-Valor	0,013		0,024		0,007	

	1,2 dicloetano		Clorofórmio		Água deionizada	
	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação
Média (mL/g)	6,000	5,667	17,333	21,000	0	0
Desvio	1,000	0,577	0,577	1,000	0	0
P- Valor	0,643		0,005		**	

Os dados do inchamento Foster demonstra que houve inchamento favorável para benzeno, tolueno, xileno e clorofórmio, visto que o aumento de volume da argila foi acima de 8mL/g. O inchamento Foster para o 1,2 dicloetano é considerado “medido”, que corresponde a inchamento entre 6 e 8 mL/g (SANTOS, 1989; COELHO, SANTOS E SANTOS, 2007; DÍAZ, 2007).

Usando o P-Valor, para testar que a hipótese de haver diferença entre as médias do valor de inchamento “com agitação” e “sem agitação” é verdadeira para 95% de confiabilidade, é percebido que há diferença entre as médias do valor de inchamento Foster para benzeno, tolueno, xileno e clorofórmio. Não é observada diferença entre as médias de inchamento Foster para 1,2 dicloetano. A diferença no valor de inchamento Foster deve-se ao fato da melhor dispersão das argilas com agitação, o que favorece o aumento de áreas superficial disponível para adsorção dos compostos orgânico.

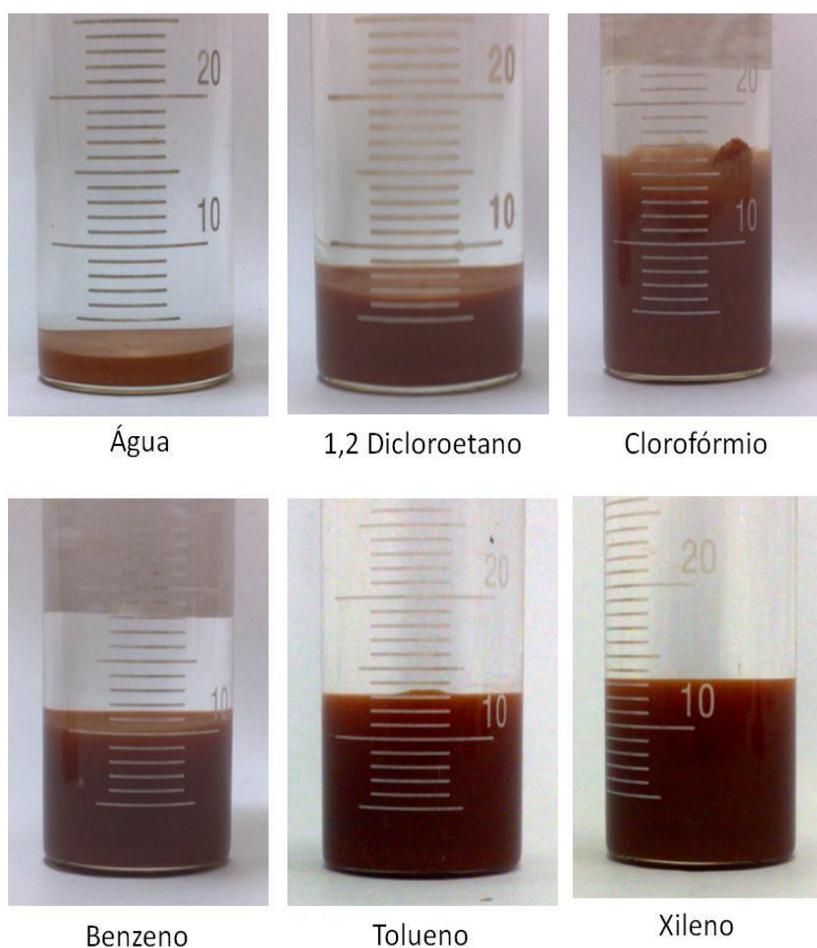


Figura 17 - Resultados do teste de inchamento Foster.

4.3.2. Distribuição de tamanho de partículas

As amostras encontram-se em uma faixa de tamanho bem reduzido, com 80% abaixo de $10\mu\text{m}$ de tamanho e aproximadamente 25% da amostra como dimensão correspondente a fração argila ($<2\mu\text{m}$). A Figura 18 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtidas por sobreamento a laser.

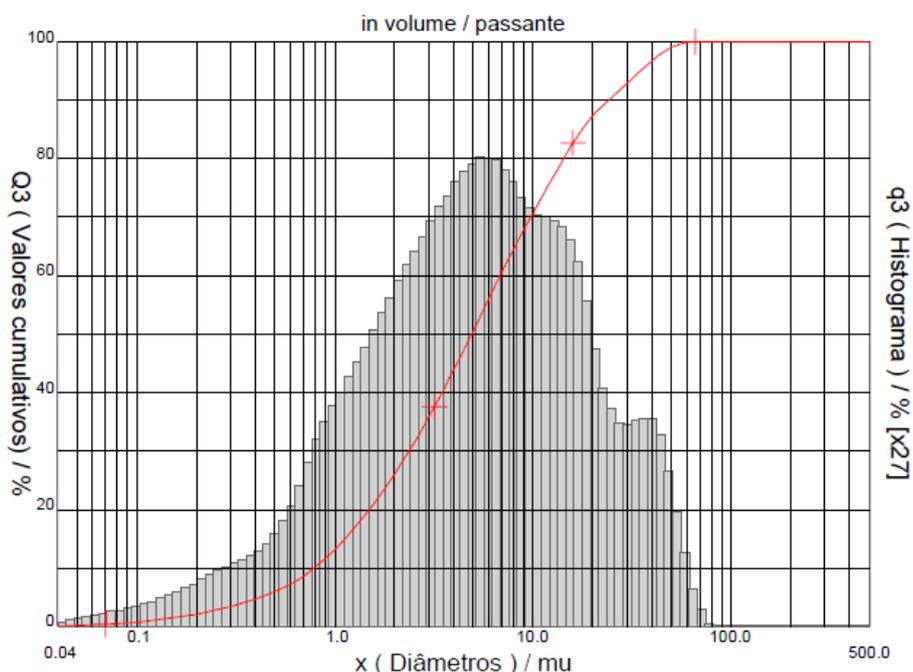


Figura 18 - Distribuição de tamanho das partículas ArVe.

4.3.3. Caracterização química

A técnica de ICP foi utilizada para determinar a concentração das espécies metálicas contidas na amostra. A Tabela 11 mostra os resultados para ArVe *in natura* e ArVe organofílica. Assim pode-se notar que as variações nas concentrações de íons trocáveis e de elementos estruturais da argila como alumínio, ferro, magnésio e oxido de silício.

Houve perda de 87,4% na concentração de alumínio devido à redução das perdas de sílica proveniente do processo de sintetização e processamentos como filtragem e secagem. A concentração de cromo, ferro, potássio, magnésio, manganês e níquel foram reduzidos devido à perda de íons por substituição por sódio e cálcio.

A concentração de cálcio foi alterada em mais 216,6% e de sódio em mais 5050,0% devido ao processo de ativação que promove a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Não houve variação apreciável na concentração de bário e cobre.

Tabela 11 - Caracterização química da ArVe por ICP.

Parâmetros (total)	Ar. in natura (mg/kg)	Ar. organofílica (mg/kg)	Variação (%)
Alumínio	109166	13779	- 87,4%
Bário	159	156	- 1,9%
Cálcio	199	630	216,6%
Cromo	514	394	- 23,3%
Cobre	75	77	2,7%
Ferro	68489	42457	- 38,0%
Potássio	334	288	- 13,8%
Magnésio	12466	9472	- 24,0%
Manganês	23	27	17,4%
Sódio	46	2369	5050,0%
Níquel	100	5	- 95,0%
Titânio	966	1827	89,1%
Zinco	61	1805	2859,0%
Óxido de Silício (SiO ₂)	49%	38%	- 22,4%

A composição química da argila *in natura* e organofílica pela técnica de fluorescência de raios-x são similares para ambas as argilas, mostrando que não houve modificação na estrutura química dos argilominerais, visto que os principais óxidos constituintes das argilas são SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e os principais cátions trocáveis são Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺ (MURRAY, 2007; SANTOS, 1989). A Tabela 12 apresenta estes resultados.

É percebido uma redução na concentração de MgO, CaO, Na₂O, TiO₂ devido a substituição destes cátions presentes no espaçamentos interlamelar por íons de cloreto de hexadecil trimetilamônia. A substituição isomórfica propicia mudanças nas características da argila natural para organofílica.

Tabela 12 - Composição química da ArVe por FRX.

Composto	Concentração (%)	
	<i>in natura</i>	Organofílica
SiO ₂	61,17	62,52
Al ₂ O ₃	25,07	20,37
Fe ₂ O ₃	10,69	10,09
MgO	1,99	2,66
TiO ₂	0,74	0,52
Cr ₂ O ₃	0,15	0,14
CaO	0,14	0,19
NiO	0,02	0,02
SO ₃	-	0,33
ZnO	0,01	0,48
Na ₂ O	-	0,43
K ₂ O	-	0,09
Co ₂ O ₃	-	0,03
CuO	-	0,03

Visto que a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios- x não foi adaptada à identificação de compostos contendo carbono, não foi possível identificar compostos derivados da intercalação de surfactantes orgânicos na argila.

A variação na concentração dos óxidos como SO₃, K₂O, Co₂O₃, CuO ocorre devido a variação na composição da amostra, visto que não é possível obter a mesma composição química para amostragem diferentes.

O aumento na concentração de zinco, observado pela técnica de FRX e ICP, na argila organofilizada deve ser função de alguma contaminação, visto que não foi utilizado nenhum composto com zinco.

4.3.4. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho das argilas *in natura* e organofílica apresentam bandas características de um mineral. A Figura 19 mostra o

espectro de infravermelho do GENAMIM CTAC 50, a Figura 20 mostra a espectroscopia de infravermelho da argila *in natura*, e a Figura 21 mostra a espectroscopia de infravermelho da nanoestrutura adsorvente de argila.

As bandas observadas no GENAMIM são as bandas características do N-H (3307 cm^{-1}), CH₂ (2925 e 2856 cm^{-1}), C=C (1643 cm^{-1}), C-H₃ (1471 cm^{-1}) e C-O (1087 cm^{-1}).

A argila *in natura* foi caracterizada por bandas de estiramentos e deformações angulares do grupo Si-O (1.100 - 1.040 cm^{-1} e 523 - 525 cm^{-1}) e bandas de deformações angulares de O-H (3.633 - 3.628 cm^{-1} e 1.630 cm^{-1}). Nenhuma variação significativa foi observada entre os espectros das formas não modificada e modificadas com relação à banda característica da esmectita que aparece na região de 1.030 cm^{-1} e banda de estiramento Si-O, que ficou entre 1.030 e 1.027 cm^{-1} .

Nos espectros da argila organofílica foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2.921 cm^{-1} e 2.851 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH₃ e CH₂). Também foram observadas bandas nas regiões de 1.469 cm^{-1} que correspondem a deformações angulares do grupo metileno, indicando que os cátions de amônio foram intercalados entre as galerias da argila. Nas regiões de 1.495 e 1.393 cm^{-1} também foram encontradas bandas de absorção que são atribuídas ao íon amônio. Estas observações indicam que está presente na ArVe organofílica o cloreto de hexadecil trimetilamônio intercalado e adsorvido na superfície da argila, não sendo possível determinar se todos os cátions de amônio estão intercalados no espaçamento basal.

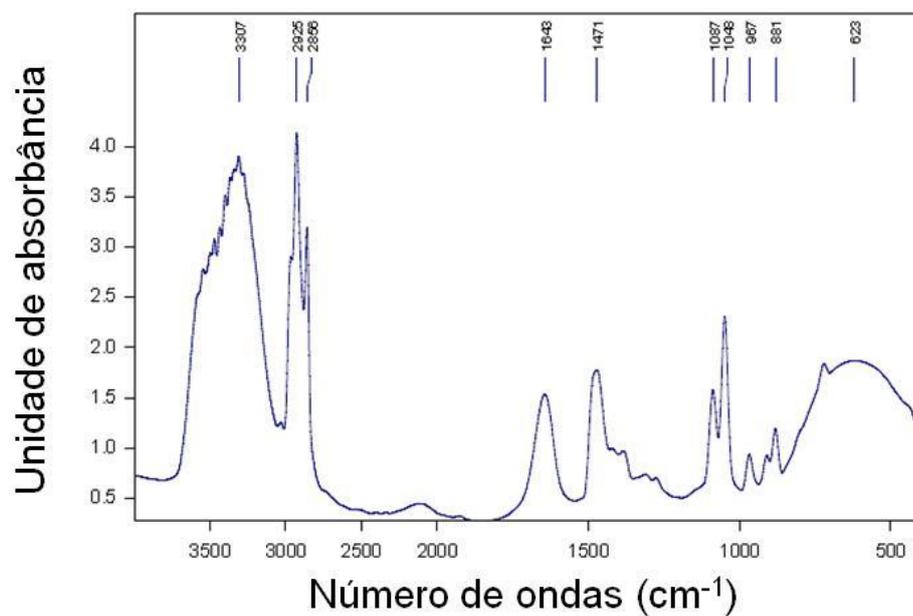


Figura 19 - Espectroscopia de infravermelho do GENAMIM CTAC 50.

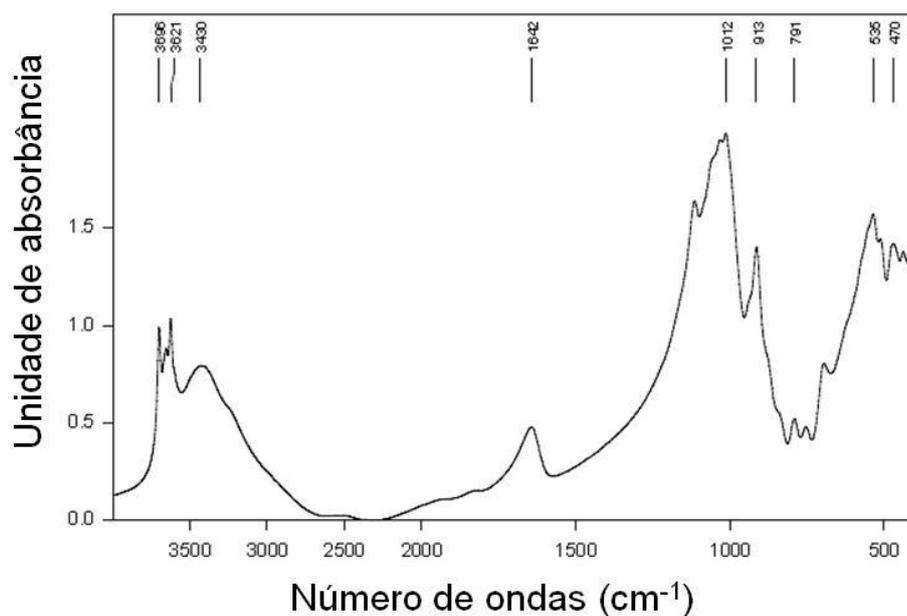


Figura 20 - Espectroscopia de infravermelho da ArVe *in natura*.

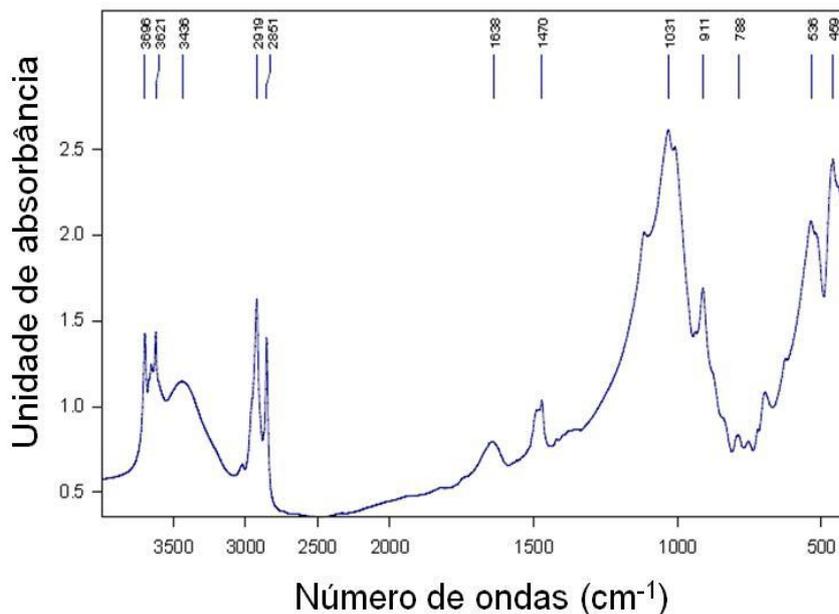


Figura 21 - Espectroscopia de infravermelho da nanoestrutura de ArVe.

4.3.5. Espectroscopia de difração de raios-x

O difratograma da ArVe *in natura*, mostrada na Figura 22, indica a presença do grupo da esmectita devido a presença de minerais como a montmorilonita e vermiculita. No difratograma são observados os picos característicos da argila montmorilonita em 2θ igual a $6,499^\circ$ como o pico de maior intensidade, $19,862^\circ$, $26,689^\circ$, $27,616^\circ$. O espaçamento basal da ArVe *in natura*, calculado a partir da lei de Bragg, utilizando o pico característico da direção cristalográfica $d(001)$ foi de 15 \AA . A Figura 43, Figura 44, Figura 45 (apêndice) mostra as cartas da biblioteca ICDD da difratometria. (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; BARTHELMY, 1997).

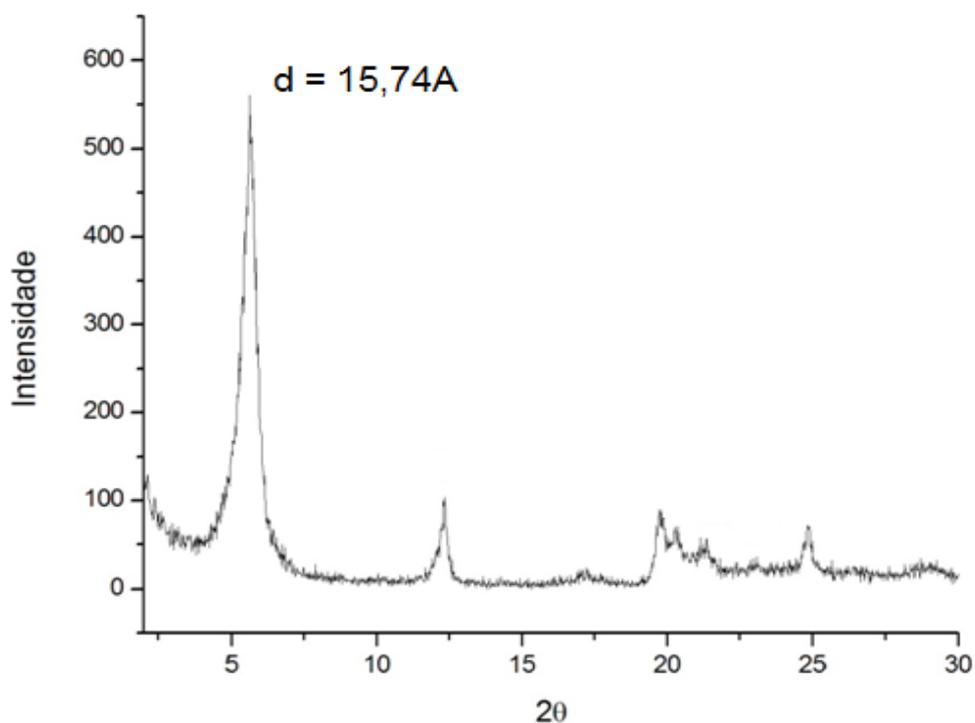


Figura 22 - Difratoograma da ArVe *in natura*.

Na Figura 23 pode-se observar o difratograma da mesma argila após a sintetização. Neste caso, o espaçamento basal da ArVe organofílica passou para 20 Å, este aumento é explicado pela introdução de surfactantes orgânicos, como já visto pelo FT-IR e os dados de inchamento Foster, de maneira ordenada a forma estruturas tipo pseudo tri-camadas (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008). Este resultado caracteriza uma modificação na argila em escala nanométrica, sendo uma característica fundamental para identificação de uma nanoestrutura adsorvente de complexos orgânicos.

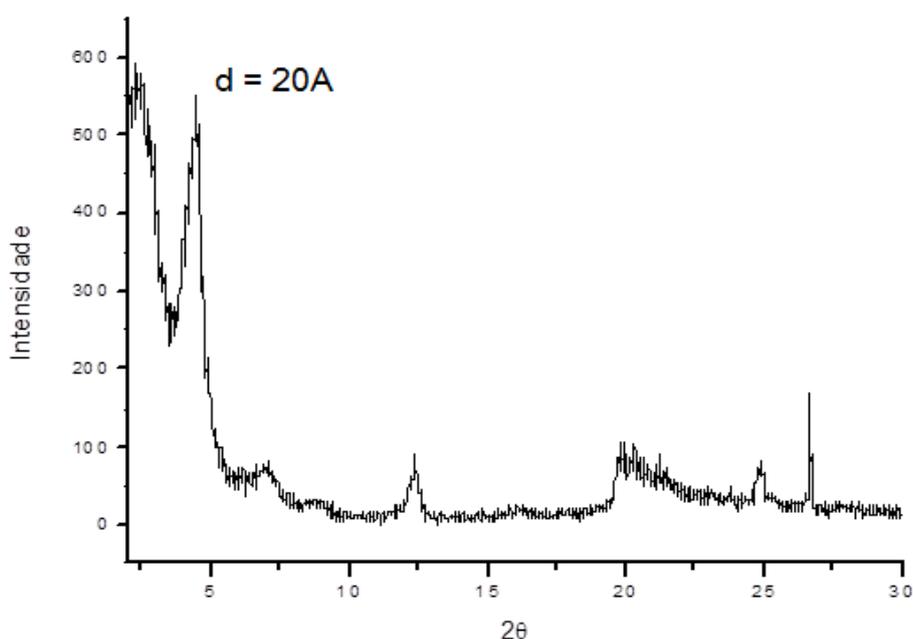


Figura 23 - Difratograma da nanoestrutura adsorvente de ArVe.

4.3.6. Análise termogravimétrica

Para análise termogravimétrica da argila *in natura* e organofílica foi analisada a variação de massa em função da temperatura e a curva da primeira derivada da variação de massa em função da temperatura bem como a relação entre as perdas de massa entre a argila organofílica e *in natura*.

A Figura 24 apresenta a análise termogravimétrica da ArVe *in natura*, onde pode ser observado um pico endotérmico a 89,9 °C, corresponde a perda de 4,23 % de água, presente na superfície e interstício da argila. Este valor está deslocado devido ao processo de secagem que reduziu a interação com a água e permitiu perda de água a temperatura mais baixa (SANTOS, 1989; PATNAIK, 2004).

O segundo pico endotérmico a 487,5 °C corresponde a reação de desidroxilação, que promoveu a perda de 7,13 % da massa, produzindo uma massa amorfa contendo óxidos de sílica, alumínio e cátions. O pico exotérmico a 941,91 °C corresponde a formação da estrutura amorfa em estrutura de espinélio cristalina (SANTOS, 1989; PATNAIK, 2004).

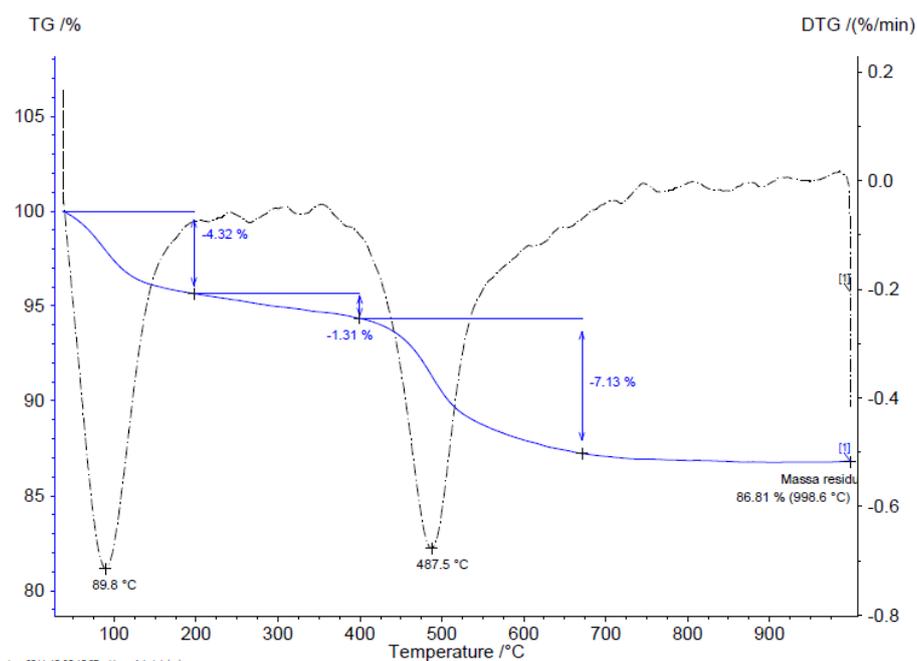


Figura 24 - Análise térmica da argila *in natura*.

Para análise térmica da argila organofílica mostrada na Figura 25 é observado um pico endotérmico a 61,6 °C correspondente à perda de 1,23 % de água presente na superfície. Este valor deslocado é devido a redução da interação entre a água e a argila em virtude da característica hidrofóbicas da argila organofílica que facilita a perda de água. É observado um pico endotérmico à 240,1°C o qual corresponde a degradação do cloreto de hexadecil trimetilamônia, este pico corresponde a perda de 16,74% de massa da amostra. Um pico exotérmico à 293,0°C também corresponde a perda de massa do cloreto de hexadecil trimetilamônia e representa 3,5% da massa da amostra. A decomposição do sal quaternário de amônio deve ocorrer entre 178°C e 384,5 °C (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008), portanto é possível determinar que a massa de cloreto de hexadecil trimetilamônia perdida da amostra é de 20,24%. O pico endotérmico a 477,6°C corresponde a reação de desidroxilação, o pico exotérmico a 998,5°C corresponde a formação da estrutura amorfa em estrutura de espinélio cristalina (SANTOS, 1989).

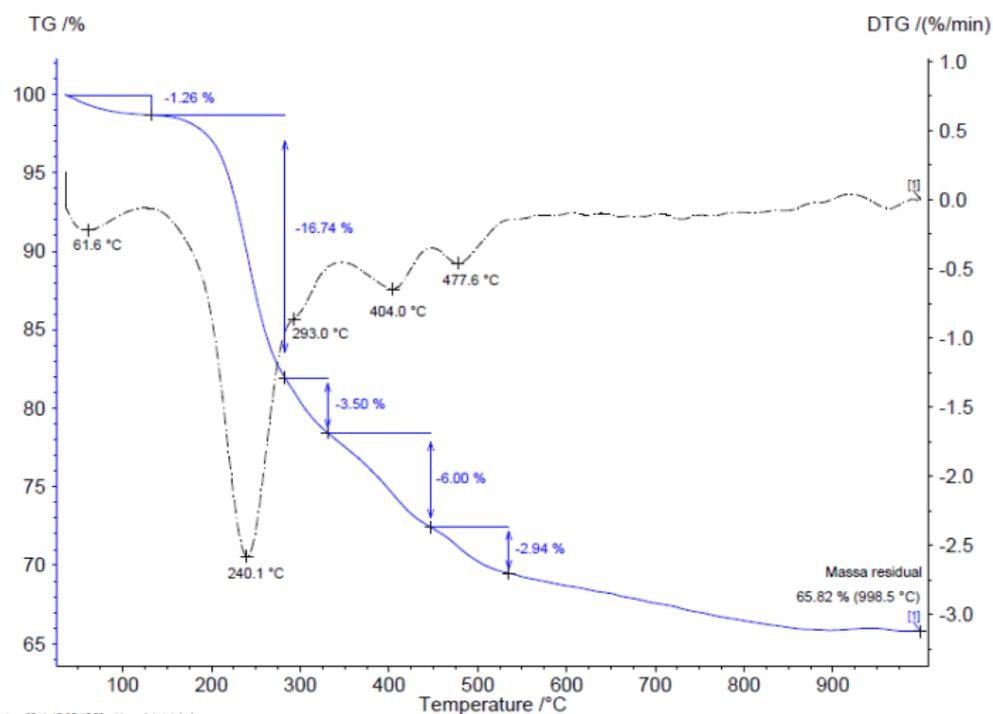


Figura 25 - Análise térmica da nanoestrutura adsorvente de argila ArVe.

A massa residual da ArVe *in natura* é de 86,81% e a massa residual da ArVe organofílica é de 65,81%. Ao comparar os resultados da análise termogravimétrica da ArVe *in natura* e ArVe organofílica é possível perceber que a variação de 20,99% a mais na massa residual da ArVe *in natura*, correspondente a perda de massa do cloreto de hexadecil trimetilamônia. Este resultado é aderente à avaliação referente a perda massa de cloreto de hexadecil trimetilamônia da ArVe organofílica realizada através da variação de massa obtida apenas com a curva de decomposição térmica da ArVe organofílica, que representou 20,24% de variação de massa na faixa de temperatura atribuída a decomposição do cloreto de hexadecil trimetilamônia.

4.4. Isotermas de adsorção

A Figura 26 mostra as curvas de adsorção para cada uma das soluções estudadas de BETX. A análise da adsorção de BETX por ArVe organofílica mostrou que a concentração dos compostos de BETX em solução é reduzida

em função do aumento da concentração de argila, para um período de 24h de reação.

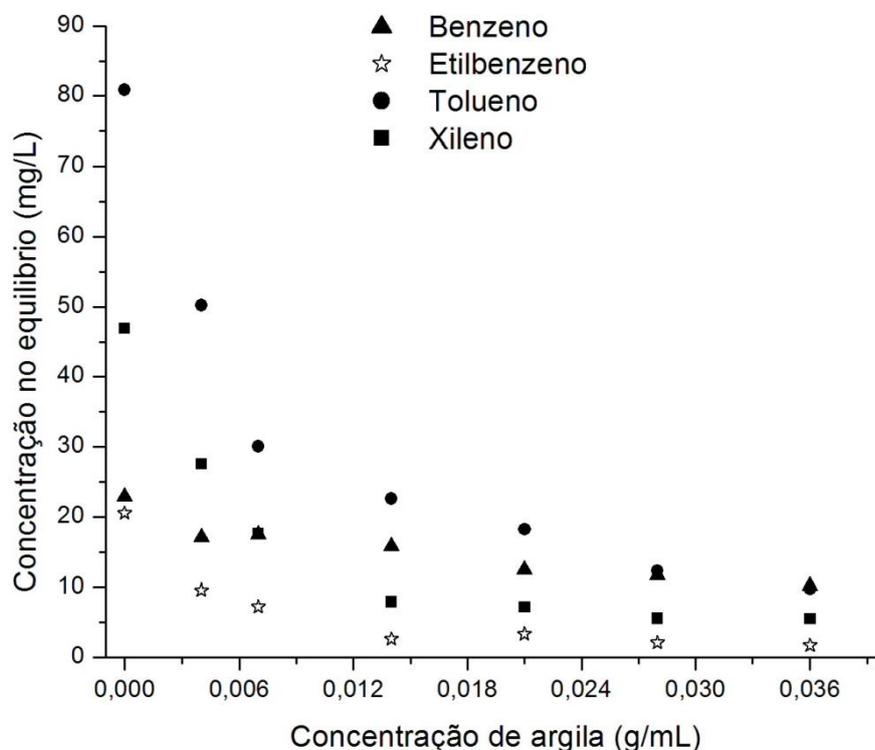


Figura 26 - Concentração de solvente no equilíbrio em função da concentração de argila.

Apesar do aumento na concentração relativa de argila na solução acentuar a redução na concentração de BETX, houve um limite de saturação da argila por complexos orgânicos devido ao preenchimento do espaço interlamelar das argilas por moléculas orgânicas, ou seja, as camadas com sítios ativos para adsorção de complexos orgânicos foram preenchidas até não mais haver espaço para adsorção no espaço interlamelar da argila. Uma equação de estabilidade da concentração de argila que promove a máxima adsorção de complexos orgânicos é exibida na Equação 18.

$$C_{Equilibrio} = aC_{Argila}^b \quad \text{Equação 18}$$

Para obter a concentração de argila que promove a máxima remoção de complexos orgânicos foi obtida a equação da curva de saturação para solução

de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, segundo o modelo da Equação 18. A partir dos modelos da Equação 18, os quais têm seus parâmetros apresentados na Tabela 13, foi feita interpolação até obter a concentração de argila que torna a solução sem os compostos BETX para 24h de reação. A concentração de ArVe organofílica (nanoestrutura ativada) que promove a completa remoção de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno de cada uma das soluções são 0,1987; 0,0819; 0,0881; 0,0783 g/mL, respectivamente.

Tabela 13 – Parâmetros para equação de saturação.

Soluções	Concentração limite (g/mL)	Equações	R
Benzeno	0,1987	$C_{Equilibrio} = 5,473C_{Argila}^{-0,219}$	0,82197
Etilbenzeno	0,0819	$C_{Equilibrio} = 0,138C_{Argila}^{-0,772}$	0,95298
Tolueno	0,0881	$C_{Equilibrio} = 1,135C_{Argila}^{-0,681}$	0,97882
Xileno	0,0783	$C_{Equilibrio} = 0,269C_{Argila}^{-0,837}$	0,98825

Para determinar a capacidade exata de adsorção de BETX por argilas organofílicas é mais adequado utilizar os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Para as soluções de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno os parâmetros para equação de Langmuir e Freundlich são mostrados na Tabela 14 e Tabela 15. A Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30 exibem as curvas de adsorção para o benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

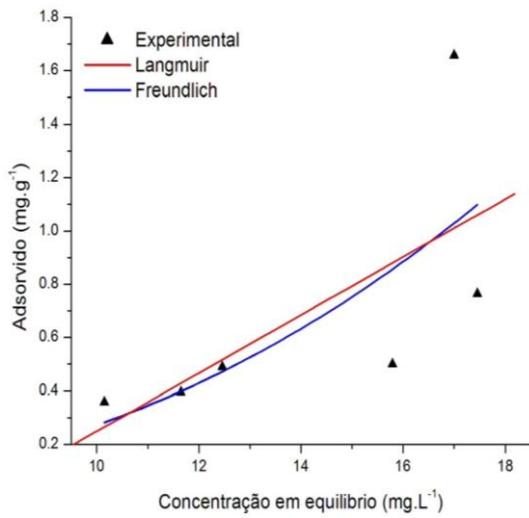


Figura 27 - Curva de adsorção para o benzeno.

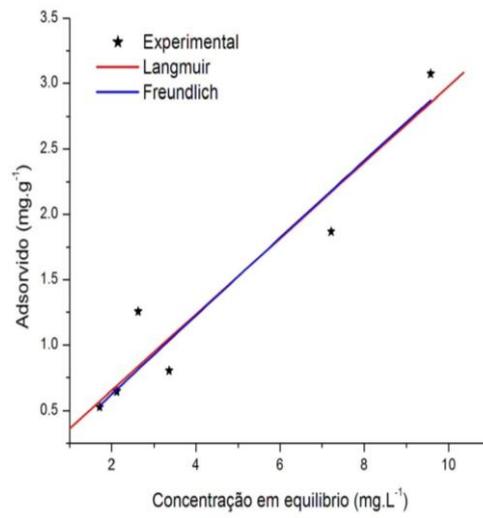


Figura 28 - Curva de adsorção para o etilbenzeno.

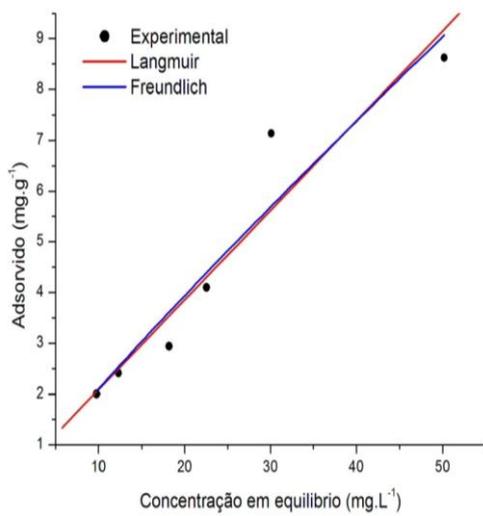


Figura 29 - Curva de adsorção para o tolueno.

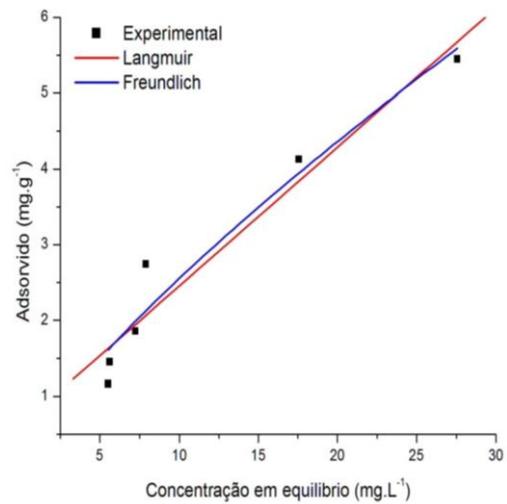


Figura 30 - Curva de adsorção para o xileno.

Tabela 14 - Parâmetros das equações de Langmuir.

	Langmuir	
	Equação	R²
Benzeno	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{0,838}{b} + \frac{1}{0,109}$	0,67568
Etilbenzeno	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{0,074}{b} + \frac{1}{0,290}$	0,95869
Tolueno	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{0,319}{b} + \frac{1}{0,177}$	0,95898
Xileno	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{0,618}{b} + \frac{1}{0,183}$	0,96938

Tabela 15 - Parâmetros das equações de Freundlich.

	Freundlich	
	Equação	R²
Benzeno	$q_e = 0,00085C_e^{1/0,399}$	0,47354
Etilbenzeno	$q_e = 0,318C_e^{1/1,025}$	0,91736
Tolueno	$q_e = 0,260C_e^{1/1,103}$	0,92392
Xileno	$q_e = 0,431C_e^{1/1,294}$	0,95181

A maior eficiência de adsorção ocorreu para o tolueno e xileno. Estes dados estão aderentes aos dados de inchamento Foster, apresentados no tópico 4.4, que demonstra que a média de delaminação para o xileno foi de 15,333mL/g e para o tolueno foi 13,333mL/g, teoricamente a delaminação de argilas organofílica pode apresentar delaminação de até 44mL/g.

A Tabela 16 mostra a relação entre a velocidade inicial de adsorção, máxima concentração de argila para remoção de 100% dos contaminantes e as propriedades dos solventes.

Tabela 16 - Relação entre as características cinéticas e isotermas e as propriedades dos solventes.

	Veloc. de adsorção (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Conc. Max. de ArVe (g/L)	Solubilidade (mL/L)	Massa molar (g)	Tempo de adsorção (min)
Tolueno	3,0	0,09	515	92,1	248
Xileno	3,3	0,08	175	106,1	195
Etilbenzeno	7,8	0,08	152	106,1	176
<i>Benzeno</i>	<i>0,5</i>	<i>0,20</i>	<i>1780</i>	<i>78,1</i>	<i>188</i>

Pode ser percebido que a máxima velocidade de adsorção é mais acentual para complexos orgânicos de baixa solubilidade em água e maior peso molecular, com exceção do benzeno. Quando a solubilidade for baixa, haverá uma fraca interação química entre as moléculas de água e as moléculas orgânicas, desta forma, o deslocamento das moléculas orgânicas da água para o espaço interlamelar das nanoestruturas adsorventes será facilitado. Portanto, a solubilidade dos complexos orgânicos influencia diretamente na velocidade inicial de adsorção. Conseqüentemente, será necessária uma menor concentração de nanoestruturas de argila para promover a completa adsorção dos complexos orgânicos dissolvidos, visto que há menos moléculas disponíveis para preencher os sítios ativados do espaço interlamelar das nanoestruturas. A solução com benzeno teve baixa correção entre os dados experimentais e teóricos.

Os estudos de SHARMASARKAR; JAYNES e VANCE (1999) e TAVARES (2007) reforçam os dados obtidos neste trabalho, visto que há aderência entre os resultados para máxima quantidade adsorvida obtida pela equação de Langmuir, mostrada na Tabela 17 e da constante de Freundlich mostradas na Tabela 18.

Os estudos de SHARMASARKAR; JAYNES e VANCE (1999) foram feitos com argila montmorilonita proveniente de Columbia nos EUA com altos teores de esmectita e organofilizada com três cátions orgânicos distintos o trimetilfenilamônio (TMPA), trimetilamônio (ADAM) e hexadecitrimetilamônio (HDTMA). Foi realizado estudo de adsorção e ajuste dos dados experimentais às curvas teóricas de Langmuir e Freundlich com compostos orgânicos isolados do tipo BETX. Os estudos de TAVARES (2007) foram realizados com carvão ativado granulado (Carbono 119) para adsorver compostos orgânicos isolados do tipo BETX. Os dados experimentais da isoterma de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 17 - Relação entre as constantes de Langmuir.

b.K (L/g)					
	ArVe organofílica	TMPA¹	ADAM¹	HDTMA¹	carvão ativado²
Benzeno	0,109	0,615	0,242	-	0,036
Etilbenzeno	0,291	0,696	0,546	0,129	0,137
Tolueno	0,177	1,040	0,331	-	0,117
Xileno	0,184	-	-	-	-
o-xileno	-	0,314	0,282	0,117	0,152
m-xileno	-	0,843	0,621	0,141	-
p-xileno	-	0,958	0,503	0,143	-

1 - SHANKAR SHARMASARKAR, WILLIAM F. JAYNES e GEORGE F. VANCE, 1999.

2 - Jucelio Kilinski Tavares, 2007

Tabela 18 – Relação entre as constantes de Freundlich.

K(L/g)					
	ArVe organofílica	TMPA¹	ADAM¹	HDTMA¹	carvão ativado²
Benzeno	0,00085	0,086	0,038	0,037	0,1137
Etilbenzeno	0,31758	0,172	0,089	0,135	0,2163
Tolueno	0,26058	0,122	0,058	0,574	0,2675
Xileno	0,43141	-	-	-	-
o-xileno	-	0,075	0,064	0,469	0,262
m-xileno	-	0,163	0,113	0,535	-
p-xileno	-	0,173	0,075	0,516	-

1 - SHANKAR SHARMASARKAR, WILLIAM F. JAYNES e GEORGE F. VANCE, 1999.

2 - Jucelio Kilinski Tavares, 2007.

4.5. Cinética de adsorção

A partir da análise das curvas da primeira derivada da taxa de adsorção, mostradas nas Figura 31, Figura 32 e Figura 33, respectivamente, para benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, foi possível determinar o tempo limite de saturação igualando à taxa da concentração de BETX a zero. A Tabela 19 mostra os valores para o tempo de saturação das nanoestruturas de argila.

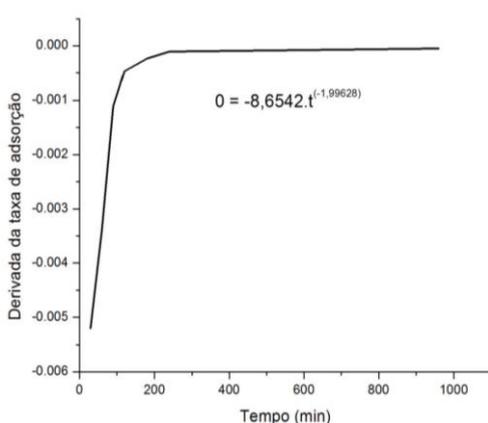


Figura 31 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o benzeno.

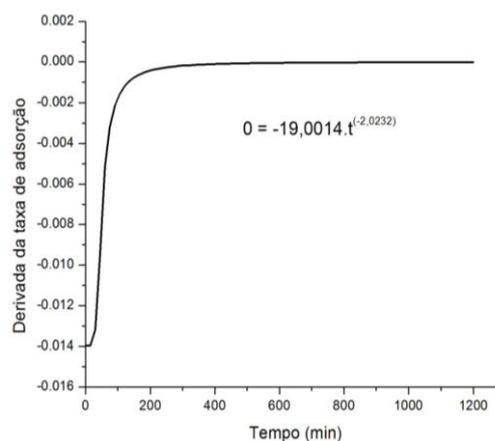


Figura 32 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o etilbenzeno.

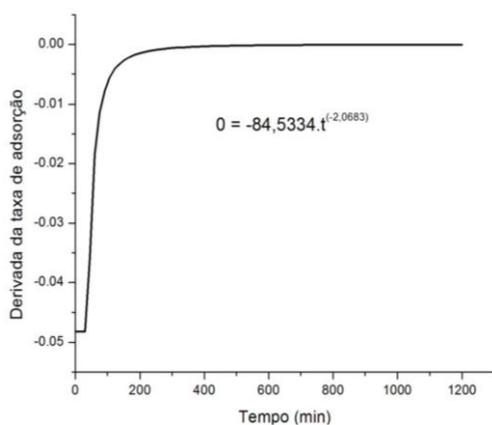


Figura 33 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o tolueno.

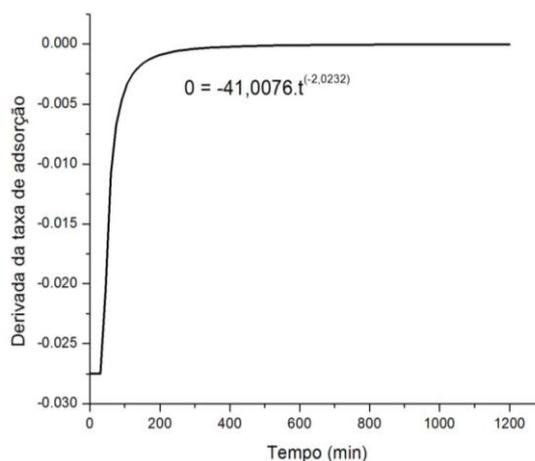


Figura 34 - Primeira derivada da taxa da adsorção para o xileno.

Tabela 19 - Tempo necessário para saturação da nanoestrutura de argila.

Compostos orgânicos	Tempo (min)
Benzeno	188
Etilbenzeno	176
Tolueno	248
Xileno	195

As Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38, mostram as curvas de regressão que descreve a variação da concentração em função do tempo das soluções de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, respectivamente. A Tabela 20 mostra os parâmetros da Equação 19 de taxa de adsorção das nanoestruturas de argila por cada solução de BETX.

$$\frac{dc}{dt} = -at^n \quad \text{Equação 19}$$

É possível perceber que quanto maior o tempo de contato das nanoestruturas com as soluções de BETX, menor é a concentração destes compostos orgânicos na fase líquida, ou seja, os compostos orgânicos estão sendo adsorvidos com melhor eficiência. Uma pequena porção destes compostos orgânicos pode estar sendo volatilizado, entretanto o erro associado a estas perdas são considerados baixas e iguais para todos os experimentos, visto que foram realizados simultaneamente e as soluções para análise em cromatografia foram mantidas a 2°C em recipiente apropriado para armazenamento de compostos voláteis.

Tabela 20 - Equação de taxa de adsorção.

Composto	Equação	R²
Benzeno	$\frac{dC}{dt} = 8,69t^{-0,99}$	0,9961
Etilbenzeno	$\frac{dC}{dt} = 1857t^{-1,02}$	0,9994
Tolueno	$\frac{dC}{dt} = 70,13t^{-1,07}$	0,9988
Xileno	$\frac{dC}{dt} = -40,08t^{-1,02}$	0,9970

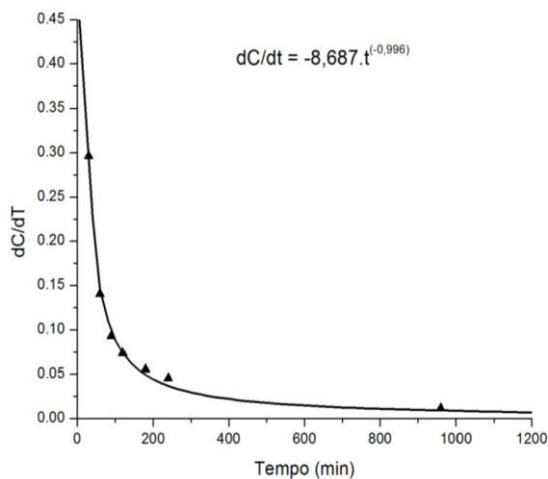


Figura 35 - Taxa de adsorção para benzeno.

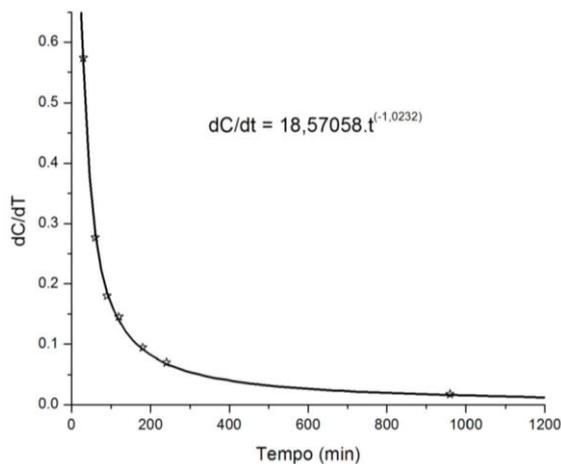


Figura 36 - Taxa de adsorção para etilbenzeno.

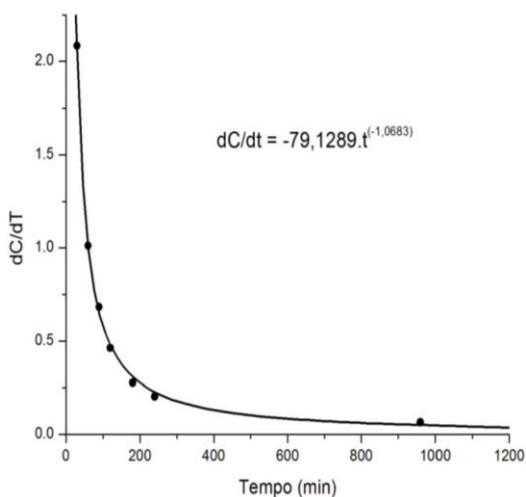


Figura 37 - Taxa de adsorção para tolueno.

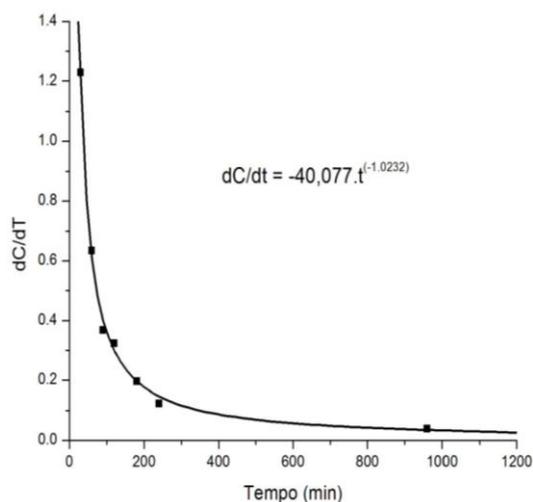


Figura 38 - Taxa de adsorção para xileno.

As curvas que descreve a equação cinética de pseudo 2ª ordem, são mostradas nas Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42 para benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Os parâmetros das equações cinética de pseudo 2ª ordem são exibidos na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros da curva de cinética de pseudo 2ª ordem.

	q_t (mg/g)	$K \cdot q_t^2$	K	R^2
Benzeno	11,5620	0,4779	0,01565	0,9994
Etilbenzeno	17,1909	7,7712	0,000435	0,9999
Tolueno	62,9327	3,0336	0,0000832	0,9966
Xileno	37,3412	3,2592	0,000220	0,9975

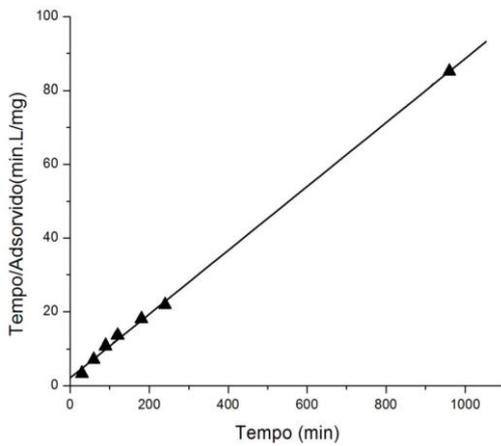


Figura 39 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o benzeno.

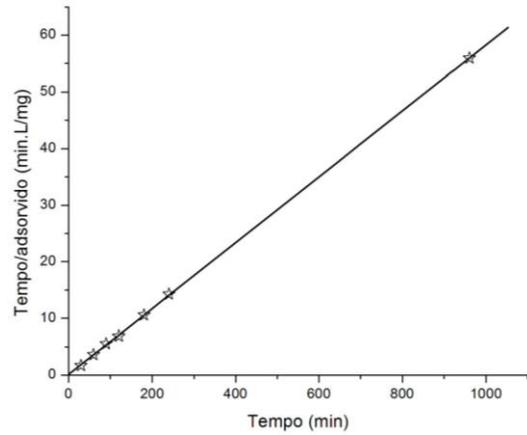


Figura 40 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o etilbenzeno.

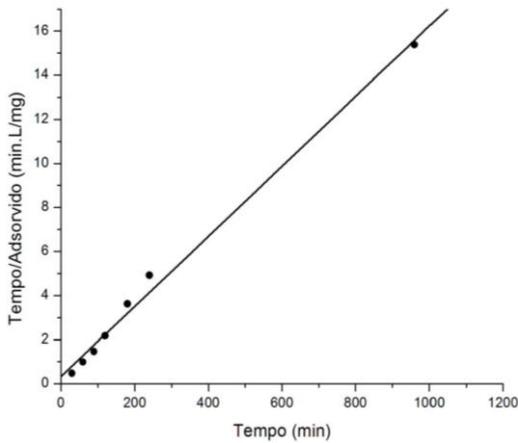


Figura 41 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o tolueno.

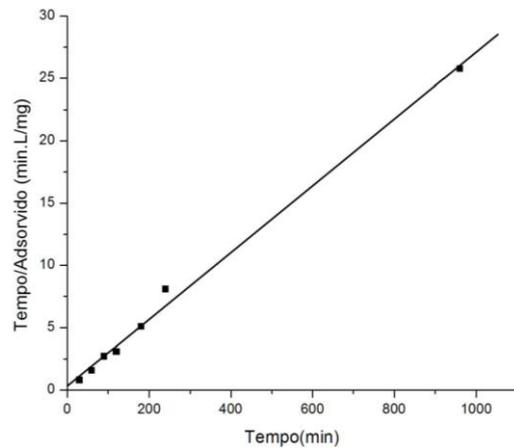


Figura 42 - Curva de cinética de pseudo 2ª ordem para o xileno.

A maior velocidade de adsorção ocorre para o etilbenzeno ($7,7712 \text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), xileno ($3,2592 \text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e tolueno ($3,0336 \text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), e a menores velocidade de adsorção foi para o benzeno ($0,4779 \text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). As maiores quantidades adsorvidas foram para o benzeno ($0,1987 \text{g/mL}$) tolueno ($0,0881 \text{g/mL}$) e etilbenzeno ($0,0819 \text{g/mL}$) e as menores quantidades foram para e xileno ($0,0783 \text{g/mL}$).

São observadas relações, mostrado na Tabela 16, entre a velocidade inicial de adsorção, o tempo de saturação das argilas, a concentração de nanoestrutura de argila e a solubilidade em água a 25°C para o etilbenzeno, tolueno e xileno. Quanto menor a solubilidade em água (etilbenzeno < xileno < tolueno) maior a velocidade inicial de adsorção e menor o tempo para saturação e conseqüentemente será necessária maior concentração de nanoestrutura para remover por completo os complexos orgânicos dissolvidos. Visto a baixa correlação das equações de adsorção e cinética para o benzeno, este foge a esta regra.

4.6. Avaliação econômica

A avaliação foi feita com base no fluxo de caixa que esta mostrada no apêndice na Tabela 24. A Tabela 22 mostra os dados de produção das nanoestruturas de argila.

A avaliação pelo método do VPL recomenda o investimento, pois o VPL é superior a zero e tem valor atrativo de R\$357.111,89; que corresponde a 59,518% do investimento. O valor da TIR é de 22,3% e valor o valor da TMA é de 16,51%, ou seja, a TIR é 5,76% maior que a TMA. Desta forma a análise do investimento pelo método da TIR é recomendada. O período de Pay Back é de 1 ano, ou seja, o retorno do investimento é menor que o período do projeto. Entretanto a margem de lucro líquido é bem reduzida nos primeiros anos e tende a crescer até o limite de 13,85% no ano 10.

O custo da ArVe organofílica produzida neste projeto é de R\$1,46/kg, entretanto o valor comercial da argila organofílica é de R\$2,30/kg (valor de mercado). Desta forma há uma redução de custos de R\$ 0,84/Kg, sabendo que será produzido 2.700.000kg de ArVe organofílica em 10 anos a redução nos custos bruto será de R\$ 2.268.000 em 10 anos, sem as variáveis de mercado.

Tabela 22 - Dados de produtividade e custos globais.

	Consumo (Kg/ano)	Custos (R\$/ano)
ArVe	270000	108.000
Carbonato de sódio	1620	1.053,0
Sal de amônia	12150	66.825,0
Água	2.250.000	45.000,0
Despesas administrativas	-	172.800,0
Total		393.678,00

A recomendação do investimento se faz por questões técnicas e econômicas, visto que a adsorção de compostos orgânicos ocorre de maneira eficiente e os parâmetros de economicidade do investimento são satisfatórios com TIR de 22,3%, VPL de R\$357.111,89 e Payback menor que 10 anos.

5. CONCLUSÕES

A nanoestrutura adsorvente confeccionada com a argila denominada “argila vermelha - ArVe” proveniente de Vitória da Conquista, sodificada com solução de carbonato de sódio a 20% a 80meq/100g e ativada com cloreto de hexadecil trimetilamônia (GENAMIM CTAC 50 da Clariant) a 100meq/100g é capaz de reduzir a concentração de compostos orgânicos dissolvidos em água e pode ser utilizada para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos dissolvidos do tipo BETX.

A caracterização mostrou, por difração de raios-x e espectroscopia de infravermelho, que houve modificações em escala nanométrica na estrutura da argila ArVe, visto o aumento no espaçamento basal da argila de 15 Å para 20 Å e a identificação de bandas características do cloreto de hexadecil trimetilamônia.

Foi observado que a variação na concentração de BETX é proporcional à concentração da ArVe organofílica. Com o aumento na concentração relativa de argila há menor concentração de BETX na solução final após 24h de reação. A concentração de ArVe organofílica (nanoestrutura ativada) que promove a completa remoção de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno de cada uma das soluções são 0,1987; 0,0819; 0,0881; 0,0783 g/mL, respectivamente.

As isotemas de adsorção são aderentes aos modelos de Langmuir e Freundlich, com exceção do benzeno, que apresentou dispersão entre o modelo e os dados experimentais.

O tempo de residência necessária saturação da ArVe organofílica por benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno são, respectivamente, 188 min, 176 min, 248 min, 195 min. Pode ser percebido que a máxima velocidade de adsorção é mais acentual para complexos orgânicos de baixa solubilidade em água e maior peso molecular. Quando a solubilidade for baixa, haverá uma fraca interação química entre as moléculas de água e as moléculas orgânicas, desta

forma, o deslocamento das moléculas orgânicas da água para o espaço interlamelar das nanoestruturas adsorventes será facilitado.

A velocidade inicial de adsorção obtida a partir da equação cinética de pseudo 2ª ordem para benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno são, respectivamente, $0,4779 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $7,7712 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $3,0336 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $3,2592 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

O investimento em produção de nanoestrutura de ArVe organofílica é recomendado, visto que a capacidade de adsorção ser satisfatória e os parâmetros de economicidade foram atendidos com uma TIR de 22,3% e maior que a TMA (16,51%), VPL de R\$357.111,89 e Pay Back menor que 10 anos, além disto o custo de produção da nanoestrutura de ArVe organofílica (R\$1,46/kg) é inferior ao valor de mercado.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um trabalho que consiga determinar uma relação mais geral para o uso de nanoestruturas adsorvente confeccionadas com argilas e sua capacidade de adsorção para os mais variados tipos de compostos orgânicos;
- Verificar a capacidade de adsorção das nanoestruturas adsorventes com efluentes reais;
- Avaliar o comportamento das argilas em leito de adsorção com efluentes reais e sintéticos;
- Verificar a influencia de outros sais de amônio na capacidade de adsorção e na cinética de adsorção.
- Determinar a influencia da concentração de montmorilonita e suas impurezas minerais na capacidade de adsorção das nanoestruturas adsorventes.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, L. D. V. de; SANTOS, P. de S. ; VIEIRA COELHO, A.C. Estudo da maturação em temperatura ambiente de argilas esmectíticas brasileiras pilarizadas. In: **41º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. SÃO PAULO. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1997. v. 1. p. 371-374.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V.B. **Nanocomposite Science and Technology**. WILEY. EUA, 2003.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BOLDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** 48 (305). Janeiro/Feveiro/Março. 2002.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. v. 15.02, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 622p.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: Taylor & Francis Group, 2005.497p.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. de; MELO, T. J. A. de. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**. 52.p.264-268. 2006.

BARTHELMY, D. <http://www.mindat.org/min-35001.html>. Mineralogy Database, 1997. Acesso em: 6 Junho 2009.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Oxford: Elsevie, v. I, 2006.

BHUSHAN, B., et al. **Springer handbook of nanotechnology**. Springer. EUA, 2003.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômeno de transporte**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BISH, D.L e POST, J. E. **Modern Powder Diffraction**. Washington: The Mineralogical Society of America, v. 20,.p. 369. 1989.

BRIGHAM, E. F. e HOUSTO, N. F. **Fundamentos da moderna administração financeira**. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1999.

BRUNDLE, C. R.; EVANS Jr, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films**. Boston : Butterworth-Heinemann.p.782. 1992.

CAYRES, V. P. **Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluente da indústria do petróleo**. Dissertação de mestrado. Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina. Londrina - PR. 2006

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Hazardous Chemical Properties**. N&P Limited, 2000. 442p. 2000.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers. p.360. 2008.

- DÍAZ, F. R. V. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica**. P.417-422. 2007.
- DÍAZ, F. R. V.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.2. p. 01-08.2007.
- DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. de S.. Studies on the acid activation of Brazilian esmectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n.3, p. 345-353, janeiro 2001.
- ESAWI A.M.K e ASHBY M.F. **Cost estimates to guide pre-selection of processes, Materials and Design**. Nº. 24, 2003.
- FERREIRA, R. G. **Engenharia econômica e avaliação de projetos de investimento**. Editora Atlas, São Paulo, 2009.
- FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M.; Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**. 47. 2001.
- FOUST, A. S. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Edição. São Paulo: BROCHURA, 1982.
- GALLAGHER, P. K.; BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. [S.I.]: ELSEVIER, v. II, 2003.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. [S.I.]: ACADEMIC PRESS, 1982.
- HANNA, R. A.; SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C.; VIEIRA, A. L. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP como adsorvente de compostos petroquímicos. **Ciência & Engenharia**, v 15. p. 59 - 66, 2005.
- IMMICH, A. P. Serafini. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. Universidade de Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- KON, Anita, **Economia Industrial**, Nobel, São Paulo, 1999.
- KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A. Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation. **Applied Clay Science**, n. 42, p. 432–438, maio de 2009.
- LEÓN, A. T. ; NUNES, D. G.; SANTOS, C. C. dos; e RUBIO, J. Adsorção de íons de cobre em organobentonita no REFA: Reator expandido de flocos adsorventes. XIX ENTMME, Recife.p. 1-10. 2002.
- LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. 3ª Edição. ed. São Paulo: Blucher, 2000.
- LOVATT A.M e SHERCLIFFU H.R. Manufacturing process selection in engineering design. Part 1: the role of process selection, **Materials and Design**.Vol.19,No XX, 1998.
- LOVATT A.M e SHERCLIFFU H.R.; Manufacturing process selection in engineering design.Part 1: the role of process selection, **Materials and Design**.Vol.19,Nº XX. 2008.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas – Uma introdução. **Química Nova**, n.221, p. 104-109, 1999.

- MADEJOVÁ, J. e KOMADEL, P.. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 49, No. 5, 410–432, 2001.
- MARTINS, A. B. et al. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. **4º PDPETRO**. Campinas: [s.n.]. 2007.
- MARTINS, E.. **Contabilidade de Custos**. 9ª Ed. São Paulo. Atlas, 2003.
- MAXIMIANO, Antonio C. A. **Introdução à administração**. Atlas. 5ª Ed. São Paulo. 2000.
- MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; Ferreira, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, 54.p. 152-159. 2008.
- MILLER, J. C.; SERRATO, R. M.; REPRESAS-CARDENAS, J. M.; KUNDAHL, G. A. **The handbook of nanotechnology: Business, Policy, and Intellectual Property Law**. John Wiley & Sons. EUA. 2004.
- MOREIRA, M. D.; FILHO, V. M. C. Depósito de argila do recôncavo baiano: Geologia e potencial econômico. Salvador: **CBPM**, v. 15, 2001.
- MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy**. Oxford: Elsevier, v. II, 2007.
- NAVEAU, E.; CALBERG, C.; DETREMBLEUR, C.; BOURBIGOT, S.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔMEA C. Supercritical CO₂ as an efficient medium for layered silicate organomodification: Preparation of thermally stable organoclays and dispersion in polyamide 6. **Polymer**, nº 50.p.1438–1446, 2009.
- PAIVA, L. B. D.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, n.54, p. 213-226, 2008.
- PAMPLONA, E. de O. e MONTEVECHI, J. A. B. **Engenharia econômica**. www.iem.efei.br, 1999, acessado em 10 junho de 2010.
- PATNAIK, P. **Mineral Analysis**. In: DEAN'S ANALYTICAL CHEMISTRY HANDBOOK. 2ª Edição. ed. [S.I.]: McGraw-Hill. 2004.
- PEINADO, J.r e GRAEML, A. R. G.. **Administração da Produção** (Operações Industriais e de Serviços). Curitiba. Ed: Unicen, 2007.
- PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DÍAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.2.2.p.01-08. 2007.
- ROSS, S. A.; WESTERFIELD, R. W. e JAFFE, J. F.; **Administração Financeira**. 2ª edição. São Paulo. Atlas, 2009.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, I.; SING, K. Adsorption **by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Marseille: Academic Press, 1999.
- SANTOS, P. D. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. 1, 1989.

- SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution*. V. 119, n. 1-4, p. 257–273, 2000.
- SILVA, A. A.; PEREIRA, K.R de O.; RODRIGUES, M. G.F.; WIEBECK, H.; DÍAZ, F. R. V.;. Uso de argilas organofílicas na purificação de efluentes oleosos. **17º CBECIMat** - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, p. 2590 - 2601, Novembro 2006.
- SOUZA, F. B. de;. **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção**. Dissertação de mestrado. Florianópolis: Santa Catarina. Fevereiro.2009.
- STEUDEL, A. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, n. 44, p. 105–115, 2009.
- SUZUKL, M. **Adsorption engineering**. Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B. V., 1989.
- SWIFT K. G e BOOKER J. D;. **Process Selection From design to manufacture**. Butterworth-Heinemann, Oxford, England. 2003.
- TAVARES, Jucelio K;. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. Dissertação de mestrado. Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. [S.l.]: Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, n. 64, p. 273–278, 2006.
- VIEIRA COELHO, A. C.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argila especiais: Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas - Uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.5, p. 1282-1294, julho 2007.
- VIEIRA COELHO, A.C. **Characterisation d'argiles nickelíferes du Bresil et etude du pontage de ces argiles et d'une montmorillonite par des solutions hydroxy-galliques et/ou aluminiques**. Doutorado em Sciences Naturelles Appliquées. Université Catholique de Louvain, UCL, Bélgica. 1991.
- VISCONTI, Y. S. **Argilas e Minerais Afins**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1951.
- WEAVER, C. E.; POLLARD, L. D. **The Chemistry of Clay Minerals**. Oxford: Elsevier, v. XV, 1975.
- WOODARD, F. **Industrial Waste Treatment Handbook**. [S.l.]: Butterworth–Heinemann, 2001.

Apêndice

13-0259		Wavelength= 1.5418				0
Na_{0.3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂xH₂O		2 θ	Int	h	k	l
Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate		6.499	100			
		19.862	18			
		26.689	10			
Montmorillonite-14A		27.616	10			
		30.616	8			
		34.632	5u			
		36.070	u			
Ref: Molloy, Kerr, Am. Mineral., 46, 583 (1961)						
Sys.:						
		S.G.:				
a:	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z:	mp:		
Ref:						
Dx: Dm: 2.500 SS/FOM: F =						
ω : 1.545(6) η ₀ β : 1.57(7) ϵ γ : 1.57(7) Sign: - 2V: 15(15)°						
Ref: Ibid.						
Color: White, yellow, green						
O assigned because unindexed. Specimen from Polkville mine, Polkville, Mississippi, USA. CAS #: 1318-93-0. Chemical analysis (wt.%): Si O ₂ 50.95, Al ₂ O ₃ 16.54, Fe ₂ O ₃ 1.36, FeO 0.26, MgO 4.65, CaO 2.26, Na ₂ O 0.17, K ₂ O 0.47, H ₂ O 23.29. Smectite Family, dioctahedral SuperGroup.						

 © 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Figura 43 – Padrão do ICDD da composição química e difração de raios x da montmorilonita.

29-0343		Wavelength= 2.2909				i
Ca₂(Mg,Al)₆(Si,Al,B)₆O₂₀		2 θ	Int	h	k	l
Calcium Magnesium Aluminum Boron Silicate		16.889	15	0	0	1
		18.257	15	1	0	1
		21.328	5	0	1	1
		23.563	5	0	1	1
		28.647	5	1	0	1
		32.775	5	0	2	1
		36.999	10	2	0	2
		39.741	1	2	2	2
		40.365	40	1	2	2
		43.370	1	1	1	2
		44.579	30	1	0	2
		45.307	5	1	3	1
		46.872	5	0	3	1
		47.466	100	3	1	0
		48.058	25	0	2	2
		49.098	1	2	0	3
		50.047	1	0	3	1
		50.667	30	1	1	3
		51.786	5	1	3	2
		52.366	80	2	2	3
		53.048	1	0	1	3
		55.478	80	2	2	2
		56.022	1	1	3	2
		56.808	5	3	0	3
		57.406	10	3	1	2
		58.425	25	4	2	1
		61.418	10	2	4	2
		63.985	15	1	2	3
		65.828	20	4	0	1
		68.395	70	2	2	4
		68.625	70	3	2	1
		69.168	50	2	1	4
Ref: Larsen, Shaller, Am. Mineral., 17, 457 (1932)						
Sys.: Triclinic						
		S.G.: P1 (1)				
a:	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z:	mp:		
Ref: Larsen, Shaller, Am. Mineral., 17, 457 (1932)						
Dx: [3.470] Dm: 3.376 SS/FOM: F ₃₀ = 5(0.036 , 163)						
ω : 1.700 η ₀ β : 1.703 ϵ γ : 1.706 Sign: + 2V: 81°						
Ref: Ibid.						
Color: Dark blue						
Specimen from Penrhyn Group marble, Melville Peninsula, District of Franklin, North West Territory, Canada. Microprobe analysis (wt.%): Si O ₂ 20.85, Al ₂ O ₃ 40.20, FeO (total iron) 3.48, MgO 12.71, CaO 17.11 (B ₂ O ₃ not determined); trace amounts of Na ₂ O and Ti O ₂ . Aenigmatite Group. Silicon used as an internal stand. PSC: aP68. To replace 27-80. Plus 21 additional reflections with d<1.978. Volume[CD]: 668.24.						

 © 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Figura 44 - Padrão do ICDD da composição química e difração de raios x da caulinita.

46-1045 Wavelength= 1.5405981 *

SiO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Silicon Oxide	20.860	16	1	0	0	92.788	<1	4	0	0
	26.640	100	1	0	1	94.651	1	1	0	5
	36.544	9	1	1	0	95.119	<1	4	0	1
Quartz, syn	39.465	8	1	0	2	96.238	1	2	1	4
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.	40.300	4	1	1	1	98.751	1	2	2	3
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 3.41	42.450	6	2	0	0	102.231	<1	1	1	5
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)	45.793	4	2	0	1	102.587	<1	3	1	3
	50.139	13	1	1	2	103.877	<1	3	0	4
	50.622	<1	0	0	3	104.203	<1	3	2	0
	54.875	4	2	0	2	106.593	<1	3	2	1
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154)	55.325	2	1	0	3	112.114	<1	4	1	0
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001	57.235	<1	2	1	0	114.061	<1	3	2	2
α : β : γ : Z: 3 mp:	59.960	9	2	1	1	114.467	2	4	0	3
Ref: Ibid.	64.036	2	1	1	3	114.639	2	4	1	1
	65.786	<1	3	0	0	115.885	<1	2	2	4
	67.744	6	2	1	2	117.537	<1	0	0	6
	68.144	7	2	0	3	118.313	<1	2	1	5
	68.318	5	3	0	1	120.124	1	3	1	4
	73.468	2	1	0	4	121.853	<1	1	0	6
	75.660	3	3	0	2	122.605	<1	4	1	2
	77.675	1	2	2	0	127.251	<1	3	0	5
	79.884	2	2	1	3	131.203	<1	1	1	6
	80.047	<1	2	2	1	132.756	<1	5	0	1
	81.173	2	1	1	4	134.293	<1	4	0	4
	81.491	2	3	1	0	136.424	1	2	0	6
Color: White	83.840	1	3	1	1	137.895	2	4	1	3
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2 θ determination based on profile fit method.	84.957	<1	2	0	4	140.318	<1	3	3	0
02 Si type. Quartz SuperGroup. Silicon used as an internal stand.	87.439	<1	3	0	3	143.251	3	5	0	2
PSC: hP9. To replace 33-1161. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.	90.831	2	3	1	2	144.119	<1	3	3	1

ICDD © 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Figura 45 - Padrão do ICDD da composição química e difração de raios x da sílica.

Tabela 23 - Resultados experimentais para o teste de inchamento Foster.

Inchamento Foster (mg/L)					
Benzeno		Tolueno		Xileno	
sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação
11	13	11	13	11	15
10	12	12	14	13	15
10	12	12	13	12	16
Inchamento Foster (mg/L)					
1,2 dicloroetano		Clorofórmio		Água deionizada	
sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação
5	5	18	20	0	0
6	6	17	22	0	0
7	6	17	21	0	0

Tabela 24 - Fluxo de caixa do projeto de produção de nanoestrutura de ArVe organofílica.

INDICADORES	
Duração do projeto (anos)	10
VPL (R\$)	R\$ 357.111,89
TIR (%)	22,3%
Índice de utilidade (%)	1,60
Payback Descontado (anos)	1 Ano
Inflação	4,50%
Taxa de atratividade	16,51%

Projeções econômicas e financeiras	Período pré-operacional	PERÍODO OPERACIONAL									
	Ano 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(+) Receita Bruta		621.000,00	633.420,00	646.088,40	659.010,17	672.190,37	685.634,18	699.346,86	713.333,80	727.600,48	742.152,49
* Crescimento		2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
(-) Deduções (Pis/Cofins/ICMS/IPI)		155.250,00	158.355,00	161.522,10	164.752,54	168.047,59	171.408,54	174.836,72	178.333,45	181.900,12	185.538,12
(=) Receita Líquida		465.750,00	475.065,00	484.566,30	494.257,63	504.142,78	514.225,63	524.510,15	535.000,35	545.700,36	556.614,36
(-) Custo dos Produtos Vendidos		220.878,00	223.186,18	225.623,42	228.198,16	230.919,47	233.797,14	236.841,79	240.064,88	243.478,84	247.097,17
* Taxa de Aumento de Custo		1,0%	1,0%	1,1%	1,1%	1,2%	1,2%	1,3%	1,4%	1,4%	1,5%
(=) Lucros Bruto		244.872,00	251.878,82	258.942,88	266.059,46	273.223,31	280.428,49	287.668,36	294.935,47	302.221,51	309.517,19
% Margem		39,43%	39,76%	40,08%	40,37%	40,65%	40,90%	41,13%	41,35%	41,54%	41,71%
(-) Despesas Administrativas		172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00	172.800,00

(=) EBITDA (Lucro Operacional)		72.072,00	79.078,82	86.142,88	93.259,46	100.423,31	107.628,49	114.868,36	122.135,47	129.421,51	136.717,19
% Margem		11,61%	12,48%	13,33%	14,15%	14,94%	15,70%	16,43%	17,12%	17,79%	18,42%
(-) Depreciação e Amortização		-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00	-60.000,00
(=) Lucros Antes do Imposto de Renda		12.072,00	19.078,82	26.142,88	33.259,46	40.423,31	47.628,49	54.868,36	62.135,47	69.421,51	76.717,19
(-) Imposto		-4.104,48	-6.486,80	-8.888,58	-11.308,22	-13.743,93	-16.193,69	-18.655,24	-21.126,06	-23.603,31	-26.083,85
(=) Lucro Líquido		16.176,48	25.565,63	35.031,45	44.567,68	54.167,24	63.822,18	73.523,60	83.261,53	93.024,83	102.801,04
% Margem		2,60%	4,04%	5,42%	6,76%	8,06%	9,31%	10,51%	11,67%	12,79%	13,85%
(+) Depreciação e Amortização		60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00	60.000,00
(-) Capital de Giro		-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	-86.400,00	86.400,00
(-) Investimento Total	-600.000,00										
(=) Fluxo de Caixa Livre	-600.000,00	-10.223,52	171.965,63	181.431,45	190.967,68	200.567,24	210.222,18	219.923,60	229.661,53	239.424,83	249.201,04
WACC		12,01%	12,01%	12,01%	12,01%	12,01%	12,01%	12,01%	12,01%	12,01%	12,01%
Valor Presente (R\$)	-600.000,00	- 9.127,33	137.065,47	129.104,74	121.320,08	113.756,44	106.448,06	99.420,11	92.690,21	86.269,64	80.164,46
Saldo Acumulado Descontado de Caixa		-609.127,33	-472.061,86	-342.957,12	-221.637,04	-107.880,60	-1.432,54	97.987,57	190.677,78	276.947,43	357.111,89
PayBack Descontado	1 Ano										

* Crescimento da receita bruta de 2% a.a

* Crescimento do Custo de 1,% a.a + inflação

* Não há aumento das despesas administrativas, pois o setor já foi dimensionados para esse crescimento