

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO DE BTEX EM ÁGUA, PELA
VERMICULITA EXPANDIDA HIDROFÓBICA, USANDO *HEADSPACE* – CG/EM.

DANIELA DE ANDRADE NOGUEIRA

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Prof. Dr. Mauricio Xavier Coutrim
Orientador – DEQUI/UFOP

Dr. Fabrício Vilela Parreira
Co-orientador – CETEC/MG

Ouro Preto, MG. Brasil.

2006



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

“Otimização das Condições de Adsorção de BTEX em Água, pela Vermiculita Expandida Hidrofóbica, usando Headspace – GC/MS”.

Autora: Daniela de Andrade Nogueira

Dissertação defendida e aprovada, em 21 de agosto de 2006, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Maurício Xavier Coutrim - Orientador
DEQUI/Universidade Federal de Ouro Preto

Dr. Fabrício Vilela Parreira – Co-Orientador
CETEC - MG

Professora Dr. Isabel Cristina Pereira Fortes
Universidade Federal de Minas Gerais

Professor Dr. Jader Martins
Universidade Federal de Ouro Preto

N778o Nogueira, Daniela de Andrade.
Otimização das condições de adsorção de BTEX em água, pela
vermiculita expandida hidrofóbica, usando *headspace* – CG/EM [manuscrito] /
Daniela de Andrade Nogueira. - 2006.
xvi, 128f. : il., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Xavier Coutrim.
Co-orientador: Prof. Dr. Fabrício Vilela Parreira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Mestrado em Engenharia
Ambiental.

Área de concentração: Recursos Hídricos.

1. Água - Análise - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Vermiculita - Teses.
4. Compostos orgânicos voláteis (BTEX) - Teses. 5. Análise de headspace -
Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 628.16

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

AGRADECIMENTOS

Quando decidi vir para Ouro Preto, tinha em mente que a minha maior conquista seria ter o título de *M.Sc.* nas mãos. Ledo engano! Subestimei muito tudo aquilo que me aguardava em Ouro Preto, que tem o dom de me surpreender a cada dia, a cada minuto e por isso sempre agradeço à Deus, acima de tudo, por ter estado comigo todos os dias, me guiando com palavras, com pessoas, oportunidades, dificuldades e vitórias. Também sou grata à generosidade de todos que fizeram parte desse período, em especial:

Ao meu pai, por ser minha inspiração de vida. Minha mãe, pelo amor incondicional. Aos meus irmãos, por existirem e à Gabriela, minha sobrinha, por tornar tudo algo tão leve;

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pela concessão da bolsa de estudos, pela oportunidade de realização deste projeto e pelo engrandecimento pessoal e profissional;

À orientação do Prof. Dr. Mauricio X. Coutrim e co-orientação do Dr. Fabrício V. Parreira;

À Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), em especial ao coordenador do Setor de Medições Ambientais, Sr. José Antônio Cardoso, pela oportunidade de desenvolvimento das análises cromatográficas, aos colegas de laboratório Dr. Vagner F. Knupp e Alaíse Júnia Madureira, pelas valiosas sugestões;

Aos professores da UFOP, em especial ao Dr. Jader Martins, pelas inúmeras sugestões e por fornecer o material adsorvente; Dr. Jorge de C. Lena, Dr. Laurent F. Gil, Dr. Robson Afonso e Dr. José Fernando Paiva, pelo incentivo; Dr. Versiane Albis Leão, responsável pelo laboratório do Núcleo de Valorização em Materiais Minerais da UFOP, pela análise BET do adsorvente. Aos colegas de laboratório da UFOP, em especial ao Carlúcio Antônio M. Lacerda;

Aos que permitiram a amostragem de água subterrânea contaminada com BTEX;

Ao Prof. Bruno Garzon (PUC Minas), pela generosidade;

À empresa REDEP e ao Eng.º Civil e de Segurança Alexandre H. F. Aguiar, pelo apoio; e

Aos meus amigos: os “de sempre”, os que conquistei em Ouro Preto e as Repúblicas Formigueiro, Butantan e Angola, que se fizeram presente de várias formas, apesar da distância física. Os momentos de convívio virtual ou real, de descontração, reflexão, carinho e conforto contribuíram MUITO para tornar possível essa jornada. Vocês são minha maior conquista!

*Quando se traça um ideal,
pode-se vislumbrar o que se pretende,
mas é preciso evitar o impossível.*

Aristóteles (383 – 322 a.C.)

O grande rio tem seu trajeto, antes do mar imenso. Copiando-lhe a expressão, a alma percorre igualmente caminhos variados e etapas diversas, também recebe afluentes de conhecimentos, aqui e ali, avoluma-se em expressão e purifica-se em qualidade, antes de encontrar o Oceano Eterno da Sabedoria.

Mensagem de André Luiz (Nosso Lar)

RESUMO

Um planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central, foi utilizado para otimizar as variáveis significantes no processo de adsorção de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros de xilenos) em água, pela vermiculita, uma argila mineral, expandida e hidrofobizada sinteticamente. As variáveis selecionadas no modelo foram tempo de agitação e concentração de adsorvente. A extração dos analitos da solução aquosa foi feita por *headspace* estático (HS) e a análise, realizada por cromatografia gasosa equipada com detector de espectrometria de massas (CG/EM) e coluna capilar de 100% dimetilpolisiloxano. Os limites de detecção do método (LDM) encontrados foram $0,93 \mu\text{g.L}^{-1}$ (benzeno), $3,85 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tolueno), $0,81 \mu\text{g.L}^{-1}$ (etilbenzeno), $2,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ (p e m-xilenos) e $9,64 \mu\text{g.L}^{-1}$ (o-xileno). O tempo de agitação foi a única variável significativa no processo. O método otimizado (52,9% rendimento médio de adsorção de BTEX), tempo de agitação em 15 min. e concentração de adsorvente em 20 g.L^{-1} foi aplicado para o estudo do comportamento da adsorção da vermiculita e para adsorção de BTEX em amostra de água subterrânea. Uma adsorção inicial lenta com possível ocorrência em multicamadas foi visualizada pela isoterma experimental. Em amostra ambiental, tolueno foi o único composto não identificado. O rendimento médio da adsorção foi 60,5% (benzeno), 65,3% (etilbenzeno), 72,9% (p e m-xilenos) e 57,4% (o-xileno). O rendimento verificado na adsorção de BTEX em água, na presença e ausência de etanol foi muito próximo. Portanto, o etanol em água não altera a adsorção de BTEX pelo adsorvente estudado.

Palavras-chave: planejamento fatorial, adsorção, BTEX, água, vermiculita expandida hidrofóbica, *headspace*-CG/EM.

ABSTRACT

A full factorial design 2², with central point, was applied for optimizing the significant variables for BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) adsorption in water, by expanded hydrophobized vermiculite. The selection variables were agitation time and adsorbent amount. The extraction was carried out by static headspace (HS) and analysis by gas chromatography equipped with mass spectrometer detector (GC/MS) and 100% dimethylpolysiloxane capillary column. The method detection limits (MDL) found were 0,93 µg/l⁻¹ (benzene), 3,85 µg/l⁻¹ (toluene), 0,81 µg/l⁻¹ (ethylbenzene), 2,14 µg/l (p and m-xylenes) and 9,64 µg.l⁻¹ (o-xylene). Agitation time was the only significant variable. The optimized method (52,9% yield): agitation time (15 min.) and adsorbent amount (20 g.l⁻¹); was applied for adsorption study and for groundwater sample adsorption. A slow-moving initial adsorption and possibly occur at multi layers was observed by experimental isotherm. In environmental sample, toluene was the only compound not detected. The adsorption yield was 60,5% (benzene), 65,3% (ethylbenzene), 72,9% (p and m-xylenes) and 57,4% (o-xylene). The adsorption yield observed for BTEX in water, with or without ethanol was very similar. Thus, ethanol in water do not change the BTEX adsorption by studied adsorbent.

Keywords: *factorial design, adsorption, BTEX, water, expanded hydrophobized vermiculite, headspace- GC/MS.*

LISTA DE ABREVIATURAS

µg	micrograma
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
BTX	benzeno, tolueno e xilenos
CG	cromatografia gasosa (<i>gas chromatography - GC</i>)
DL₅₀	dose letal para 50% da população
d_x^y	densidade a y°C referente a água a x°C
EM	detector de espectrometria de massas (<i>mass spectrometer - MS</i>)
HPA	hidrocarboneto policíclico aromático
HS	<i>headspace</i>
ISO	Organização Internacional para Padronização (<i>International Organization for Standardization</i>)
LDM	limite de detecção do método
MEFS	microextração em fase sólida (<i>solid-phase microextraction - SPME</i>)
min	minuto
mL	mililitro
n_D²⁰	índice de refração (para 20°C e lâmpada de sódio)
°C	grau Celsius
PDMS/DVB	polidimetilsiloxano/divinilbenzeno

PI	padrão interno
rpm	rotações por minuto
USEPA	Agência Americana de Proteção Ambiental (<i>U.S. Environmental Protection Agency - EPA</i>)
VEH	vermiculita expandida hidrofóbica
VMP/MS	valores máximos permitidos segundo Ministério da Saúde / Brasil
VOC	composto orgânico volátil (<i>volatile organic compound</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido, segundo Brunauer....	39
Figura 2.2 – Representação esquemática do tetraedro de sílica e do octaedro de alumínio (ou magnésio).	54
Figura 2.3 – Conformação lamelar dos tetraedros e octaedros. Nessa figura, em particular, os símbolos ● ○ representam as duas dimensões formadas pela união de octaedros, ou seja, as lâminas.....	55
Figura 2.4 – Tipos de argilas silicatadas em função da união entre octaedros e tetraedros.	55
Figura 2.5 – Representação demonstrativa da organização das camadas na vermiculita.	57
Figura 2.6 – Interpretação geométrica dos efeitos num planejamento fatorial 2^2 , onde os efeitos principais são contrastes entre duas arestas opostas: Fator A (a) e Fator B (b), e o efeito de interação é o contraste entre as duas diagonais: AxB (c). Adaptado de Barros Neto (2003).....	70
Figura 3.1 – Desenho esquemático do sistema utilizado de extração por <i>headspace</i>	82
Figura 3.2 – Detalhe de um amostrador descartável de polietileno de alta densidade utilizado no esgotamento e coleta de água subterrânea, com os bicos para transferência da amostra de voláteis (1) e dos parâmetros semi-voláteis ou não voláteis (2). Fonte: Hidrosuprimentos, 2006.	86
Figura 4.1 – Curva analítica para benzeno, etilbenzeno e xilenos.	88
Figura 4.2 – Curva analítica para tolueno.....	88
Figura 4.3 – Curva analítica do etanol.....	89

Figura 4.4 – Cromatograma obtido da solução padrão de controle, de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX.....	90
Figura 4.5 – Gráfico da interação entre os efeitos principais (A e B) vs. Rendimento (%) da adsorção dos compostos BTEX.....	93
Figura 4.6 – Gráfico Pareto dos Efeitos Principais A e B e de Interação AB do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, dos compostos BTEX.....	94
Figura 4.7 – Gráfico de Contorno do rendimento da adsorção de BTEX pela VEH, no planejamento fatorial 2^2 , com ponto central.....	95
Figura 4.8 – Variação do Gráfico de Contorno, em função das curvas de nível.....	96
Figura 4.9 – Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central, para otimização das condições de adsorção de BTEX pela VEH (resposta em rendimento).....	96
Figura 4.10 – Rendimentos da adsorção (%) de BTEX pela VEH, em função da Concentração inicial – C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$), na solução.....	101
Figura 4.11 – Valores de C_0 , C_{eq} e q_e e gráficos de isoterma de adsorção (C_{eq} vs. q_e).104	
Figura 4.12 – Gráficos de linearização (C_{eq} vs. C_{eq}/q_e) ao modelo de Langmuir para cada BTEX e valores das constantes $C_{0 \text{ máx}}$ (em torno de 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$), K , b e RL	105
Figura 4.13 – Nova linearização (C_{eq} vs. C_{eq}/q_e) ao modelo de Langmuir para cada BTEX e valores de $C_{0 \text{ máx}}$ (em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$), K , b e RL	107
Figura 4.14 – Gráficos de linearização ($\text{Log } C_{\text{eq}}$ vs. $\text{Log } q_e$) ao modelo de Freundlich para cada BTEX e valores de $C_{0 \text{ máx}}$ (em torno de 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e das constantes K_f e n	110
Figura 4.15 – Nova linearização ($\text{Log } C_{\text{eq}}$ vs. $\text{Log } q_e$) ao modelo de Freundlich para cada BTEX e valores $C_{0 \text{ máx}}$ (em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e das constantes K_f e n	111

Figura 4.16 – Gráfico de C_o e C_{eq} de BTEX, da amostra de água subterrânea. No gráfico, B representa o benzeno, E – etilbenzeno, (p;m)X – *p* e *m*-xilenos e (o)X representa *o*-xileno. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Níveis de máximo de concentrações de alguns VOC's em água e potencial carcinogênico, segundo USEPA.....	6
Tabela 2.2 – Principais características físico-químicas do benzeno.....	12
Tabela 2.3 – Principais características físico-químicas do tolueno.....	14
Tabela 2.4 – Principais características físico-químicas do etilbenzeno.....	15
Tabela 2.5 – Principais características físico-químicas dos xilenos.....	17
Tabela 2.6 – Principais características físico-químicas do etanol.....	18
Tabela 2.7 – Comparação das concentrações orientadoras de BTEX, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ para as águas subterrâneas no Estado de São Paulo com as concentrações orientadoras internacionais.....	19
Tabela 2.8 – Solubilidade dos solutos em água (mg.L^{-1}) em função de volume (%) do cossolvente.....	22
Tabela 2.9 – Comparação entre os dois tipos principais de adsorção.....	37
Tabela 2.10 – Valores da constante de equilíbrio RL da equação de Langmuir.....	43
Tabela 2.11 – Tamanho das partículas do solo.....	53
Tabela 2.12 – Alguns componentes das fração argila dos solos.....	56
Tabela 2.13 - Principais estatísticas brasileiras da produção, importação, exportação e consumo de vermiculita nos anos de 2003 a 2004.....	60
Tabela 2.14 – Modelo do planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central e resultados.....	70
Tabela 3.1 – Composição química do composto fino não expandido.....	78

Tabela 3.2 –Granulometria do composto fino não expandido.....	78
Tabela 3.3 – Dados físicos do composto fino não expandido.	79
Tabela 3.4 –Granulometria da VEH.	80
Tabela 3.5 – Relação pico base e tempo de retenção, monitorados para determinação de BTEX por CG/EM.....	81
Tabela 3.6 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² com ponto central.	83
Tabela 4.1 – Propriedades físicas da VEH.	87
Tabela 4.2 – Equação de inclinação da curva, fator de correlação e intervalo de concentração.	89
Tabela 4.3 – Matriz do modelo experimental do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central e resultado do experimento (concentração final) de adsorção de BTEX.....	91
Tabela 4.4 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, a partir da média dos valores percentuais de adsorção de BTEX.....	92
Tabela 4.5 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial completo 2 ² , com ponto central, para adsorção de BTEX.	92
Tabela 4.6 – Análise de variância para o ajuste do modelo linear do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para o processo de adsorção de BTEX.	94
Tabela 4.7 – Cálculo da perda de massa de BTEX (em µg) durante o processo de adsorção, na condição otimizada do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central – Amostragem com a fibra de SPME (PDMS/DVB).....	98
Tabela 4.8 – Valores da Concentração inicial (C ₀), em µg.L ⁻¹ , e Rendimento da adsorção de BTEX, pela VEH, em valores percentuais.	100
Tabela 4.9 – Comparação entre as constantes isotérmicas de Langmuir para dois valores de C _{0 max}	108

Tabela 4.10 – Comparação entre as constantes isotérmicas de Langmuir e Freundlich, para valores de $C_{0\text{ max}}$ mais baixos ¹	112
Tabela 4.11 – Valores de BTEX encontrados na amostra de água subterrânea, s, LDM e n.	112
Tabela 4.12 – Concentração final de BTEX na água subterrânea, após tratamento de adsorção e rendimento do processo.	113
Tabela 4.13 – Comparação do rendimento da adsorção em função da presença de etanol na solução.	115

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Compostos orgânicos voláteis (VOC's)	4
2.2. A poluição de recursos hídricos por VOC's.....	18
2.3. Processos de remediação de sítios contaminados	23
2.4. Adsorção de gases e líquidos em sólidos.....	31
2.5. Adsorventes.....	49
2.6. Extração e análise cromatográfica dos compostos voláteis	62
2.7. Planejamento fatorial.....	68
3. MATERIAIS E MÉTODOS	73
3.1. Reagentes e soluções.....	73
3.2. Caracterização do adsorvente	77
3.3. Extração e análise cromatográfica dos compostos voláteis	80
3.4. Planejamento fatorial completo 2 ² , com ponto central	82
3.5. Isoterma de adsorção	84
3.6. Adsorção de BTEX em amostra ambiental.....	85
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
4.1. Caracterização do adsorvente	87
4.2. Extração e análise cromatográfica dos compostos voláteis	87
4.3. Planejamento fatorial completo 2 ² , com ponto central	91
4.4. Isoterma de adsorção	100
4.5. Adsorção de BTEX em amostra ambiental.....	112
5. CONCLUSÕES	116
6. RECOMENDAÇÕES	118
REFERÊNCIAS	119

ANEXO ÚNICO 129

1. INTRODUÇÃO

Águas subterrânea ou superficial podem ser facilmente contaminadas por poluentes orgânicos como consequência de vazamentos de solventes e combustíveis, acidentes com substâncias químicas de origem industrial, vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo de combustíveis, despejos não monitorados de efluentes industriais, uso indiscriminado de pesticidas e herbicidas, liberação de fumaça da queima incompleta de combustíveis diretamente na atmosfera e em águas superficial e pluvial, dentre outras fontes. A presença de orgânicos voláteis, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos pela sigla BTEX, estão comumente associados a deposições atmosféricas, vazamentos de petróleo e alguns de seus derivados e efluentes químicos industriais e representa um risco à saúde humana e animal, uma vez que são altamente tóxicos. A exposição humana a estes compostos pode levar ao desenvolvimento de problemas de saúde, desde irritação de olhos, mucosas e pele, passando por enfraquecimento do sistema nervoso central, depressão da medula óssea, até o desenvolvimento de câncer, no caso do benzeno, um composto classificado pela Organização Mundial de Saúde como potente agente carcinogênico. Apesar dos efeitos terem ligação direta com a quantidade e o tempo de exposição, estes são mais pronunciados quando ingeridos.

O Brasil encerrou o ano de 2004 com 33.620 postos de combustíveis registrados junto à Agência Nacional de Petróleo (ANP) e um volume comercializado de gasolina de 23.131.000 m³. Devido a extensa utilização de combustíveis derivados do petróleo, BTEX têm sido considerados importantes contaminantes ambientais. Frente a essa realidade, a obtenção de novos processos de remediação ou de coadjuvantes desses processos, para extração ou eliminação de contaminantes em ambientes aquáticos, tem sido objeto de diversos estudos nas últimas décadas. Porém, é preciso ter em mente o risco de se extrapolar experiências empregadas em outros países, onde as necessidades e peculiaridades são, de certa forma, distintas à realidade brasileira, em termos geológicos, financeiros e relativos a legislação que gere o uso e aplicação de certos compostos. Assim, torna-se valioso o desenvolvimento de técnicas mais viáveis e

voltadas às nossas particularidades. Ao contrário dos países da Europa e dos Estados Unidos, a gasolina brasileira destinada ao consumidor final é uma mistura de 20% de álcool etílico anidro combustível como composto oxigenado, para melhorar a octanagem (resistência à detonação) desse combustível. Esse mesmo efeito é obtido com a utilização de outros compostos oxigenados como o metil terc-butil éter (MTBE), etil terc-butil éter (ETBE) e terc-amil metil éter (TAME), fixados pelas legislações europeia e norte-americana. A isso, soma-se o fato que a adição de compostos oxigenados contribui para um aumento na solubilidade de BTEX em água, potencializando a transferência desses compostos para a fase aquosa (efeito co-solvência).

O emprego de adsorventes para remoção de compostos orgânicos em água, especialmente o carvão ativado, já é conhecido há tempos, porém, diversos estudos vem sendo desenvolvidos com o emprego de materiais adsorvedores não-convencionais. De uma forma geral, a eficiência no processo de adsorção depende de um material com elevada área específica, sobre o qual ocorre a adsorção. Neste estudo foi utilizado como adsorvente a vermiculita (argila mineral), submetida ao processo de expansão térmica (400°C) e de hidrofobização da sua superfície, com agentes derivados de silício, desenvolvido e patentado por Martins (1990). Esse material apresenta grande durabilidade e resistência química, pode ser facilmente regenerado após a adsorção e é eficiente na adsorção de compostos orgânicos. O Brasil possui reservas e produção desse mineral em 4 de seus Estados e o consumo interno gira, principalmente, em torno do produto expandido, na construção civil.

O objetivo principal deste trabalho foi determinar a relação ótima entre concentração de adsorvente – vermiculita expandida hidrofóbica (VEH) e tempo de agitação, em ensaios de adsorção de BTEX em água, dissolvidos em baixas concentrações, utilizando para isso uma matriz de planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central. Os objetivos secundários, a partir dos dados obtidos na otimização multivariada, foram:

- Quantificar o rendimento da adsorção dos compostos BTEX pela VEH, em especial o benzeno, pelo seu caráter altamente tóxico à saúde humana e animal, sem perder

de vista o fato que esses compostos estão presentes na gasolina brasileira junto a 20% de álcool etílico anidro combustível, o qual aumenta a solubilidade de BTEX em meio aquoso;

- Verificar a influência da presença de etanol nas soluções aquosas de BTEX no processo de adsorção da VEH. A intenção do trabalho, porém, não foi trabalhar com os analitos na mesma proporção em que eles estão presentes na gasolina brasileira e sim não negligenciar o efeito de um sobre o outro;
- Conhecer o comportamento da adsorção de BTEX pela VEH, através do estudo da isoterma de adsorção;
- Aplicar as condições de adsorção desenvolvidas em amostra ambiental de água subterrânea para estimativa da taxa de recuperação; e
- Propor uma alternativa de remediar água contaminada por BTEX, seja residuária ou subterrânea, em associação a processos de remediação de áreas afetadas por derramamentos e/ou vazamentos de derivados de petróleo, em especial a gasolina, para atingir os parâmetros estipulados pela legislação brasileira vigente.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Compostos orgânicos voláteis (VOC's)

O termo é amplamente aplicado, porém não há um acordo em torno de sua conceituação. De uma forma geral, VOC é sempre usado como sinônimo de solventes orgânicos (DEWULF *et al*, 2002). Para Baird (2002), são substâncias que se vaporizam facilmente, incluindo hidrocarbonetos e seus derivados. Para WALDBOTT (*apud* PARREIRA, 2003), VOC são substâncias orgânicas que contém menos de 12 átomos de carbono, enquanto que para a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), qualquer composto de carbono, exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto metálicos ou carbonatos e carbonato de amônio (PARREIRA, 2003). Os VOC's são também conhecidos como temporários, porque são produtos com alta pressão de vapor e que facilmente passam à forma de vapor na temperatura e pressão normais (MACÊDO, 2002). Keith (*apud* PARREIRA, 2003) classifica os VOC's a partir da pressão de vapor (maior que 0,01 kPa) e do ponto de ebulição (abaixo de 60, 100 ou 150 °C); nos Estados Unidos (EUA) a pressão de vapor que classifica esses compostos é maior que 13,3 Pa, a 25 °C (ASTM test method D3960-90); na Europa é acima de 10 Pa, a 20 °C (European VOC Solvents Directive 1999/13/EC) (DEWULF *et al*, 2002).

Estão presentes na atmosfera como resultado da evaporação de solventes orgânicos, em determinados aditivos de pintura, propulsores de latas de aerossol, queima incompleta de combustíveis (como a gasolina e o querosene) em motores de combustão interna; destilados do petróleo, produtos de limpeza seca, muitos outros produtos industriais e também alguns pesticidas e herbicidas (MACÊDO, 2002). VOC contribui para depleção do ozônio estratosférico e formação do ozônio troposférico (DEWULF *et al*, 2002). São utilizados na indústria para fabricação de produtos químicos como resinas, plásticos, espumas, nylon, fibras sintéticas, borrachas, lubrificantes, detergentes, compostos medicinais, pesticidas, colas e tintas.

Esses contaminantes orgânicos, mais freqüentemente associados com atividades industriais, afetam fontes de água superficial ou subterrânea. Os aquíferos subterrâneos tendem a reter as concentrações maiores de VOC, devido ao movimento lento da água no próprio aquífero e a falta do contato com o ar atmosférico que o volatilize. Os VOC's originados das indústrias alcançam as fontes de água por vários meios, tais como o vazamento de tanques de armazenamento, os derrames acidentais ou despejos ilegais de efluentes tóxicos. Aqueles envolvidos na emissão por automóveis e no processo de desinfecção pelo uso de seus derivados clorados nas estações de tratamento de água (ETA's), atingem a atmosfera de meios urbanos. Existe ainda o benzeno emitido pela indústria do tabaco, que corresponde a aproximadamente 50% da exposição pública desse composto (MACÊDO, 2002).

Muitos são classificados como tóxicos e carcinogênicos, sendo conseqüentemente, inseguro ficar exposto a estes compostos em concentrações elevadas ou por longos períodos de tempo. Um dos VOC's mais comum, provavelmente, é o formaldeído. Outros são os componentes da gasolina, etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (mais conhecidos pela sigla **BTEX**), produtos químicos de limpeza, etc. Outro composto de importância é o aditivo da gasolina norte americana, o metil terc-butil éter (MTBE).

De forma geral, podem ser incluídos em duas categorias principais:

- a) Não – halogenados = componentes dos combustíveis, como por ex. BTEX;
- b) Solventes clorados = clorofórmio, tricloroetano (MACÊDO, 2002).

Existem aproximadamente 60 compostos que são incluídos na lista de VOC's monitorados na água tratada, pela USEPA (MACÊDO, 2002). A Tabela 2.1 apresenta alguns desses compostos e seu potencial carcinogênico. No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Portaria 518/04 (BRASIL, 2004), determina que os valores máximos permitidos – VMP/MS, para BTEX em água tratada são de 5, 170, 200 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, para que a água possa ser considerada potável.

Tabela 2.1 – Níveis de máximo de concentrações de alguns VOC's em água e potencial carcinogênico, segundo USEPA

Produto químico	Nível máximo de concentração (mg.L ⁻¹)	Potencial carcinogênico, segundo EPA	
		Considerando um risco de câncer de 10 ⁻⁴ (mg.L ⁻¹) *	Grupo
<i>Benzeno</i>	<i>0,005</i>	<i>0,001</i>	<i>A</i>
Tetracloroeto de carbono	0,005	0,0003	B2
Clorobenzeno	0,1	NA	D
Diclorometano	0,005	0,005	B2
<i>Etilbenzeno</i>	<i>0,7</i>	<i>NA</i>	<i>D</i>
Estireno	0,1	NA	C
Tetracloroetileno	0,005	0,0007	B2
<i>Tolueno</i>	<i>1</i>	<i>NA</i>	<i>D</i>
Tricloroetileno	0,005	0,003	B2
Cloreto de vinil	0,002	1,5 X 10 ⁻⁵	A
<i>Xilenos</i>	<i>10</i>	<i>NA</i>	<i>D</i>

* Probabilidade de 1 caso de câncer em 10.000, ou seja, risco de câncer 10⁻⁴

Grupo A Substância reconhecidamente carcinogênica em humanos;

Grupo B2 Está sendo determinada a provável ação carcinogênica em humanos;

Grupo C Possibilidade de ser carcinogênico, e

Grupo D Evidências insuficientes como carcinogênicos em humanos

Fonte: Macêdo, 2002.

Nos meados do Séc. XX, estudos em humanos mostraram que agente químicos ambientais e possivelmente naqueles ambientes internos são fatores de desenvolvimento de câncer (KLAASSEN, 1995).

BTEX e etanol

A maioria dos constituintes do petróleo são hidrocarbonetos, sendo 83-87% de carbono e 11-15% de hidrogênio, embora possam ser encontrados pequenas quantidades de nitrogênio (0-0,5%), enxofre (0-6%) e oxigênio (0-3,5%) e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. Os hidrocarbonetos podem ser divididos em duas classes químicas, sendo elas, compostos de cadeia aberta e compostos de cadeia fechada, dentro dos quais temos a série aromática ou benzênica (BTEX). A série aromática está presente no óleo cru em pequenas quantidades. São obtidos no

processamento químico do petróleo, mais especificamente, na desalquilação. Os membros da série são o benzeno (0,06-0,15%), o tolueno (0,5-0,6%), o etilbenzeno (0,18-0,9%) e os xilenos (0,9-1,1%). Os mesmos compostos também podem ser obtidos a partir do carvão mineral (SHREVE & BRINK JR., 1997). No final do século XIX o uso de produtos (ou compostos) químicos orgânicos se tornou mais acelerado e benzeno, tolueno e xilenos foram produzidos em larga escala (KLAASSEN, 1995).

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, insaturados e aromáticos (KLAASSEN, 1995) e, em menor quantidade, de substâncias cuja fórmula contém enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros (SANTOS, 2000). Durante as últimas décadas, principalmente pelo excesso de monóxido de carbono no ar atmosférico nos grandes centros urbanos, alguns países do mundo adotaram como combustível alternativo, uma mistura de gasolina e composto oxigenado (FERNANDES & CORSEUIL, 1996). Na Europa e EUA o composto oxigenado mais comumente adicionado à gasolina disponível ao consumidor final é o MTBE, porém, pequenas quantidades de outros éteres têm sido usadas, incluindo o etil terc-butil éter (ETBE) e terc-amil metil éter (TAME) (ARAMBARRI *et al*, 2004). A comercializada nos postos revendedores do Brasil, a gasolina tipo C (comum ou premium), é uma mistura de 80% de gasolina e 20% de álcool etílico anidro combustível (BRASIL, 2006), como composto oxigenado. É permitido ainda, segundo a Portaria nº 309 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2001)¹, teor máximo de benzeno de 1,0 % vol. (na gasolina tipo C comum) e 1,5 % vol. (na gasolina tipo C premium), referentes à gasolina tipo A, a qual é transformada em gasolina tipo C através da adição de 20% de álcool etílico anidro combustível.

A composição da gasolina define as suas características químicas e físico-químicas, tendo uma grande importância no seu desempenho, no que diz respeito à performance do motor, assim como na emissão de poluentes.

¹ A Portaria ANP 309/2001, encontra-se em desacordo com a Portaria Interministerial 3/1982, que em seu primeiro artigo proíbe em todo território brasileiro a fabricação de produtos que contenham benzeno em sua composição, admitida, porém, essa substância em percentual máximo de 1% em volume (MACÊDO, 2002).

A adição de etanol contribui para uma pequena elevação da octanagem (resistência à detonação na câmara de combustão do veículo) da gasolina, o que também pode ser obtido com pequenas alterações na sua formulação utilizando-se puramente os produtos (naftas) derivados do petróleo. O composto oxigenado fornece suprimento para queima completa do combustível, que no caso de uma gasolina com teor abaixo do especificado, poderá ocorrer um aumento significativo no teor de monóxido de carbono. Por outro lado, teores acima do permitido levará ao aumento de consumo de combustível (SANTOS, 2000).

O teor de aromáticos (BTEX) confere à gasolina uma melhor resistência à detonação (maior número de octanagem), que os demais componentes deste combustível (SANTOS, 2000), porém estes compostos são altamente tóxicos, em especial o benzeno e possuem, segundo Santos (2000), uma tendência de gerar mais fumaça e depósitos de carbono, durante a queima no motor.

Emissões ambientais de BTEX são predominantemente antropogênicas. As principais fontes incluem a indústria química, onde são usados como solvente; refinarias, como combustíveis e óleo combustível para a indústria, residência e transporte; a produção e uso de tintas e colas; e por fim a emissão da produção de coque (HARRISON, 1996). As emissões atmosféricas de BTEX, neste caso específico, acontecem através dos motores de veículos, pela queima incompleta dos combustíveis e, adicionalmente, como produtos da dealquilação termolítica de compostos monocromáticos de maior peso molecular. Outra fonte associada com o uso de veículos a motor inclui o reabastecimento de veículos (BAIRD, 2002). Durante o reabastecimento, o vapor dos combustíveis pode ser liberado através do sistema de respiros dos tanques de armazenagem e também pela bomba de abastecimento.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente publicou a Resolução 273/00, que estabelece o licenciamento ambiental para postos de gasolina, sistemas retalhistas de combustíveis, postos de abastecimentos próprios e postos flutuantes, novos ou já existentes. Dentre outras medidas, ficou estabelecido o monitoramento ambiental do solo e da água

subterrânea, e se for o caso, remediação, àqueles onde for verificada contaminação por derivados de petróleo, após avaliação preliminar dos VOC's presentes no solo (BRASIL, 2000).

Benzeno

É um VOC de grande importância na sociedade atual (MACÊDO, 2002), obtido na desaqueilação do petróleo e também a partir do carvão mineral (SHREVE & BRINK JR., 1997). Descoberto por Michael Faraday em 1825, a partir de um resíduo oleoso proveniente da iluminação pública. Miscível em álcool, clorofórmio, éter, dissulfeto de carbono, ácido acético glacial (BUDAVARI, 1989) e em água (TIBURTIUS *et al*, 2005; WHO, 2005).

Líquido altamente inflamável, incolor e de odor característico (BUDAVARI, 1989), podendo ser detectável na água, através do odor, em concentrações $\geq 10 \text{ mg.L}^{-1}$ (alteração nas propriedades organolépticas da água) (WHO, 2005).

Principais usos. Na segunda metade do século XIX o benzeno começou a ser produzido em escala industrial e utilizado como matéria prima na produção de tecidos impermeabilizantes e diversos produtos de borracha e com sua crescente utilização, elevou-se a sua concentração ambiental, dando início aos primeiros casos de intoxicação em indivíduos expostos profissionalmente ao benzeno (COUTRIM, 1998). Utilizado principalmente em produtos químicos medicinais; na indústria química para produção de estireno, etilbenzeno, fenol e ciclohexano; tintas e muitos outros compostos orgânicos; couro artificial, linóleo (cobertura de soalho), lubrificante de aeronaves, aditivo de gasolina, verniz, entre outros. Seu uso como solvente tem sido reduzido drasticamente nos últimos anos (BUDAVARI, 1989; WHO, 2005).

Impurezas. Tiofeno, sulfeto de carbono, compostos de enxofre, outros hidrocarbonetos como, tolueno; ciclohexano; metilciclohexano; 3-metil-hexano; 3-etil-pentano; heptano; 2,2,4-trimetil-pentano; 1,1-dimetil-ciclopentano; 1,2 ou 1,3-deimetil-ciclopentano (BUDAVARI, 1989).

Toxicidade. Benzeno é rápido e eficientemente absorvido por inalação (30 –50%), através do trato gastrointestinal e pouca quantidade o é através da pele. Depois de absorvido, é amplamente distribuído pelo corpo, sendo, depois de assimilado é armazenado no tecido adiposo, onde pode vir a conter altos níveis de metabólitos de benzeno. Assim que cessada a exposição, os níveis decaem rapidamente. O metabolismo e síntese, de uma forma geral, passam pela conversão em fenol, no fígado, mas também na medula óssea. Uma pequena quantidade de fenol é conjugada e excretada na urina (WHO, 2005).

A ingestão ou a inalação causam irritação das mucosas, convulsões, excitação, depressão e inquietação (BUDAVARI, 1989). Segundo dados da *World Health Organization* (WHO, 2005) a exposição aguda em humanos, a altas concentrações, afeta primeiramente o sistema nervoso central. A falência respiratória, que pode ser seguida de morte, acontece quando se ultrapassam os níveis de 65 g.L⁻¹. Grandes hemorragias têm sido observadas em casos fatais.

A exposição crônica (em níveis de 325 mg.L⁻¹) causa depressão da medula óssea, onde o sangue é produzido e aplasia, causando leucemia (eventualmente), em muitos casos precedida de anemia aplástica (BUDAVARI, 1989; WHO, 2005). Sem dúvida que os efeitos são mais pronunciados quando ingerido, porém, contatos constantes com a pele podem provocar infecções secundárias (MORITA, 1972). Benzeno é reconhecidamente um potente agente carcinogênico, sendo classificado pela *International Agency for Research on Cancer* – IARC, como pertencente ao Grupo 1 (WHO, 2005). Klaassen (1995) reporta que frequências elevadas de aberrações têm sido detectadas depois de exposições a diversos produtos químicos, incluindo o benzeno. Para compostos carcinogênicos não há um limite seguro de exposição onde o risco de contrair câncer seja nulo. Utiliza-se então uma probabilidade aceitável que varia de 1 caso adicional de câncer em 1.000.000 de pessoas, ou seja, um risco de câncer 10⁻⁶ (CASARINI, 2001). No caso do benzeno, a concentração de 1 µg.L⁻¹ equivale ao risco de câncer 10⁻⁶ (WHO, 2005).

Entende-se hoje em dia, que tumores são resultados de agressões ambientais em um indivíduo geneticamente suscetível. O condicionamento pode ser forte (determinante) ou ser fraco, como no aparecimento de tumores por carcinogênicos químicos ou físicos. **Carcinogênico** é o estímulo ou agente causador do câncer. Na verdade não existe causa única para o câncer. Ele é o produto final de um processo que se desenvolve em múltiplos estágios (BRASILEIRO FILHO, 1993).

Além do que foi dito, esse composto em ambiente aquático pode ser ingerido por organismos marinhos, passando através da parede intestinal e se tornando parte da reserva lipídica. Quando dissolvido no tecido adiposo, é preservado e pode assim ser transferido à outros animais e ao homem (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Ocorrências ambientais

Benzeno é um composto orgânico de ocorrência natural. Pode ser encontrado no mar, pelas deposições naturais de petróleo e gás natural (WHO, 1993^a). No ar reage com radicais hidroxilas •OH, adquirindo meia-vida de aproximadamente 5 dias. No solo se degrada somente em condições aeróbias. Em águas superficiais é rapidamente volatilizado para o ar, biodegradando com meia-vida de alguns dias a semanas, ou pode também reagir com radicais hidroxila (meia-vida de várias semanas a meses). As maiores fontes de benzeno em água são deposição atmosférica, vazamentos de gasolina e outros derivados de petróleo, e efluente de indústria química (WHO, 2005).

Tabela 2.2 – Principais características físico-químicas do benzeno

C_6H_6	C (92,25%); H (7,75%)		
Ponto de ebulição	80,103 °C		
Ponto de congelamento	5,533 °C		
Ponto de fulgor	-11°C		
d_4^{10}	0,88947 Kg.L ⁻¹	d_4^{25}	0,87368 Kg.L ⁻¹
n_D^{20}	1,50110	n_D^{25}	1,49790
DL ₅₀ (em ratos adultos jovens)	3,8 mL.Kg ⁻¹ (via oral)		
Solubilidade em água	0,180 g / 100 g (26°C)		
Solubilidade da água em benzeno	0,054 g / 100 g (26°C)		
Ponto azeotrópico com a água	69,25 °C (91,17% em peso)		
Pressão de vapor	13,3 kPa (26,1°C)		

d_4^{10} (densidade a 10°C, referente à água a 4°C) n_D^{20} (índice de refração a 20°C) DL₅₀ (dose letal para 50% da população)

Fontes: Budavari (1989), Lide (1995), WHO (1993a, 2005) e Morita (1972).

Tolueno

Obtido principalmente do *tar oil* (óleo de alcatrão). Muito superficialmente solúvel em água e miscível em álcool, clorofórmio, éter, acetona, ácido acético glacial e dissulfeto de carbono (BUDAVARI, 1989).

De cheiro doce, pungente, parecido com benzeno. A concentração limite na água, a partir da qual se detecta odor, é de 0,024-0,17 mg.L⁻¹ e para gosto é de 0,04-0,12mg.L⁻¹ (WHO, 2005).

Principais usos. Em explosivos; em muitos outros compostos orgânicos; como solvente para tintas, óleos, colas, resinas; na extração de vários princípios botânicos; na produção de polímeros e borracha; e como aditivo de gasolina (BUDAVARI, 1989; WHO, 2005).

Impurezas. Tiofeno, sulfeto de carbono, compostos de enxofre como mercaptana (97), outros hidrocarbonetos (benzeno; ciclohexano; metilciclohexano; 3-metil-hexano; 3-

etil-pentano; heptano; 2,2,4-trimetil-pentano; 1,1-dimetil-ciclopentano; 1,2 ou 1,3-deimetil-ciclopentano)

Toxicidade. Para exposição aguda, os efeitos predominantes são enfraquecimento do sistema nervoso central e irritação das mucosas. Fadiga e sonolência são efeitos mais sensíveis. Em exposição prolongada os efeitos são praticamente os mesmos (WHO, 2005). Vapores irritantes (MORITA, 1972). IARC concluiu que não há evidências para carcinogenicidade de tolueno em animais e humanos, classificando-o no Grupo 3 (WHO, 2005).

Em humanos, o tolueno é provavelmente absorvido completamente pelo trato gastrointestinal depois de assimilação oral. O composto é rapidamente distribuído em animais e ocorre pelo tecido adiposo de modo semelhante a administração por inalação e oral. Em seguida, o composto é preferencialmente encontrado no tecido adiposo, seguindo pelas glândulas adrenais, rins, fígado e cérebro. Tolueno é rapidamente convertido no fígado, o qual é posteriormente conjugado e eliminado na urina (WHO, 2005).

Ocorrências ambientais. Quando o tolueno é liberado em água superficial (meia-vida de 5h à 25°C, que aumenta com a profundidade da coluna d'água), é rapidamente volatilizado para o ar (meia-vida de 13h a um dia). No ar é degradado rapidamente. No solo o tolueno é biodegradado depois de 20 dias (63-86%). A remoção por degradação biológica da água superficial é menos eficiente (WHO, 2005).

O composto pode estar associado a materiais sintéticos da cobertura comumente usada para proteger tanques de armazenagem de água potável (WHO, 2005).

Tabela 2.3 – Principais características físico-químicas do tolueno

C_7H_8	C (91,25%); H (8,75%)		
Ponto de ebulição	110,623 °C		
Ponto de congelação	-94,991 °C		
Ponto de fulgor	4,4 °C		
Temperatura de auto-ignição	480 °C		
d_4^{10} 0,87615 Kg.L ⁻¹	d_4^{25} 0,86231 Kg.L ⁻¹	d_4^{30} 0,85769 Kg.L ⁻¹	
n_D^{20} 1,49693	n_D^{25} 1,49413		
DL ₅₀ (em ratos)	7,53 g.Kg ⁻¹ (via oral)		
Solubilidade em água	0,627 g.L ⁻¹ (25°C)		
Ponto azeotrópico com a água	84,1 °C (86,5% em peso)		
Pressão de vapor	3,78 kPa (25°C)		

Fontes: Budavari (1989), Lide (1995), WHO (2005) e Morita (1972).

Etilbenzeno

Líquido transparente, inflamável, praticamente insolúvel em água. Miscível em solventes orgânicos usuais (BUDAVARI, 1989). Seu limite de concentração em água para alterar as propriedades organolépticas são 0,002-0,13 mg.L⁻¹ (odor) e 0,072-0,2 mg.L⁻¹ (sabor) (WHO, 2005).

Principais usos. Está presente na mistura de xileno em níveis acima de 15-20 %, mistura essa utilizada em tinta industrial, em sprays inseticidas, e em mistura de gasolina. Usado também como solvente de resina, para conversão a monômero de estireno e como um constituinte de asfalto e nafta (BUDAVARI, 1989; WHO, 2005).

Toxicidade. Causa irritação nos olhos, mucosas e peles e em altas concentrações é narcótico (BUDAVARI, 1989). Na sua forma líquida, é facilmente absorvido por humanos pela pele e trato intestinal. Tanto distribuição quanto excreção são rápidos. Depósitos de etilbenzeno em tecido adiposo têm sido relatados e o composto pode ultrapassar a barreira placentária. Após biotransformado no organismo, é excretado na

urina, dentro de 24h. Não há evidências que etilbenzeno seja cancerígeno em humanos (WHO, 2005).

Efeitos ambientais. A fonte primária de etilbenzeno no ar é indústria petrolífera. Devido à interação solubilidade em água e pressão de vapor, pode dispersar-se na atmosfera, se liberado no ambiente. A biodegradação em solo ocorre em condições aeróbias (meia-vida de 24,2 dias). Em água, pode ser biodegradado também em condições aeróbias (WHO, 2005).

Tabela 2.4 – Principais características físico-químicas do etilbenzeno

C_8H_{10}	C (90,50%); H (9,50%)
Ponto de ebulição	136,25°C
Ponto de congelação	-95,01°C
Ponto de fulgor	18°C
d_{25}^{25}	0,866 Kg.L ⁻¹
n_D^{25}	1,4932
DL ₅₀ (em ratos)	5,46 g.Kg ⁻¹ (via oral)
Pressão de vapor	0,933 kPa (20°C)
Solubilidade em água	152 mg.L ⁻¹ (20°C)

Fonte: Budavari (1989) e WHO (1993b, 2005).

Xilenos

Isolado pela primeira vez do destilado cru da madeira. O xileno é uma mistura comercial de três isômeros orto, meta e para-xileno, onde o isômero meta predomina. Praticamente insolúvel em água, porém miscível em álcool absoluto, éter e muitos outros líquidos orgânicos (BUDAVARI, 1989).

Altera as propriedades organolépticas da água em concentrações de 0,02-1,8 mg.L⁻¹ (odor) e 0,3-1,0 mg.L⁻¹ (sabor) (WHO, 2005).

Principais usos. Agente clareador (óleo de imersão) em técnicas microscópicas, solvente, matéria prima para produção de ácido benzóico, ácidos anidridoftálico, isoftálico e terftálico, assim como seus ésteres dimetil; usado na fabricação de fibras poliéster, fabricação de outros orgânicos e corantes, esterilizante *catgut* (cirúrgico); fabricação de inseticidas e produtos farmacêuticos; detergentes; solvente de tintas e adesivos; e utilizado extensivamente na mistura da gasolina (BUDAVARI, 1989; WHO, 2005).

Impurezas. Etilbenzeno, parafina e compostos de enxofre (MORITA, 1972).

Toxicidade. Semelhantes ao tolueno, porém seus vapores são mais irritantes (MORITA, 1972). Reduzido tempo de exposição pode afetar as reações, coordenação motora e equilíbrio. Narcótico em altas concentrações. Sua toxicidade crônica ainda não está muito bem definida, porém sabe-se que é muito menos tóxico que benzeno. Não há dados suficientes de toxicidade por ingestão. Em humanos, após inalação, 60-65% do xileno é absorvido. Outra importante via de entrada é a pele. Sua distribuição é rápida e pode ultrapassar a barreira placentária. É armazenado no tecido adiposo, onde uma grande parte é convertida e excretada na urina. Não há evidências de carcinogenicidade para xilenos (WHO, 2005).

Efeitos ambientais. Devido sua volatilidade, o xileno é emitido freqüentemente no ar (meia-vida de alguns dias), inclusive se lançado em água superficial. Podem ser degradados em água subterrânea, em condições aeróbias, já em condições anaeróbias a biotransformação não é esperada (WHO, 2005).

Tabela 2.5 – Principais características físico-químicas dos xilenos

C ₈ H ₁₀	C (90,50%); H (9,50%)		
	Orto	Meta	Para
Ponto de ebulição (°C)	144,414	139,3	138,348
Ponto de congelação (°C)	-25,175	-47,872	13,263
Ponto de fulgor (°C)	17	25	25
d ₄ ²⁰ (Kg.L ⁻¹)	0,88020	0,8801	0,86105
d ₄ ²⁵ (Kg.L ⁻¹)	0,87596	0,85990	0,85669
n _D ²⁰ (Kg.L ⁻¹)	1,50543	1,5058	1,49581
n _D ²⁵	1,50292	1,49464	1,49325
DL ₅₀ (em ratos)	---	7,71 mL.Kg ⁻¹ (oral)	---
Pressão de vapor à 25°C (kPa)	0,906	1,11	1,17
Solubilidade em água	0,18 g.L ⁻¹ (a 20°C)	0,2 (a 25°C)	0,2 (a 20°C)
Solubilidade em	Álcool e éter.	Álcool abs., éter e líq. orgânicos.	Álcool abs., éter e líq. orgânicos.
Ponto azeotrópico com água	92 °C (64,2% em peso)		

Fontes: Budavari (1989), Lide (1995), WHO (1993c, 2005) e Morita (1972).

Álcool etílico

Líquido incolor, muito móvel, inflamável, de odor característico e gosto ardente. Absorve água rapidamente do ar. Obtido da fermentação do amido, açúcar e outros carboidratos; do resíduo líquido do etileno, acetileno e sulfeto; pela hidrólise do sulfato de etila e oxidação do metano.

Principais usos. Usado em bebidas alcólicas em adequadas diluições, como solvente em laboratório e indústria, em produção de álcool desnaturado, fármacos, em perfumes, em sínteses orgânicas e como aditivo da gasolina.

Toxicidade. Em humanos pode causar náuseas, ânsia de vômito, rubor, excitação ou depressão mental, sonolência, percepção prejudicada, descoordenação, coma, levando a morte.

Tabela 2.6 – Principais características físico-químicas do etanol.

C ₂ H ₅ OH	C (52,14%); H (13,13%); O (34,74%)
Ponto de ebulição	78,5°C
Ponto de congelação	-114,1°C
Ponto de fulgor	13°C
Solubilidade em água	Solúvel
Solub. em solventes orgânicos	Solúvel
d ₄ ²⁰	0,789 Kg.L ⁻¹
n _D ²⁰	1,361
DL ₅₀ (em ratos adultos jovens)	7,06 g.Kg ⁻¹ (via oral)

Fontes: Budavari (1989).

2.2. A poluição de recursos hídricos por VOC's

O uso das águas superficiais torna-se cada vez mais problemático, em virtude da precariedade dos sistemas de saneamento básico, da quantidade insuficiente e dos elevados custos dos sistemas de tratamento necessários para o atendimento aos padrões de potabilidade (CASARINI *et al*, 2001). O uso de águas subterrâneas para o abastecimento público no Estado de São Paulo vem crescendo gradativamente. Atualmente, 71,6% dos municípios do Estado são abastecidos, total ou parcialmente, por águas subterrâneas (CETESB, 2004).

A poluição dos recursos hídricos por contaminantes químicos, entre outros, é um problema de alcance mundial. Poucas áreas povoadas, em qualquer lugar, não sofrem de alguma forma com a poluição. Ainda dentro desse aspecto, a poluição da água subterrânea por produtos químicos orgânicos é um problema que causa grande

preocupação (BAIRD, 2002). A Tabela 2.7 apresenta os valores orientadores para BTEX, controlados na água subterrânea, em alguns países do mundo.

Tabela 2.7 – Comparação das concentrações orientadoras de BTEX, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ para as águas subterrâneas no Estado de São Paulo com as concentrações orientadoras internacionais.

Substância ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Valor de Intervenção ¹	EPA/USA ²	CEE ³	Canadá ⁴	USA			
		Potabilidade		Quebec	Alemanha ⁵	Connecticut (6)	Holanda ⁸ (7)	
Benzeno	5	5	1	5	1	1	1	30
Tolueno	170	40	---	100	---	1400	1000	1000
Etilbenzeno	200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Xilenos	300	20	---	60	---	10	---	70

(1) São Paulo - com base na Portaria MS 1469/2000 (em vigor na época), atualizada pela Portaria MS 518/2004

(2) USA - USEPA

(3) CEE – Potabilidade / Comunidade Econômica Européia

(4) Canadá - *Groundwater Severe Contamination Indicator*

(5) Alemanha – Valor gatilho

(6) USA Connecticut – Critério com base no risco

(7) USA Connecticut – Proteção às águas subterrâneas

(8) Holanda – Critério de multifuncionalidade

(---) Não estabelecido (ND) Não declarado

Fonte: CASARINI, 2001.

A EPA realizou um levantamento em 2% do suprimento de água dos norte-americanos e constatou a presença de alguns contaminantes como os solventes clorados e os hidrocarbonetos componentes da gasolina e outros derivados do petróleo (BAIRD, 2002). Nele, o clorofórmio foi encontrado em 25 – 50% dos locais; o etilbenzeno e o clorobenzeno foram encontrados freqüentemente em poços próximos aos locais com resíduos; e já o tetracloreto de carbono, xilenos, benzeno e tolueno, estavam presentes em um menor número nos locais pesquisados. A contaminação por BTEX pode até inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados (SILVA *et al*, 2002).

Os produtos químicos mencionados no relatório da USEPA atingem, em maior escala, águas subterrâneas e superficiais próximos aos locais onde foram fabricados ou descartados. As fontes de contaminação por essas substâncias orgânicas abrangem vazamentos de depósitos de lixo químico, vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis e derrames acidentais desses produtos (BAIRD, 2002;

ARAMBARRI *et al*, 2004), que nos últimos anos têm ocorrido com maior frequência (SANTOS *et al*, 1996). Para se ter uma idéia da magnitude do problema, existem no Brasil mais de 33.620 postos revendedores de combustíveis (ANP, 2006), os quais estão sujeitos a adequações às normas ambientais vigentes. Nos últimos anos, houve um número significativo de ocorrências de vazamentos de combustíveis potencializados pela inadequada manutenção dos reservatórios, contribuindo para o risco de explosões e incêndios, além de contaminação do solo, corpos d'água subterrâneos e superficiais (CETESB, 2004).

Ao escoarem pelo solo, as águas pluviais podem carrear impurezas para as coleções superficiais de água. As concentrações destas impurezas vão depender de vários fatores, dentre eles, uso e ocupação do solo, fatores hidrológicos; duração, quantidade e frequência das chuvas; tipo de cobertura ou pavimentação; vegetação existente, e estrutura e composição do solo. De qualquer forma, o teor de impurezas na água de drenagem é maior no início do escoamento (MOTA, 1995).

As impurezas das águas pluviais originam-se no meio urbano, de poluentes atmosféricos, carreados pela chuva, poeiras e lixo; erosão do solo; uso de defensivos e fertilizantes em jardins, etc. As águas de infiltração, carreando impurezas, podem causar a poluição de mananciais subterrâneos. Isso porque a maior parte de água subterrânea se origina da superfície do solo, sendo a recarga feita da precipitação, cursos d'água e reservatórios superficiais (MOTA, 1995). Em caso de derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano, por compostos tóxicos, como BTEX (SANTOS *et al*, 1996).

As fontes de poluição das águas superficiais, de acordo com a forma são classificadas em pontuais, que têm um local determinado de lançamento; ou difusas, que alcançam os mananciais de forma espalhada, dificultando a sua identificação (VON SPERLING, 1997; MOTA, 1995).

Na verdade, muitas substâncias decaem rapidamente ou são imobilizadas no solo, de maneira que, o número de compostos com persistência e mobilidade suficientes para deslocar-se até o lençol freático e contaminar as águas subterrâneas é relativamente pequeno. O comportamento posterior dos compostos orgânicos que migram para o lençol freático depende significativamente de sua densidade em relação à da água, que é $1,0 \text{ g.mL}^{-1}$, a 25°C (BAIRD, 2002). O potencial poluente da gasolina está diretamente relacionado com os hidrocarbonetos aromáticos de maior solubilidade em água, em destaque, os compostos BTEX (TIBURTIUS *et al*, 2004; *Id*, 2005). Na verdade, em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Por ser muito pouco solúvel em água, a gasolina derramada inicialmente estará presente no subsolo como líquido não aquoso menos denso que água. Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente (CORSEUIL & MARINS, 1997), formando uma massa pouco miscível que flutua sobre o lençol freático. É o caso dos BTEX, que muito lentamente, por décadas ou séculos, dissolvem-se gradualmente na água, proporcionando assim, um suprimento contínuo de contaminantes para as águas subterrâneas. Dessa forma, vão se desenvolvendo plumas de contaminação na direção do fluxo de água, contaminando portanto, todo o volume do aquífero (BAIRD, 2002).

Os compostos BTEX são os mais solúveis e água, dentre os hidrocarbonetos, ocorrendo com frequência nas águas subterrâneas (BAIRD, 2002). Para agravar ainda mais a situação, os compostos BTEX em presença de etanol, como acontece com a gasolina brasileira, podem ter sua solubilidade e mobilidade na pluma de contaminação potencializados e seu tempo de degradação retardado. Tais compostos são solúveis em álcool e este, em água, meio no qual apresenta alta mobilidade, ocasionando um aumento na concentração dos hidrocarbonetos na água (CORSEUIL & MARINS, 1997; MORENO & CORSEUIL, 2001). Quando a gasolina entra em contato com o meio aquoso, o etanol presente nesse combustível passa para a fase aquosa e poderá aumentar ainda mais a solubilidade do BTEX nesta fase. A este processo dá-se o nome de **cossolvência**, definido como a capacidade de um determinado solvente aumentar a solubilidade de um soluto em um outro solvente (FERNANDES & CORSEUIL, 1996;

CORSEUIL *et al*, 1996). Os mesmos pesquisadores demonstraram aumento na solubilidade dos solutos com o aumento do percentual de volume do cossolvente. Os resultados indicam que há diferenças no comportamento de solubilidade destes compostos, sendo menor para o *o*-xileno (mais hidrofóbico), seguido pelo tolueno e benzeno. O efeito da cossolvência foi observado até mesmo em presença de 1% de etanol, como mostra a Tabela 2.8. Corseuil *et al* (1996) ressaltam ainda que o efeito da cossolvência pode levar a pluma de contaminação de BTEX a proporções maiores que o observado normalmente.

Tabela 2.8 – Solubilidade dos solutos em água (mg.L⁻¹) em função de volume (%) do cossolvente.

Cossolvente	Solute			
	Etanol	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -xileno
0,0	1800,0	627,0	180,0	
1,0	1819,2	595,8	224,8	
2,2	1848,8	630,1	247,9	
4,0	1924,2	670,9	263,7	
10,0	2123,2	774,2	296,9	
16,0	2312,0	922,0	391,2	
22,0	2520,1	1036,0	527,5	

Fonte: Fernandes & Corseuil, 1996.

Santos *et al* (1996), encontraram indícios que, em caso de uma contaminação de aquíferos por misturas de etanol e hidrocarbonetos monoaromáticos, a pluma de contaminação do benzeno se deslocará sem degradação até completar-se a degradação do etanol. Observou-se nesse experimento a degradação do etanol como substrato preferencial. Nos ensaios em que a degradação ocorreu na ausência de etanol, verificou-se inexistência do período estacionário na degradação do benzeno. O problema se agrava mais, uma vez que, é sabido que os compostos BTEX são mais facilmente degradados em condições aeróbias. Dessa forma, a sua degradação pode ocorrer de forma incompleta se o suprimento de oxigênio for totalmente utilizado para a degradação do etanol.

De outro lado, Corseuil *et al* (1996) ressaltam que, apesar dos efeitos negativos observados pela presença de etanol na gasolina nos casos de contaminação, estes são menores que os efeitos positivos da diminuição da poluição atmosférica, se comparado com a gasolina pura.

2.3. Processos de remediação de sítios contaminados

As medidas de proteção dos recursos hídricos subterrâneos devem ser adotadas com os objetivos de garantir a quantidade da água do manancial e preservar a sua qualidade (MOTA, 1995). As águas superficiais podem ser purificadas com relativa facilidade e rapidez, enquanto que a poluição da água subterrânea é um problema de longo prazo, muito mais difícil de ser resolvido e muito mais oneroso (BAIRD, 2002), uma vez que o acesso à esse recurso e à contaminação existente nele são mais difíceis, requerendo técnicas mais sofisticadas.

Vários processos físicos, químicos e biológicos, tais como a adsorção em carvão ativado, torres de aeração (*air stripping*), *pump and treat*, *air sparging*, *soil flushing*, *soil washing*, barreiras permeáveis reativas, oxidação química, degradação biológica, extração de vapores do solo, recuperação de produto livre, bioventilação, extração com solventes, incineração e biorreatores, têm sido usados para remover poluentes orgânicos de águas subterrâneas, superficiais e solos subsuperficial (CARREÑO & PEÑA, 2003; CORSEUIL *et al*, 1996; CORSEUIL & MARINS, 1997; SANTOS *et al*, 1998).

Os VOC's presentes em águas residuárias podem ser removidos pela passagem de ar ascendente, de maneira que os materiais voláteis sejam transferidos para a fase gasosa; ou aqueles presentes em baixa concentração em uma massa de ar úmido, podem ser destruídos (95 – 99%) por processos de oxidação catalítica (BAIRD, 2002).

A maioria dos processos usados para restaurar a qualidade das águas pode ser implementado para controlar os movimentos das plumas de contaminação, tratamento de águas subterrâneas e/ou descontaminação de solos, mas em razão da associação de diferentes características apresentadas em cada local, dos elevados custos e dos longos

períodos de tempo das técnicas de remediação para tornar as águas potáveis novamente, tem-se dado grande ênfase ao estudo de modelos matemáticos que simulam e prevêm o processo de transporte e de degradação (SILVA *et al*, 2002).

Processos físicos e químicos para remediação de água contaminada

Pump and treat

Neste procedimento a água contaminada por poluentes orgânicos é retirada por bombeamento, submetida a um processo de remoção de poluentes, podendo, após tratamento, ser reinjetada no aquífero, no caso das condições hidrogeológicas serem favoráveis, para melhorar a eficiência do sistema, já que o superbombeamento altera o gradiente hidráulico do sistema aquífero em tratamento. É efetiva para a remoção de grandes quantidades de contaminantes não aquosos menos densos que a água, dissolvidos em água subterrânea, em relativo espaço de tempo. É uma tecnologia dita como não-destrutiva, uma vez que não degrada ou atenua a toxicidade dos contaminantes no aquífero. A técnica, por si só, apenas remove esses contaminantes. Em alguns casos, um sistema *pump-and-treat* sozinho pode não ser capaz de atender os padrões de descontaminação exigidos pela legislação ambiental. Normalmente, as técnicas utilizadas na depuração dessa água bombeada correspondem a processos de *air stripping* e extração por adsorção em carvão ativado. Embora eficientes, a remoção implica na liberação de gases poluentes para a atmosfera e para algumas formações geológicas, a eficiência de remoção pode ser extremamente baixa. (SANTOS *et al*, 1998; TIBURTIUS *et al*, 2004).

Air Sparging

Consiste basicamente de injeção de ar na zona saturada, valendo-se de poços horizontais e verticais e com o uso de um compressor de ar, poços de injeção, linhas de distribuição tubulações de superfície, e em alguns casos inclui também um sistema de extração de vapor com poços de extração/linhas de tubulação e sistema de tratamento de vapor, com

o objetivo de promover a passagem do contaminante da fase líquida para a fase gasosa. É também uma tecnologia não destrutiva. Diversos parâmetros podem ser usados para monitorar o impacto de um sistema *air sparging*. O melhor deles é a medição de oxigênio dissolvido, acompanhamento da elevação do nível estático do lençol freático, monitoramento da pressão do vácuo no solo (se o sistema de extração de vapor for empregado concomitantemente) e avaliação das concentrações de VOC na matriz gasosa. O alvo para o uso da tecnologia *air sparging* é para áreas contaminadas por compostos voláteis, halogenados, não-halogenados e óleos. Essa técnica vem sendo amplamente utilizada na Europa, na última década e tem sido cada vez mais implementada nos Estados Unidos e Canadá. Essa tecnologia pode ser implementada próximo a áreas residenciais - postos de serviços. O processo pode estimular a bioremediação *in situ* graças ao aumento da oxigenação. Os componentes dos sistemas estão facilmente disponíveis e a tecnologia é relativamente simples (SANTOS *et al*, 1998).

Air stripping

Neste processo, a corrente de água contaminada é misturada com uma corrente de ar descontaminado, e esse contato faz com que o ar remova as substâncias orgânicas dissolvidas na água. É uma tecnologia de remoção por aeração que permite a transferência de contaminantes orgânicos da fase líquida para a gasosa. É também uma tecnologia não destrutiva. Os equipamentos utilizados para conduzir este processo são classificados de torres, tanques e lagoas. A água contaminada é introduzida no topo da torre e flui por um sistema interno de chicanas ou de grades, projetadas para espalhar a água em uma superfície grande. Conforme a água percorre a torre, um ventilador circula ar pela torre, e as chicanas ou as grades fazem com que o ar entre em contato com a água. Durante esse contato, o ar remove as substâncias orgânicas dissolvidas na água. A torre de fluxo contracorrente parece ser a configuração de equipamento mais apropriada para tratamento de água contaminada. Em muitos sítios onde há sistemas de *ar stripping* existe a necessidade de implantar tecnologias para controlar e separar as emissões contaminadas antes de serem lançadas para a atmosfera. Essa tecnologia é limitada para compostos solúveis e com alta volatilidade, como BTEX. Em virtude de constituir-se

como um sistema simples de ser operado e por ocupar um espaço mínimo, é uma alternativa para tratamento de água subterrânea contaminada em postos de serviços (SANTOS *et al*, 1998).

Adsorção em carvão ativado

A adsorção é uma tecnologia de baixo custo e grande eficiência, usado para remoção de baixas concentrações de VOC's em correntes tanto de água quanto de vapor, através de carvão ativado ou adsorventes sintéticos. Esses adsorventes podem ser facilmente regenerados através de tratamento com vapor, dessorção com solventes dentre outras técnicas (BAIRD, 2002). A competitividade de adsorção dos compostos oxigenados da gasolina e BTX causa uma diminuição da ordem de 30% na capacidade de remoção do carvão ativado (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Oxidação catalítica

Neste processo, o vapor de água é aquecido à 300-500°C por um tempo curto, sobre platina. O processo é eficiente, embora bastante dispendioso, pelo alto custo de energia para aquecimento de grandes volumes de vapor de água e pelo material usado na confecção dos catalisadores, na sua maioria, à base de metais nobres, de elevado custo (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Barreiras reativas permeáveis

São barreiras construídas em uma grande e estreita cavidade, abaixo da superfície do terreno e perpendicular ao fluxo d'água subterrânea, para eliminar a contaminação. São preenchidas com materiais reativos (ou adsorventes) e areia, facilitando a permeabilidade, uma vez que permitem a passagem de água pelos poros, no entanto, os materiais reativos (ou adsorventes) que preenchem a barreira impedem que os compostos poluentes ultrapasse-a, reduzindo sua mobilidade e toxicidade. A tecnologia das Barreiras Permeáveis Reativas são um método de remediação que emprega tratamentos físicos, químicos ou biológicos *in-situ*, usando meios reativos ou

adsorventes. Em alguns sítios contaminados, a parede da barreira é parte de um canal que direciona a água contaminada até a parte reativa da parede. São mobilizadores de certos contaminantes como metais pesado, resíduos radioativos, produtos petrolíferos, produtos químicos industriais (solventes clorados menos densos que a água e solventes clorados mais densos) e fertilizantes. É uma forma de tratamento de instalação não complicada, operações reduzidas e manutenção de baixo custo, além de permitir que o terreno acima da barreira seja utilizado para outros fins (CARREÑO & PEÑA, 2000).

Processos oxidativos avançados (POA's)

Nos últimos anos, esses processos têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. O processo fundamenta-se na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{HO}$) fortemente oxidante, que reage permitindo a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. A produção de radical hidroxila pode ser a partir da fotocatalise heterogênea, na presença de TiO_2 (TiO_2/UV), fotólise assistida por peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e sistemas Fenton (TIBURTIUS *et al*, 2004; *Id.*, 2005).

O processo de degradação fotoquímica de benzeno, por exemplo, inicia-se, segundo Tiburtius *et al* (2005), pela adição do radical hidroxila à dupla ligação do anel aromático, gerando intermediários de natureza fenólica, que são degradados em tempos de reação de 30 min. A concentração de BTX foi reduzida até valores inferiores a $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (inicialmente em 20mg.L^{-1}). Merece destaque a eficiência do sistema Fenton em associação à radiação UV-A, na degradação de BTX e intermediários fenólicos.

Fotólise

A fotólise direta, a radiação ultravioleta emite fótons que podem ser absorvidos por moléculas orgânicas, gerando espécies eletronicamente excitadas que transferem elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres. Estas espécies

radiculares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peroxi que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados. Em geral, esse processo é mais atrativo em fase gasosa, devido à baixa absorção de UV pelo ar. Ao ser avaliada a eficiência da luz UV no sucesso do processo, verificou-se que sem a presença de peróxido de hidrogênio, a taxa de oxidação dos compostos orgânicos não é eficiente (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Ozônio

Associado à radiação UV, seu poder aumenta significativamente, em função da geração do forte oxidante radical hidroxila. O inconveniente da utilização da técnica é a liberação de compostos para o ar (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Fotocatálise heterogênea

Envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de *band gap*. A adsorção de fótons com energia superior à energia do *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^*) na banda de valência. Essas lacunas mostram potenciais bastantes positivos na faixa de +2,0 a 3,5 eV. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas HO^* a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequente oxidar o contaminante orgânico (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Remediação natural de água contaminada

A remediação natural refere-se a processos físicos, químicos e biológicos facilitadores da degradação. Limitam bastante o deslocamento dos contaminantes, reduzindo, assim, a sua extensão no ambiente. É uma das estratégias de gerenciamento que tem sido empregada na recuperação de locais contaminados por derivados de petróleo. Está baseada em mecanismos naturais de atenuação como a diluição, dispersão, adsorção e

degradação, que podem limitar ou reduzir a extensão da contaminação subsuperficial (CORSEUIL & MARINS, 1997; MORENO & CORSEUIL, 2001; TIBURTIUS *et al*, 2004).

Biorremediação

É considerada a alternativa mais econômica de recuperação de aquíferos, isso quando os contaminantes podem ser degradados pela ação de microorganismos (SANTOS *et al*, 1996) e a mais utilizada na degradação de BTX (TIBURTIUS *et al*, 2004), quer seja pela biomassa autóctone ou introduzida. De forma geral, o processo baseia-se em acelerar reações de biodegradação, nos quais os microorganismos do meio utilizam-se dos contaminantes para processos vitais, transformando-os em subprodutos inócuos como dióxido de carbono e água (SANTOS *et al*, 1996). O processo fundamenta-se na oxidação biológica por microorganismos, decompondo a matéria orgânica em substâncias mais simples como CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos (TIBURTIUS *et al*, 2004).

O progresso significativo da biorremediação deu-se em meados dos anos 80, quando foram desenvolvidos processos para identificação, isolamento, e reprodução em grandes quantidades de bactérias específicas para metabolizar hidrocarbonetos e organoclorados. Processos biológicos para o tratamento de água residuária podem ser divididos, de uma forma mais ampla, em aeróbio e anaeróbio, sendo que em cada divisão cabem muitas outras sub-divisões. Segundo Harrison (1996), os níveis de tolerância desses processos são difíceis de definir precisamente, mas alguns indicativos podem ser relacionados, como o efeito tóxico do benzeno em tratamento aeróbio em água residuária (50 – 200 mg.L⁻¹), e limitações da biomassa autóctone (CORSEUIL, 1994), que por mais que as condições do meio estejam altamente favoráveis de nutrientes e receptores de elétrons, o início da oxidação microbiana dos compostos é retardado em sistemas contendo pequenas populações microbianas. Esse retardo pode ser necessário para a ocorrência de populações microbianas críticas.

A atenuação reduz o potencial de contaminação dos locais onde ocorreram derramamentos de gasolina, que transforma espécies poluentes em compostos inócuos à saúde humana (TIBURTIUS *et al*, 2004). Os processos de biodegradação microbiológica e fotoxidação química são os dois únicos processos naturais que eliminam os hidrocarbonetos, transformando-os em outros compostos.

Santos *et al* (1996), em estudos de biorremediação de solos contaminados com benzeno e etanol, concluíram que existe uma biomassa autóctone (nativa) em concentração suficiente para metabolizar estes contaminantes (dentro das condições testadas), mesmo em solo que não tenha sido previamente contaminado. Cabe relatar que, a meia-vida dos compostos BTEX em solo é de apenas alguns dias (BAIRD, 2002).

Fitorremediação

Já na fitorremediação - processos envolvidos na remediação de solos, sedimentos e sistemas de aquíferos contaminados por meio da seleção e utilização de espécies vegetais, podem ser citados a fitoextração, que envolve a acumulação de altas concentrações de metais e radionucleotídeos nas porções aéreas de plantas visando a sua remoção ou redução no solo; a utilização do potencial transpirativo de árvores freatófitas, visando o controle da poluição de aquíferos por substâncias capazes de percolar no solo; e a rizofiltração – remoção de metais pesados da água através da sua absorção pelo sistema radicular; além de potencializar a biodegradação no solo, sedimentos e aquíferos. Uma vez absorvidos pela raiz, os contaminantes podem ser degradados ou detoxificados nos tecidos aéreos da planta (fitotransformação) e também podem ser transformados cometabolicamente pela ação de enzimas ou microorganismos associados à raiz (MORENO & CORSEUIL, 2001).

Em seu experimento de fitorremediação, Moreno & Corseuil (2001), concluíram que a fitorremediação pode facilmente superar os possíveis impactos negativos ocasionados por vazamentos contendo misturas de etanol e BTEX, retardando o transporte deste álcool e de outros constituintes solúveis da gasolina pelo processo de sorção à superfície

radicular. Concluíram também que a presença de elevadas concentrações de etanol pode determinar situações de anoxia, que pode ser tóxico para os microorganismos.

Diante de todos os fatores negativos envolvidos em muitos processos de remediação, cabe salientar a importância da implantação de um programa de reutilização de recursos hídricos em indústrias geradoras de efluentes contaminados. Segundo Mustafa & Santana (2000), a implantação de um programa de reutilização de efluentes líquidos beneficia, à princípio, três aspectos: conservação dos recursos hídricos naturais, preservação do meio ambiente e redução de custos. Sobre os aspectos de preservação do meio ambiente, programas de conservação, reuso e reciclo, implicam na redução das emissões atmosféricas oriundas da volatilização de compostos orgânicos presentes nos efluentes líquidos; minimização da contaminação do subsolo e aquífero subterrâneo por infiltração e vazamentos dos efluentes líquidos através das redes de coleta; e melhoria da qualidade ambiental dos recursos hídricos diretamente afetados com os lançamentos.

2.4. Adsorção de gases e líquidos em sólidos

Quando uma superfície sólida se encontra em contato com uma fase gasosa ou vapor, ocorre acúmulo de moléculas gasosas na interfase sólido-gás (RABOCKAI, 1979). Da mesma forma, quando o contato se dá entre um sólido e uma fase líquida (interfase sólido-líquido) também pode ocorrer o acúmulo de moléculas do líquido. A esse fenômeno dá-se o nome de **adsorção**. O sólido é chamado de **adsorvente** e o gás, vapor ou o líquido recebem o nome de **adsorvato**. O fenômeno reverso à adsorção é conhecido por **dessorção**.

Há casos, porém, em que uma molécula que se desloca sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida. O processo por ora descrito é conhecido como **acomodação** (ATKINS, 2004).

O processo de adsorção dos gases por sólidos tem as seguintes características (fatores que afetam o processo de adsorção):

- Seletividade. Alguns gases são adsorvidos em grandes quantidades, outros apenas em pequenas porções e alguns não são adsorvidos por um determinado adsorvente (CROCKFORD, 1977). A adsorção de um adsorvato orgânico presente em um solvente também orgânico é muito menor que quando presente em solução aquosa (CURBELO, 2002).
- Velocidade. A velocidade, no entanto, depende do grau de saturação do adsorvente. É mais elevada quando somente pequena fração da área do adsorvente está saturada (CROCKFORD, 1977). A adsorção física de gases ou vapores sobre adsorvente sólidos é extremamente rápida. A viscosidade da solução é um fator ativo sobre a velocidade de adsorção, sendo possível que, diminuindo a viscosidade, haja um aumento na velocidade (CURBELO, 2002).
- Temperatura. A temperatura de adsorção é inversamente proporcional á quantidade adsorvida do gás (CROCKFORD, 1977). Normalmente com o aumento da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, à moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, sendo conseqüentemente dessorvidas da superfície (CURBELO, 2002).
- Área superficial. Terá maior poder de adsorção o adsorvente mais poroso, mantidos fixos os outros fatores (CROCKFORD, 1977). Os adsorventes mais notáveis são, portanto, sólidos altamente porosos tais como carvão e sílica-gel, que apresentam grandes áreas internas (cerca de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e pós finamente divididos (SHAW, 1975), permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido e excluindo partículas com diâmetros maiores. Em geral, imagina-se que a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvida é única e exclusivamente proporcional à superfície específica. Um dos métodos para determinação da **superfície específica** de um adsorvente, baseia-se na quantidade de N_2 adsorvida pelo material (em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a -196°C (ponto de ebulição do gás nitrogênio). Esse método, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller, é conhecido como isoterma de adsorção BET, sendo bastante adotado na indústria para a estimativa da área superficial dos sólidos (ATKINS, 2004). Na verdade o gás nitrogênio é uma

molécula pequena e quando o processo visa a adsorção de uma molécula maior, grande parte desta superfície específica torna-se inacessível (CURBELO, 2002).

- Natureza química do adsorvente. O tratamento prévio e o método de preparação determinam a porosidade do produto, assim como sua pureza (CROCKFORD, 1977). Quando adsorventes trabalham em processos em meio líquido, sofrem inicialmente ação na superfície externa. A superfície interna destes sólidos deve ser acessível através de poros ou capilares com diâmetros superiores aos necessários para uma adsorção rápida de gás. A difusão do adsorvato em direção à superfície interna opera-se lentamente no solvente e deve ser ainda mais lenta dentro dos capilares menores (CURBELO, 2002).
- Pressão parcial do gás. A grandeza da adsorção por unidade de massa do adsorvente depende da pressão parcial do gás adsorvido, porém, depois de atingido o grau de saturação do adsorvente, essa condição não terá efeito algum sobre a quantidade adsorvida (CROCKFORD, 1977).
- Reversibilidade. Na maioria dos casos a adsorção é um processo reversível. O processo de dessorção pode ser alcançado pela queda da pressão, por exemplo (CROCKFORD, 1977).

De uma forma geral, a adsorção em soluções tem as mesmas características que a adsorção em fase gasosa. Nos casos de adsorção sólido-líquido, convém fazer algumas considerações:

- Em geral, o solvente ou o soluto é adsorvido, mas raramente os dois. Quando mais de um soluto estiver presente na solução, um, será possivelmente mais adsorvido que o outro (CROCKFORD, 1977). Verifica-se uma competição entre as moléculas de soluto e de solvente pelos sítios de adsorção disponíveis na superfície do sólido (RABOCKAI, 1979). A grandeza da adsorção é determinada pela maneira em que o soluto altera a tensão superficial do solvente. As substâncias que abaixam mais

fortemente a tensão superficial são as mais fortemente adsorvidas (CROCKFORD, 1977).

- A quantidade de soluto adsorvida por uma dada massa de adsorvente, a uma temperatura constante, é função da concentração do soluto (CROCKFORD, 1977).

O fenômeno de adsorção líquido-sólido obedece às leis de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração na superfície sólida do material adsorvente.

A adsorção de um soluto se efetua segundo uma sucessão de 4 etapas cinéticas:

1. Transferência do soluto na fase líquida para a película líquida que recobre o adsorvente. Essa transferência é feita por difusão e/ou convecção;
2. Transferência do soluto através da película líquida até a superfície do adsorvente. É caracterizada pelo coeficiente de transferência de massa global externa, parâmetro inversamente proporcional à resistência exercida pela película externa. A espessura dessa película e o coeficiente de transferência de massa global externa dependem das turbulências existentes no interior da fase líquida;
3. Difusão do soluto no adsorvente. Esta difusão pode acontecer no estado livre, no estado líquido intraparticular (o coeficiente de difusão porosa caracteriza essa migração), ou no estado combinado, de um sítio de adsorção a outro, adjacente (caracterizado pelo coeficiente superficial);
4. Adsorção, propriamente dita. Esse fenômeno corresponde ao sistema de menor energia e se caracteriza pelas interações soluto-suporte, que podem ser de 2 tipos: adsorção física ou adsorção química.

De uma forma geral, as etapas 1 e 4 são rápidas (transferência de massa através da película e a difusão no interior do adsorvente), controlando a cinética da adsorção (CARREÑO & PEÑA, 2003).

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pelas forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, pelas quais moléculas de adsorbato são atraídas. A superfície da fase sólida então torna-se completamente coberta por uma camada de moléculas ocorrendo a saturação dos sítios de adsorção (ORTIZ, 2000). Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, é possível diferenciar dois tipos de adsorção:

Adsorção física (fisissorção)

Na adsorção física podem estar envolvidos três fenômenos, sendo eles, adsorção monomolecular, adsorção multimolecular e condensação em poros ou capilares (SHAW, 1975).

As moléculas adsorvidas mantêm-se fixas à superfície do adsorvente por intermédio de forças semelhantes àquelas que existem entre as moléculas de um gás, sob pressão elevada. São forças de van der Waals (interação dipolo-dipolo). É caracterizada por um calor de adsorção relativamente baixo (CROCKFORD, 1977), comparando-se assim ao calor de vaporização do adsorbato (CASTELLAN, 1986) e a camada do adsorbato tem espessura maior que um diâmetro molecular, sendo constituída por várias camadas moleculares (CROCKFORD, 1977). Como as forças de van der Waals são iguais às que produzem liquefação, a adsorção não pode ocorrer a temperatura muito acima da temperatura crítica do adsorbato gasoso (CASTELLAN, 1986), quer dizer, a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. A entalpia de adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura de uma amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Esta pequena variação da entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso, uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade (ATKINS, 2004).

A adsorção física é, geralmente, reversível, isto é, diminuindo a pressão (ou concentração do soluto) o gás é desorvido ao longo da mesma curva de adsorção. Uma exceção a esta regra é observada quando o adsorvente contém muitos poros finos em capilares (MOORE, 1976).

Adsorção química (quimissorção)

Esse tipo de adsorção envolve uma reação entre as moléculas adsorvidas e as moléculas ou átomos superficiais do adsorvente. As moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes (ATKINS, 2004). Diferentemente da adsorção física, ocorre completa saturação da superfície por uma dada camada monomolecular e é caracterizada por um alto calor de adsorção (CROCKFORD, 1977). Esse calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química. Exceto em casos raros, a quimissorção é um processo exotérmico.

A adsorção não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente (CASTELLAN, 1986), ou seja, tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenadas máximo com o substrato, porém, segundo Moore (1976), às vezes uma camada fisicamente adsorvida pode se formar sobre uma camada subjacente adsorvida quimicamente. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvente é menor na adsorção química que na adsorção física. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície. Em raros casos, pode ocorrer a dissociação do adsorvato. Neste caso, ele passa a ter elevada mobilidade de translação na superfície (ATKINS, 2004). Em temperaturas baixas, a quimissorção é raramente reversível. Geralmente, o sólido deve ser aquecido a temperaturas mais elevadas e bombeado em alto vácuo para remover o adsorvente (MOORE, 1976).

A principal forma, até então, para distinguir entre a fisissorção e quimissorção era o da medida da entalpia de adsorção. Esse critério não é absolutamente válido, e dispõe-se agora de técnicas espectroscópicas modernas para identificar as espécies adsorvidas. A

entalpia de adsorção depende do grau de cobertura da superfície do adsorvente, principalmente pela interação das partículas adsorvidas.

Se as partículas se repelem, a adsorção fica menos exotérmica à medida que o recobrimento aumenta. A ocupação da superfície é desordenada até que a ordem seja imposta pelas exigências do empacotamento das partículas. Se as partículas adsorvidas se atraem mutuamente, tendem a se aglomerar em ilhas e o crescimento ocorre nas bordas destas ilhas. Os adsorvatos exibem transições ordem-desordem quando têm energia térmica suficiente para superar as interações entre as partículas, mas não suficiente para que sejam desorvidas (ATKINS, 2004).

Tabela 2.9 – Comparação entre os dois tipos principais de adsorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 10 kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20 kcal/mol
Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Dessorção fácil	A dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas

Fonte: Rabockai, 1979.

Isotermas de Adsorção

O comportamento da adsorção pode ser descrito com o uso de isotermas, as quais mostram a adsorção do material frente à concentração dos analitos na solução. A quantidade de soluto adsorvido varia com a concentração na solução, por unidade de adsorvente, porém, na maioria dos casos essa dependência é não linear (CARREÑO &

PEÑA, 2003). Tais quantidades podem ser obtidas por análise, representando os resultados experimentais, em condições de equilíbrio, num gráfico. A essa relação denominamos de **isoterma de adsorção**. O passo seguinte consiste na comparação da isoterma teórica com a obtida experimentalmente (RABOCKAI, 1979). Atkins (2004) afirma ainda que, o gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico e o **grau de recobrimento da superfície** – θ , depende da pressão do gás (ou concentração do soluto) em equilíbrio. A variação desse grau de recobrimento com a pressão (ou concentração), a uma temperatura constante, permite definir a isoterma de adsorção.

A medida do recobrimento de uma superfície é dada pelo grau de recobrimento - θ (Eq. 2.1), como sendo:

$$\theta = \frac{\text{Número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{Número de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (2.1)$$

ou também pode ser expresso pelo quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra e o volume do gás que corresponde ao recobrimento completo da amostra por uma camada monomolecular do gás (ou soluto):

$$\theta = \frac{V_a}{V_\infty} \quad (2.2)$$

onde V_∞ é o volume que corresponde ao recobrimento completo, e V_a é o volume adsorvido.

O carregamento do adsorvente (**qe**), determinado pela quantidade de analito adsorvido, em μg , por grama de adsorvente, é dado pela Equação (2.3).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{M} \quad (2.3)$$

onde C_0 é a concentração inicial do analito na amostra ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

C_{eq} é a concentração de analito na amostra em equilíbrio, após adsorção ($\mu\text{g.L}^{-1}$),

V é o volume da amostra (L), e

M é a massa de adsorvente (g).

Conhecido o volume da amostra, a concentração de adsorvente utilizada e obtidos os valores da quantidade adsorvida, traça-se a curva da isoterma de adsorção experimental, dada por q_e vs. C_e (CARREÑO & PEÑA, 2003).

Classificação de Brunauer

Stephen Brunauer classificou as isotermas de adsorção em cinco tipos principais, representadas na Figura 2.1 (RABOCKAI, 1979).

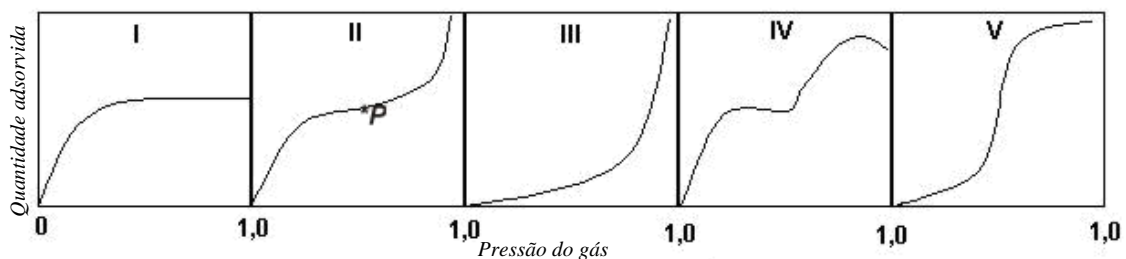


Figura 2.1 - Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido, segundo Brunauer.

Tipo I

Caracterizado por um aumento inicial rápido da quantidade adsorvida à medida que se aumenta a pressão do gás, até um valor limite. A partir de determinada pressão observa-se a tendência a um valor limite. Admite-se que esse valor corresponda à monocamada

completa. Isotermas desse tipo são observadas tanto em adsorção química quanto em alguns casos de adsorção física (sobre sólidos com estrutura de poros finíssimos). É denominada de Isoterma de Langmuir.

Tipo II

São isotermas muito freqüentes. Sua porção inicial ($*P$) corresponde à formação de monocamada, quando o sólido é não-poroso, ou inclui a formação de monocamada e condensação capilar no caso de sólido poroso. A partir de $*P$ ocorre adsorção em camadas múltiplas. São denominadas Isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

Tipo III

As isotermas deste tipo são raras. A adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Sua principal característica é a forte interação existente entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida que é maior que a interação deste com a superfície do adsorvente. Assim como no Tipo II, tende ao ∞ quando $C_{eq} / C_o \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos (CURBELO, 2002). À medida que aumenta a área ocupada, aumenta a adsorção com a formação de múltiplas camadas.

Tipo IV

Ocorre no caso de condensação capilar em sólidos porosos, apresentando um nivelamento perto da pressão de vapor de saturação. A formação de multicamadas não é limitada, fato que conduz a saturação.

Tipo V

Adsorção inicial é lenta, como no Tipo III, e ocorrem quando as forças de adsorção da primeira camada mononuclear são relativamente pequenas. Ocorre condensação capilar, assim como no Tipo IV.

Muitas isotermas de adsorção constituem casos intermediários entre dois ou mais dos tipos descritos. Além disso, existem algumas isotermas que não se enquadram na classificação de Brunauer, sendo as mais importantes, as isotermas escalonadas, que

estão geralmente associadas à adsorção sobre superfícies sólidas uniformes (SHAW, 1975).

O comportamento da adsorção costuma ser satisfatoriamente esclarecido pela modelização do processo, no entanto, é importante interpretar de forma correta a diminuição da concentração dos analitos em solução. Apenas a concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e uma equação do modelo de isoterma empírico não fornece evidências sobre o mecanismo real de sorção (GUEDES, 2004).

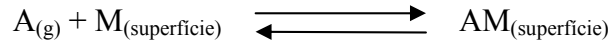
Isoterma de Langmuir (Tipo I)

Irving Langmuir, em 1916, admitiu pioneiramente que a superfície do sólido consiste em um certo número fixo de sítios ativos, sobre os quais pode ocorrer a adsorção. No caso de gás (ou vapor), a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à pressão quando as pressões são baixas. Sob pressões muito elevadas a quantidade adsorvida tende ao seu valor máximo. Se a fase gasosa é composta por vários gases, estes poderão competir entre si pelos sítios de adsorção da superfície sólida. A isoterma pode ser resumida a partir da condensação e evaporação de moléculas do adsorvato da superfície (MOORE, 1976; RABOCKAI, 1979). É conhecida como a isoterma mais simples, do ponto de vista de suas deduções.

Está baseada teoricamente em três hipóteses, segundo Atkins (2004):

- A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme, isto é, perfeitamente plana em escala microscópica, e
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A terceira hipótese pressupõe que não existam interações entre as moléculas adsorvidas. O equilíbrio dinâmico pode então ser descrito como:



No equilíbrio, segundo Atkins (2004), não há alteração líquida do recobrimento, isto é, a soma das duas velocidades de adsorção e de dessorção é nula.

A isoterma de Langmuir é definida pela Equação (2.4).

$$q_e = \frac{Kb C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (2.4)$$

Onde **b** e **k** são constantes de Langmuir.

O gráfico de **qe** vs. **Ce** (gráfico Tipo I) apresenta um perfil caracterizado por uma inclinação inicial independente do aumento da concentração da substância na solução. Isso resulta de uma grande afinidade relativa entre a fase sólida e o adsorvato, associada a uma redução da superfície adsorvente na medida em que aumenta o excesso do adsorvato (GUEDES, 2004). Nesta relação (ATKINS, 2004), quando o grau de recobrimento for muito alto, quer dizer, quando **θ** é muito grande, os dados devem se desviar da reta.

A Equação 2.4 assume a seguinte forma linear:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{C_{eq}}{b} + \frac{1}{Kb} \quad (2.5)$$

Os resultados experimentais são representados em um gráfico C_{eq}/q_e vs. C_{eq} , e as constantes da equação b ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e K ($\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$) são obtidas a partir do coeficiente angular ($1/b$) e do coeficiente linear ($1/Kb$) da equação de reta isotérmica. O parâmetro b da equação de Langmuir estima a capacidade máxima de adsorção da monocamada (CMA) e o parâmetro K está relacionado à energia de ligação (SODRÉ *et al*, 2001; CARREÑO & PEÑA, 2003; FUNGARO *et al*, 2002; HO *et al*, 2005).

O ajuste dos dados experimentais ao modelo empírico é indicado pela constante adimensional RL, conhecida por parâmetro de equilíbrio e definida pela Equação (2.6). O valor de RL permite verificar o ajuste do modelo experimental ao modelo empírico de Langmuir (Tab. 2.10), sendo calculado a partir da constante K e da maior concentração inicial de BTEX (C_0). Para valores de RL entre 0 e 1, o processo de adsorção é considerado favorável (ORTIZ, 2000; FUNGARO & SILVA, 2002).

$$RL = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (2.6)$$

Tabela 2.10 – Valores da constante de equilíbrio RL da equação de Langmuir.

RL	Ajuste ao modelo Langmuir
> 1	Não favorável
= 1	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
= 0	Irreversível

A isoterma de Langmuir em geral interpreta melhor as observações quando se forma uma única camada molecular (RABOCKAI, 1979), e ainda considera os sítios de adsorção uniformes, isolados, e que não há interação mútua entre as moléculas adsorvidas (GUEDES, 2004).

Isoterma BET (Tipo II)

Stephen Brunauer, Paul Emmet e Edward Teller estenderam o tratamento de Langmuir e trabalharam um modelo para adsorção em camadas múltiplas (CASTELLAN, 1986), partindo da hipótese que, se a monocamada da adsorção inicial puder operar como substrato para adsorção de outras camadas (por exemplo, uma adsorção física), espera-se que em lugar de a isoterma exibir saturação a uma pressão (ou concentração) elevada, a concentração de adsorvente aumente indefinidamente (ATKINS, 2004). A isoterma obtida, conhecida pelas iniciais dos sobrenomes de seus idealizadores (BET), admite de início que:

- Sobre cada camada adsorvida, outra camada pode formar-se;
- A equação de Langmuir é aplicável a cada uma das camadas;
- O calor de adsorção da primeira camada pode ter um valor especial Q_1 , mas o correspondente às outras camadas é igual ao calor de vaporização do adsorvato líquido, Q_v ;
- A evaporação ou a condensação só se dá em camadas expostas.

Seja então S_0 a área superficial livre. Designemos por S_1, S_2, \dots, S_i as áreas cobertas, respectivamente por **1, 2, ..., i** camadas de moléculas adsorvidas. No equilíbrio, o qual é dinâmico, S_0 deve manter-se constante. Para tanto, a velocidade de condensação sobre a superfície livre deve ser igual à velocidade de dessorção da primeira camada (RABOCKAI, 1979).

S_1 pode sofrer alteração mediante quatro processos (RABOCKAI, 1979):

- Adsorção sobre a superfície livre;
- Dessorção ou evaporação a partir da primeira camada;

- Adsorção sobre a primeira camada, e
- Dessorção a partir da segunda camada.

A isoterma é expressa pela Equação (2.7), segundo Atkins (2004).

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad (2.7)$$

com $z = p/p_0$

onde V é o volume adsorvido a uma pressão p ;

p_0 é a pressão de saturação do adsorvato;

V_{mon} é o volume correspondente à cobertura do adsorvente pela monocamada do adsorvato, e

c é uma constante. Ela pode ser grande quando a entalpia de dessorção da monocamada é grande diante da entalpia de vaporização do adsorvato líquido.

Em relação ao gráfico da isoterma (Tipo II), as curvas se elevam indefinidamente, com o aumento de pressão (ou concentração do soluto), pois não há limite à quantidade de material que pode ser condensado na adsorção em multicamadas. A isoterma BET não é exata em todas as pressões (ou concentrações do soluto), mas bastante adotada na indústria para a estimativa da área superficial dos sólidos (ATKINS, 2004). A Equação (2.7), da isoterma de BET na forma linear, é dada por:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)z}{cV_{\text{mon}}} \quad (2.8)$$

Isoterma de Temkin

A inexatidão da Isoterma de Langmuir é devida a independência da ocupação e equivalência dos sítios de adsorção. A entalpia de adsorção física fica, muitas vezes, cada vez menos negativa à medida que θ aumenta, o que sugere que os sítios energeticamente mais favoráveis à adsorção são ocupados em primeiro lugar (ATKINS, 2004). Para levar em consideração essas variações, Temkin propôs que a afinidade decresce linearmente com o aumento da adsorção e utiliza uma relação linear que leva em conta a heterogeneidade da superfície adsorvente, sobre a qual, a energia de adsorção decresce à medida que o recobrimento aumenta (GUEDES, 2004). De uma forma geral, a equação que expressa θ assume a forma:

$$\theta = c_1 \ln (c_2 \cdot p) \quad (2.9)$$

onde c_1 e c_2 são constantes, correspondentes à hipótese de uma variação linear da entalpia de adsorção com a pressão (ou concentração do soluto).

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, proposta em 1906 (HO *et al*, 2005), foi uma das primeiras equações definidas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. É, freqüentemente, a melhor representação teórica para os dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida, dada por:

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (2.10)$$

Onde q_e é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente;

C_{eq} é a concentração de BTEX no equilíbrio;
 K_f e n são constantes de Freundlich.

Uma forma linear da Equação (2.10) pode ser escrita como segue:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C_{eq} \quad (2.11)$$

Onde $1/n$ é dado pelo coeficiente angular da equação de reta, e
 $\text{Log } K_f$ é obtido pelo coeficiente linear.

O valor de K_f obtido indica a capacidade de adsorção do material adsorvedor em estudo. O valor de n , o qual indica qualitativamente a intensidade de adsorção (distribuição dos sítios energéticos) deve ser sempre >1 . Quando $n = 1$ todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo empírico de Langmuir. Entretanto, quando $n \neq 1$, a distribuição dos sítios de adsorção tende a variar com a densidade de adsorção. Valores entre 2 e 10 indicam processo de adsorção favorável (FUNGARO & SILVA, 2002; SODRÉ *et al*, 2001; ORTIZ, 2000).

Condensação capilar

As áreas reais de superfície sólidas diferem das áreas geométricas. Isso acontece em virtude das superfícies serem muito irregulares, por mais polidas que pareçam macroscopicamente. A eventual porosidade de um sólido é mais um fator a ser levado em consideração. A área efetiva de uma superfície sólida pode ser obtida a partir de isotermas de adsorção (RABOCKAI, 1979).

Muitos adsorventes possuem estruturas altamente porosas como o carvão ativado, a alumina e a sílica-gel ativadas. Devido a sua porosidade, os adsorventes em questão possuem uma área interna exposta grande. Segundo Rabockai (1979), os poros podem

possuir diâmetros muito pequenos, da ordem de 10^{-7} cm, e representar ao redor de 50% do volume aparente. A área interna desses adsorventes pode chegar ao valor de $250 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$.

Um líquido que molhe as paredes de um capilar apresentará um menisco côncavo e terá, assim, no capilar uma pressão de valor inferior à da fase tridimensional (RABOCKAI, 1979). Portanto, pode ocorrer condensação de um líquido em capilares de diâmetro pequeno a pressões inferiores à pressão de saturação normal. A certa pressão todos os poros de um sólido que tenham diâmetro até determinado valor se enchem de líquido. Provavelmente, as paredes dos poros são recobertas por uma monocamada de moléculas adsorvidas antes que se dê o fenômeno de condensação capilar (SHAW, 1975; RABOCKAI, 1979), e a elevação capilar do líquido nos poros de um sólido é usualmente tão acentuada que os poros estarão completamente preenchidos por líquido condensado sob o efeito capilar ou então completamente vazios (SHAW, 1975). Desse modo, a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão depende, no caso, não só da área adsorvente exposta, mas também da distribuição de diâmetros dos poros capilares (RABOCKAI, 1979). A condensação capilar não pode explicar o fenômeno de adsorção de camadas multimoleculares em superfícies planas ou convexas (SHAW, 1975).

Dessorção

A adsorção devida a forças de van der Waals é um processo reversível, e a dessorção pode se dar por:

- Aumento da temperatura do sólido;
- Redução da pressão da fase gasosa;
- Passagem de um fluxo de gás inerte nas vizinhanças do adsorvente;
- Deslocamento do adsorvato mediante outro que seja adsorvido preferencialmente.

Assim, vários adsorventes, como os dessecantes, podem ser regenerados mediante aquecimento.

Observa-se muitas vezes, com adsorventes porosos, que a isoterma de dessorção não coincide com a de adsorção. A esse fenômeno dá-se o nome de **histerese**. Numa das possíveis explicações, atribui-se a causa do ângulo de contato, porque quando um líquido avança sobre uma superfície seca, o ângulo de contato é, normalmente, maior que durante o retraimento do líquido que se dessorve de uma superfície úmida (SHAW, 1975; RABOCKAI, 1979). Conforme outra teoria, porém, admite-se que os poros se distribuam em dois tipos. Um tipo apresentaria uma forma aberta, com diâmetro sempre decrescendo com a profundidade, tornando possível a dessorção. Um segundo tipo de capilar teria o diâmetro pequeno perto da superfície, aumentando com a profundidade, retendo parte do líquido durante a evaporação (RABOCKAI, 1979).

2.5. Adsorventes

Os melhores adsorventes sólidos são substâncias de elevada porosidade, como platina finamente dividida, carvão ativado, sílica gel. Eles têm uma grande área superficial sobre a qual pode ocorrer a adsorção (CROCKFORD, 1977). De uma forma geral, as propriedades adsorptivas dependem de uma alta área específica e do tamanho e distribuição do poro. Adsorventes ativos são aqueles que têm capacidade elevada de adsorção causada por modificações em sua superfície (aumento de área). Uma grande área superficial específica é alcançada quando a produção de adsorventes resulta em sólidos com uma estrutura microporosa.

A divisão da IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) para a distribuição dos poros de um adsorvente, apresentada por Curbelo (2002), define que o **microporo** (poros ligeiramente maiores que a molécula do adsorvato) tem menos de 20 Å, um **mesoporo** (canais que fornecem acesso aos microporos) tem de 20 a 500 Å e um **macroporo** (facilita o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio de adsorção) é maior que 500 Å.

Os adsorventes amorfos são aqueles produzidos pela precipitação de partículas coloidais, seguida pela desidratação – sílica gel e alumina ativada, ou obtidos a partir da queima controlada de materiais carbonáceos – carvão ativado. Têm normalmente áreas específicas em torno de 200 – 1000 m².g⁻¹, embora alguns carvões ativados possuam valores de até 1500 m².g⁻¹.

Nos adsorventes cristalinos as dimensões dos microporos são determinadas pela estrutura cristalina, não havendo, por isso, distribuição de tamanho de poro. São sólidos que proporcionam uma adsorção seletiva ao facilitarem a retenção / exclusão de determinadas substâncias em nível molecular. São as zeólitas e as análogas das zeólitas.

Carvão ativado

A decomposição térmica de materiais carbonáceos produz um carvão ativo ou que pode ser ativado por um agente oxidante, como vapor, ar, ou CO₂, a elevadas temperaturas (700 – 1100°C).

O carvão é o adsorvente mais utilizado para remover substâncias em solução. Há muito se sabe que o carvão pode remover substâncias coradas de soluções de açúcar da cana e de outras substâncias orgânicas (CROCKFORD, 1977). Por ser uma substância essencialmente apolar e, por isso, apresentar uma grande afinidade por substâncias de caráter orgânico, é extensivamente utilizado na adsorção de orgânicos para purificação da água e sistemas de recuperação de solventes (CURBELO, 2002). O carvão modificado através do tratamento do carvão ativado com H₂ tem sido utilizado para promover as reações de decomposição de H₂O₂ e a oxidação de compostos orgânicos em meios aquosos. Neste processo o contaminante no meio aquoso é adsorvido e pré-concentrado na superfície do carvão. O H₂O₂ presente no meio é ativado levando à oxidação do contaminante adsorvido e à regeneração do carvão ativado (SILVA *et al*, 2003).

Sílica gel

É um produto feito a partir da secagem do precipitado gelatinoso de ácido silícico granular (CROCKFORD, 1977), amorfo, duro e de grande porosidade, obtido através da precipitação da sílica. O tamanho de seus poros depende do processo de síntese (CURBELO, 2002). Por sua grande afinidade para adsorver substâncias polares, é muito utilizado como **dessecante** sólido, que nada mais é que um adsorvente com alta afinidade e capacidade de adsorver umidade. Essa característica justifica seu grande uso na armazenagem de instrumentos que poderiam ser danificados pelo contato com o ar úmido (CROCKFORD, 1977).

Alumina ativada

Adsorvente normalmente obtido a partir da bauxita ou do monohidrato, por desidratação e cristalização a elevadas temperaturas, que apresenta afinidade por compostos orgânicos (CURBELO, 2002). Em um estudo de adsorção a partir de um resíduo produzido durante o processo de fabricação do alumínio e do produto do seu tratamento térmico, Gonçalves (2003) obteve 55,3% e 60,2% de rendimento (rejeito e rejeito tratado, respectivamente) na adsorção de benzeno em água; 42,0% e 29,3% de rendimento (rejeito e rejeito tratado) na adsorção de tolueno em água; e, 39,1% e 29,4% de rendimento (rejeito e rejeito tratado) na adsorção de xilenos em água, todos em agitação por 15 min de agitação. O rendimento máximo da adsorção (94,9%) foi observado quando o benzeno foi tratado com rejeito bruto, em agitação por 120 min.

Peneiras moleculares

São materiais com estruturas cristalinas com tamanho de poro bem definido e da ordem de grandeza molecular. As peneiras moleculares aluminofosfato exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos. Sua principal vantagem é a possibilidade de variar o tamanho e forma do poro, dimensões do sistema poroso,

presença ou ausência de cavidades, composição da estrutura, propriedades superficiais, entre outros (CURBELO, 2002).

Zeólitas

São aluminossilicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO_2 e Al_2O_3 tetraédrico, unidos entre si por átomos de oxigênio. Podem ser encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas (CURBELO, 2002).

Argilas ativadas

Bergo *et al* (2003) demonstraram a eficiência da montmorilonita, bentonita e vermiculita na remoção de Fe, Pb, Zn e Mn do efluente de indústria metalúrgica. Tais adsorventes têm a vantagem de poderem ser regeneradas e reutilizadas no mesmo processo de tratamento. Para que um adsorvente seja interessante comercialmente, ele deve reunir, entre outras qualidades, baixo custo, resistência mecânica e grande área interfacial (CURBELO, 2002). As argilas, que são materiais de baixo custo, têm mostrado grande potencial no tratamento de efluentes contaminados por metais e compostos orgânicos.

O solo é constituído de minerais, poros ocupados por ar e água e material orgânico. A fração mineral pode ser constituída de partículas de tamanhos variáveis, desde argila até matações e lajes de tamanho bastante grande. De acordo com a Tabela 2.11, as argilas estão classificadas na fração mais fina do solo. Nela ocorrem muito fenômenos, sendo um deles o de troca iônica, por apresentarem as duas cargas – positiva e negativa (RESENDE, 1991). Agem como centro de atividade, em cujo redor ocorrem reações químicas, trocas de substâncias nutritivas e mediante atração de íons para as suas superfícies, protegem temporariamente as substâncias nutritivas essenciais contra lixiviação (BRADY, 1989)

Tabela 2.11 – Tamanho das partículas do solo

Partícula	Tamanho (mm)
Matacões	> 200
Calhaus	200 – 20
Cascalhos	20 – 2
Areia grossa	2 – 0,20
Areia fina	0,20 – 0,05
Silte	0,05 – 0,002
Argila	< 0,002

Fonte: Resende, 1991.

Os ânions do solo, argilas e matéria orgânica, são capazes de adsorver íons cátions como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} e H^{+} , por exemplo, que podem ser substituídos um pelo outro (RESENDE, 1991).

Por muitos anos as argilas foram consideradas como amorfas ou isentas de uma ordenada disposição interna dos seus elementos químicos, no entanto são compostas de camadas específicas ou unidades cristalográficas. A organização mineralógica destas unidades exerce influência marcante nas propriedades do mineral (BRADY, 1989). A fração argilosa do solo é composta, principalmente, de argilas silicatadas e sesquioxídicas (óxidos de Fe e Al). As argilas silicatadas se formam, com maior abundância, de certos minerais como feldspato, micas, anfibólios e piroxenos. A alteração das micas ricas em ferro e magnésio, biotita e clorita primária dão origem à clorita do solo. Alterações e intemperismos posteriores poderão produzir illita (mica fina) ou vermiculita e qualquer delas poderá alterar-se para formar uma das smectitas (BRADY, 1989). As argilas silicatadas são formadas, basicamente, de duas unidades: **tetraedro de sílica** e **octaedro de Al**, conforme Figura 2.2 (RESENDE, 1991). As mais importantes argilas silicatadas são conhecidas como filossilicatados, admitindo uma estrutura em forma de folha. São caracterizadas por lâminas alternadas compostas de placas de cátions minerais, circundados e ligados entre si por placas de ânions oxigênio ou hidroxila (BRADY, 1989).

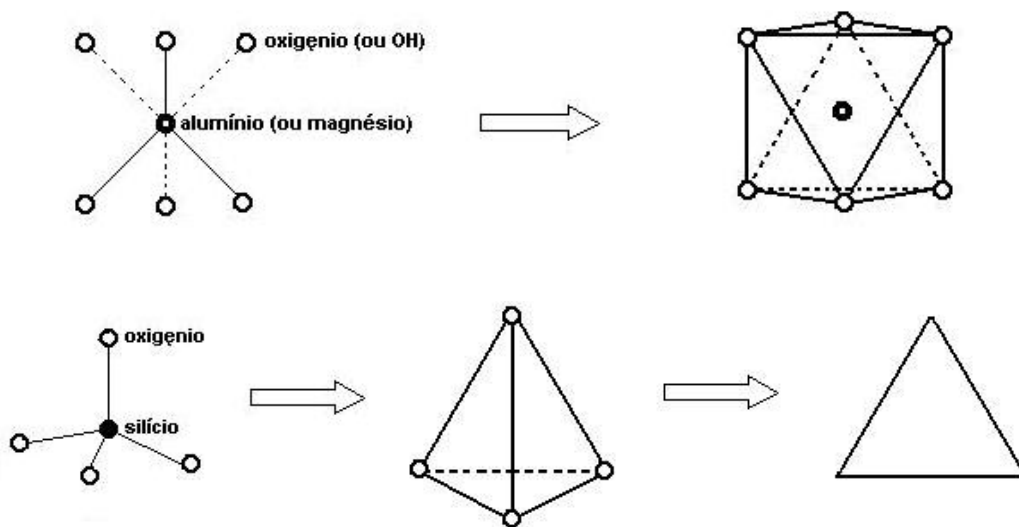


Figura 2.2 – Representação esquemática do tetraedro de sílica e do octaedro de alumínio (ou magnésio).

Cada tetraedro se une, compartilhando 3 oxigênios com outros 3 tetraedros, assim como acontece com os octaedros, formando lâminas, conforme a Figura 2.3. Os tetraedros e os octaedros se unem originando os vários tipos de argilas silicatadas, ilustrados na Figura 2.4 (RESENDE, 1991).

Tanto o Si quanto o Al podem ser substituídos por outros cátions, a **substituição isomórfica**, sem que com isso altere a forma do mineral. As cargas negativas das argilas são originadas pela substituição isomórfica de um cátion de 3 cargas por outro de duas cargas, dando origem assim à uma argila aniônica (RESENDE, 1991). A arrumação estrutural admite uma correlação muito simples entre os elementos que compõem as argilas silicatadas. No entanto, na natureza, assumem fórmulas químicas mais complexas, conseqüentes do intemperismo de uma grande variedade de rochas, de minerais e de outros cátions que entram nos reticulados da argila. Em relação ao raio iônico, o alumínio é ligeiramente maior que o silício, por conseguinte, o alumínio pode se ajustar ao centro do tetraedro no lugar do silício. A substituição isomórfica também ocorre na lâmina octaédrica, uma vez que íons ferro e zinco possuindo tamanhos

semelhantes ao do alumínio e magnésio, poderão também ajustar-se como íon central da lâmina octaédrica (BRADY, 1989).

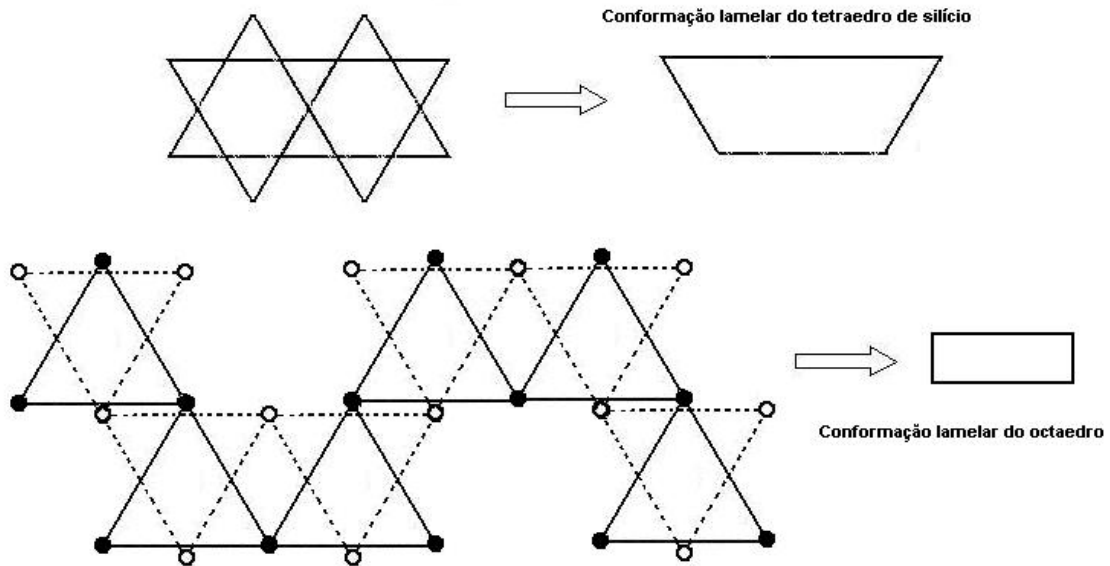


Figura 2.3 – Conformação lamelar dos tetraedros e octaedros. Nessa figura, em particular, os símbolos \bullet \circ representam as duas dimensões formadas pela união de octaedros, ou seja, as lâminas.

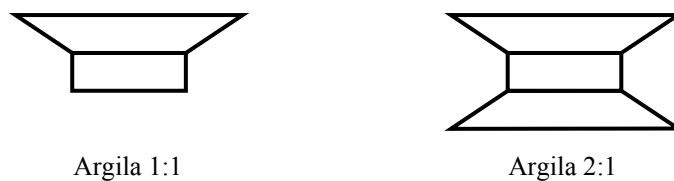


Figura 2.4 – Tipos de argilas silicatadas em função da união entre octaedros e tetraedros.

As unidades cristalográficas – as camadas, dos minerais tipo 1:1 são caracterizados por uma lâmina octaédrica e uma tetraédrica, enquanto que no grupo 2:1, uma octaédrica intercalada por duas tetraédricas. Três grupos possuem a estrutura cristalográfica básica do grupo 2:1, **smectita**, **vermiculita** e **ilitas** (BRADY, 1989).

As parcelas mais finas do solo, as argilas, dispõem de grandes áreas superficiais externas por unidade de peso, conforme Tabela 2.12 (BRADY, 1989).

Tabela 2.12 – Alguns componentes das fração argila dos solos.

	Estrutura	Área específica (m².g⁻¹)	Capacidade de troca (meq.100g⁻¹)
Caolinita	1:1	5 – 20	3 – 5
Haloisitas	1:1	---	5 – 10 40 – 50
Ilita	2:1	100 – 200	10 – 40
Vermiculita	2:1	300 – 500	100 – 150
Montmorilonita	2:1	700 - 800	80 – 150

Terra-fuller

Argila natural, composta de silicato de alumínio hidratado e argilominerais como a atapulgita e a montmorilonita. É semiplástica quando úmida e bastante dura quando seca. É utilizada em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais, animais e no branqueamento de graxas e gorduras (CURBELO, 2002).

Bentonita

Os adsorventes produzidos a partir da bentonita têm capacidades superiores à da terra-fuller, em termos de área superficial e de sítios ativos, quando tratadas com ácidos clorídricos ou sulfúricos (CURBELO, 2002).

Vermiculita

A vermiculita é uma argila mineral de expansão limitada, formada a partir da alteração secundária das micas, por intemperismo. A sua capacidade de permuta de cátions excede comumente a de outras argilas silicatadas, inclusive a smectita, devido à carga negativa muito elevada na lâmina tetraédrica, que excede em muito a carga positiva encontrada na lâmina octaédrica (BRADY, 1989). De forma geral, é um silicato

hidratado de alumínio-ferro-magnésio de composição variável que pode ser expresso pela fórmula $(\text{Mg, Fe, Al})_3 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} \text{Mg}_{0,35} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (MARTINS *et al*, 1998).

A vermiculita é uma argila do tipo 2:1, subgrupo dos minerais expansíveis, assim como o grupo smectita (BRADY, 1989). A vermiculita é em sua maioria dioctaédrica, onde predomina o alumínio e dispõem de substituição isomórfica de certa quantidade de Al por Mg, na lâmina octaédrica e de Si por Al, na lâmina tetraédrica, deixando seus cristais com um saldo de carga negativa. Já nas vermiculitas trioctaédricas, o que ocorre com menos frequência, acham-se presentes 3 íons Mg, ao invés de 2 íons Al. Entre as camadas da vermiculita encontra-se cátions hidratados e moléculas de água, podendo estas últimas estarem ligadas ou não. As moléculas de água que se encontram ligadas podem ser removidas irreversivelmente por aquecimento. A água está presente no mineral juntamente com Mg e outros íons, fortemente adsorvidos nos espaços entre as camadas 2:1 da vermiculita (BRADY, 1989), conforme Figura 2.5. Magnésio exerce grande influência sobre as lâminas tetraédricas do mineral. As moléculas de água e cátions Mg e outros são retidos com muita firmeza no entremeio das camadas, uma vez que são atraídos pelas elevadas cargas negativas nas lâminas tetraédricas. Esses componentes entre as camadas atuam como pontes, refreando assim a expansão do próprio entremeio.

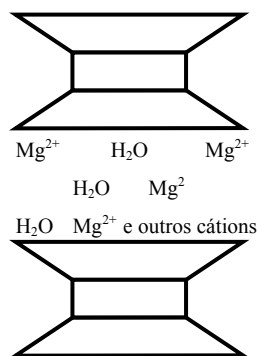


Figura 2.5 – Representação demonstrativa da organização das camadas na vermiculita.

A vermiculita libera as moléculas de água em forma de vapor cuja pressão provoca afastamento das lamelas, conferindo-a forma de sanfona. Desse processo resulta a

vermiculita expandida, material extremamente leve, com elevado volume de vazios e elevada superfície específica. A expansão pode levar a um aumento de volume de 8 a 15 vezes o volume inicial, chegando em alguns casos, a mais de 20 vezes. Esse processo confere à vermiculita expandida uma densidade que varia de 0,13 g/cm³ a 0,18 g/cm³ (MARTINS *et al*, 1998).

Em 2004 o montante das reservas mundiais permaneceu inalterado, sendo que 90% estão situadas na África do Sul e Estados Unidos. No Brasil, as reservas oficialmente aprovadas, que correspondem a 5,7% do total mundial localizam-se nos Estados de Goiás, Paraíba, Bahia e Piauí. Em 2004 a produção mundial foi estimada em 370 mil toneladas. O valor do concentrado nos Estados Unidos em 2004 foi de US\$ 143/t. Outros países produtores de destaque são Argentina, Austrália, China, Egito, Índia, Japão, Quênia e Zimbábue (BRASIL, 2006c).

Segundo Anuário e Sumário Mineral Brasileiro de 2005 (BRASIL, 2006a; *Id*, 2006c), a produção mineral comercializada em 2004 foi de 26.810 t de vermiculita (6,7% da produção mundial), apresentando um pequeno declínio de 5% em relação ao ano anterior. Os estados de Goiás e Piauí são responsáveis praticamente pela totalidade da produção nacional, produzindo 40,3% e 56,6%, respectivamente. O processo de extração é executado a céu aberto, semi ou totalmente mecanizado. O preço médio do concentrado foi de R\$ 209,94/t (BRASIL, 2006c). Cerca de 90% da vermiculita no mundo têm sido usada na sua forma expandida e o consumo interno da produção brasileira, cerca de 76%, foi destinado principalmente como isolante térmico (17,47%), como condicionador de solos (15,20%), para a construção civil como agregado leve (13,22%) e isolante acústico, reduzindo o consumo de energia (1,35%), entre outras aplicações (BRASIL, 2006a; *Id.*, 2006b; MARTINS & MACHADO, 1995). A Tabela 2.13 apresenta alguns dados estatísticos nacionais.

A vermiculita encontrada em seu estado natural é hidrofílica, assim como a maioria dos minerais. O processo de hidrofobização, segundo Martins (1990), é realizado com a aplicação de agentes hidrofobizantes derivados de silício, como etilsilicato, organohalogênicos, siloxanos e siliconas, que entram em contato com a vermiculita

durante seu resfriamento, logo após a expansão a uma temperatura que varia de 80 a 400°C. O composto orgânico reage com a superfície da vermiculita expandida e assim o mineral adquire a capacidade de adsorver líquidos orgânicos. A vermiculita hidrofílica por si só é pouco eficaz no processo de adsorção de compostos orgânicos.

Tabela 2.13 - Principais estatísticas brasileiras da produção, importação, exportação e consumo de vermiculita nos anos de 2003 e 2004.

Discriminação		2003 ^(r)	2004 ^(r)
Produção:	Beneficiada não-expandida (t)	26.055 ^(e)	25.103 ^(e)
	Vermiculita expandida (t)	10.520	11.000 ^(e)
Importação:	Bens primários - Vermiculita não-expandida (t)	218 (*)	244(*)
	Manufaturado - Vermiculita expandida (t)	313,000 (US\$-FOB)	209,000
	Manufaturado - Vermiculita expandida (US\$-FOB)	652(**)	1.096(**)
Exportação:	Bens primários - Vermiculita não-expandida (t)	1,146,00 (US\$-FOB)	2,235,000
	Manufaturado - Vermiculita expandida (t)	4.219 (*)	1.391(*)
	Manufaturado - Vermiculita expandida (US\$-FOB)	364,000	143,000
Consumo Aparente ⁽¹⁾ :	Vermiculita expandida (t)	236 (**)	346(**)
	Vermiculita expandida (t)	51,000	89,000
Preço médio (FOB):	Não-expandida (concentrado) (R\$/t)	22.054	23.956
	Vermiculita expandida (R\$/t) ³	166,79 ^(e)	209,64 ^(e)
	Vermiculita não-expandida ⁽²⁾ (US\$/t)	427,24 ^(t)	574,06 ^(t)
	Vermiculita expandida ⁽³⁾ (US\$/t)	93.15	86.27
	Vermiculita não-expandida ⁽⁴⁾ (US\$/t)	556.96	216.10
	Vermiculita expandida ⁽⁵⁾ (US\$/t)	997.22	1,435.77
		1,343.33	1,757.66

(1) Produção+importação-exportação.

(2) Preços médios FOB, base exportação brasileira

(3) Preços médios FOB, base exportação brasileira

(4) Preços médios FOB, base importação brasileira

(5) Preços médios FOB, base importação brasileira

(e) Estimado

(p) Preliminar

(r) Revisado

(t) R\$/t

(*) Vermiculita e clorita

(**)Vermiculita e argila

(...) Dados não disponíveis

Fontes: Brasil, 2006c..

A **vermiculita expandida hidrofóbica - VEH** apresenta grande durabilidade e resistência química a ambientes ácidos e básicos (MARTINS *et al*, 1995; LEÃO *et al*, 1996). Esse material possui a capacidade de ser reutilizável após cada adsorção e extração (MARTINS *et al*, 1995). O mesmo material foi reutilizada por três vezes durante o experimento de Martins *et al* (1998), apresentando resultados satisfatórios de adsorção e mostrando que essa reutilização poderá tornar-se uma grande vantagem para sua futura utilização em termos industriais.

Testes laboratoriais mostraram que a VEH pode adsorver mais que 90% de ácido oléico, enquanto a vermiculita expandida hidrofílica pode adsorver somente 5% desse reagente (MARTINS & FERNANDES, 1992). O custo de produção da VEH é somente 5% maior que o custo de produção da vermiculita expandida (MARTINS & MACHADO, 1995).

A VEH tem apresentado comportamento semelhante ao da perlita hidrofóbica produzida industrialmente (PAVANIN *et al*, 1993). A VEH pode ser usada em processos rotineiros de tratamento do efluente industrial e também em derramamento de óleo cru em mar e rios (MARTINS & FERNANDES, 1992). Demonstrou-se efetiva na adsorção das substâncias como benzeno e tolueno, entre outras substâncias orgânicas, em concentrações de aproximadamente 1% de massa em solução aquosa (MARTINS *et al*, 1998).

A interação intermolecular, através de forças de London (dipolo-dipolo induzido) entre as substâncias orgânicas apolares e as cadeias carbônicas contendo grupamentos siloxanos da VEH explicam a adsorção do benzeno e tolueno (MARTINS *et al*, 1998). Porém, outros trabalhos estabeleceram que a capacidade de adsorção da vermiculita não é exclusiva para líquidos apolares e que o mecanismo de adsorção pode não ser explicado unicamente pela polaridade dos constituintes (MARTINS & MACHADO, 1995). As moléculas aromáticas com possibilidade de formarem ligações de hidrogênio com a água não são adsorvidas, pois essa interação é mais forte e predomina sobre o processo de adsorção (MARTINS *et al*, 1998).

Martins *et al* (1998), utilizando VEH para adsorção de amina utilizada na flotação de minério de ferro, determinaram que para uma massa fixa de VEH existe também um número fixo de sítios de adsorção. O modelo de adsorção para a amina seguiu o modelo empírico de Langmuir e Freundlich. Neste caso, a eficácia da adsorção foi diretamente proporcional à concentração de VEH utilizada no experimento. Leão *et al* (1996) verificaram que a isoterma de Freundlich ajustou-se melhor que Langmuir, para o mesmo experimento.

2.6. Extração e análise cromatográfica dos compostos voláteis

A cromatografia gasosa (CG) é a técnica mais indicada para a análise de compostos orgânicos, principalmente os mais voláteis, sendo utilizada na análise desses compostos nas mais variadas matrizes, utilizando coluna capilar e detector de ionização em chama (FID), ou de espectro de massas (EM) (ISO 11423, 1997; CLESCERI *et al*, 2005).

Nas análises cromatográficas, o tipo de soluto analisado e a quantidade a ser detectada determinarão o tipo de detector e o tipo de pré-tratamento utilizar. Análises por cromatografia gasosa de VOC empregam tipicamente detector por ionização em chama (FID), espectrometria de massas (EM), detecção por captura de elétrons (ECD), detecção por condutividade eletrolítica (ELCD), detecção por foto-ionização (PID), detecção por fotometria de chama (FPD) e detecção por fósforo-nitrogênio (NPD) (DEWULF *et al*, 2002). A detecção de VOC está ainda baseada em grande parte por FID, EM e ECD. Embora CG/EM seja uma técnica adequada para avaliação de BTEX em água, uma técnica de extração dos mesmos da matriz aquosa pode ser recomendada, dependendo dos níveis em que se pretende encontrá-los. Uma extração líquido-líquido simples não é suficiente para se atingir a sensibilidade do detector. Devido à volatilidade desses analitos, o alto custo dos solventes que devem ser preferencialmente de pureza elevada e o fato de que muitos são tóxicos ou possíveis carcinogênicos, a extração de solvente da amostra, seguida por concentração primária (extração líquido-líquido) para análise por CG é pouco praticável. Como resultado, há um número de técnicas sendo desenvolvidas para a transferência dos analitos da amostra para o equipamento, para determinação qualitativa e quantitativa (HARRISON, 1996;

MENÉNDEZ *et al*, 2000; YANG *et al*, 2004), que inclui *purge and trap*, *headspace*, injeção direta da fase aquosa, micro extração em fase sólida (MEFS) e *spray and trap* (ARTUR & PAWLISZIN, 1990; STANDARD METHODS, 1992; ALEGRETTI *et al*, 2004; ARAMBARRI *et al*, 2004; BALDAN, 2004; EZQUERRO *et al*, 2004; PEÑA *et al*, 2004; YANG *et al*, 2004; WHO, 2005).

Purge and trap (PT)

Purge and trap é um método aplicável para determinação de orgânicos “purgáveis”, incluindo BTEX. De forma geral, os VOC’s são transferidos eficientemente da fase aquosa para a fase de vapor por borbulhamento de um gás inerte através da amostra de água em uma câmara de purga, à temperatura ambiente. O vapor é arrastado para um *trap* sorvente para coleta dos compostos. Depois da purga completa, o *trap* é aquecido e retrolavado com o mesmo gás inerte, para dessorver os compostos para dentro da coluna (capilar ou recheada) do cromatógrafo a gás (CLESCERI, 2005). Para compostos BTEX, a *World Health Organization* (WHO, 2005) sugere a extração dos analitos por *PT*, no qual é aplicável para uma faixa de concentração de 0,02-1500 $\mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto que no método padrão para análise de água (GREE, 1992), o limite de detecção do método (LDM), para benzeno, tolueno e etilbenzeno é de 4,4; 6,0 e 7,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente, podendo variar dependendo da sensibilidade e do efeito de matriz. Apesar de teoricamente apresentar-se mais sensível que técnicas de equilíbrio, como *headspace* estático por ex., método no qual não resulta em completa extração de VOC’s da amostra (YANG *et al*, 2004), vários autores destacam os problemas advindos da técnica, como impureza do gás de purga e da tubulação de distribuição desse gás, podendo causar interferências (WHO, 2005); contaminação do *trap*; presença de artefatos; a baixa precisão (PEÑA *et al*, 2004); formação de espuma, causada pela alta concentração de surfactantes na amostra ambiental, que muito provavelmente contaminaria o sistema cromatográfico; necessidade de um grande volume de amostra; e lentidão do processo de purga (YANG *et al*, 2004). Segundo Peña *et al* (2004), *headspace*-CG é mais robusto e mais acessível à rotina laboratorial que *PT*-CG.

Headspace (HS)

Uma definição simples para *headspace* é o espaço de gás no frasco, acima da amostra líquida. A análise por *headspace* (HS) é, portanto, a análise dos componentes voláteis que permanecem concentrados neste espaço a uma determinada temperatura (CETEC, 2005; LABHUT, 2005).

HS-CG é usado para análise de orgânicos voláteis e semi-voláteis em amostras sólidas, líquidas e gasosas. Análise por HS-CG é uma técnica amplamente utilizada. A popularidade desta técnica cresceu nesses últimos anos e tem ganhado aceitação mundial para análise de álcoois em sangue e solventes residuais de produtos farmacêuticos. Outra aplicação comum inclui análises de monômeros em polímeros e plásticos, compostos que dão sabor em bebidas e alimentos, e fragrância em perfumes e cosméticos. Contudo, a técnica é o método preferido para análises de gases e voláteis mais leves, os quais não podem ser analisados por outras técnicas como PT por dessorção térmica. É mais aplicável para análises de voláteis leves em amostras que podem ser particionadas facilmente dentro do espaço de *headspace* a partir da matriz sólida ou líquida da amostra. Voláteis e semi-voláteis de maior ponto de ebulição não são detectáveis com essa técnica devido sua baixa partição no espaço *headspace* (LABHUT, 2005; MANURA & OVERTON, 2005; MENÉNDEZ *et al*, 2000). Em HS, a amostra é normalmente colocada em um frasco selado e mantido em aquecimento até os compostos alcançarem o equilíbrio com a fase gasosa. A concentração relativa de cada analito nas duas fases, gasosa e líquida, é determinada pelo coeficiente de partição, definido como a razão da concentração de analito na fase líquida por aquele na fase gasosa. No HS, uma alíquota dessa fase gasosa é analisada por CG (MENÉNDEZ *et al*, 2000).

Matriz de amostra complexa, o qual requer preparação ou extração da amostra, sendo difícil sua análise direta, é candidata ideal para HS, uma vez que pode ser colocada diretamente nos frascos de HS com pequena ou nenhuma preparação, economizando tempo e dinheiro. A sensibilidade da técnica é limitada, tipicamente, a concentrações de ppm a ppt (LABHUT, 2005).

HS estático ou dinâmico têm se tornado o método mais amplamente usado em laboratórios ambientais, até mesmo acoplados à técnicas como a micro extração em fase sólida (MEFS) (YANG *et al*, 2004).

A norma ISO 11423-1 (ISO, 1997), sobre determinação de benzeno e derivados por HS, destaca algumas peculiaridades da técnica, como adição de um sal (NaCl ou K₂CO₃), para aliviar efeitos de matriz na água poluída e aumentar a força iônica da solução, potencializando a distribuição de compostos BTEX na fase gasosa (no espaço *headspace*). Esse efeito provoca a diminuição da solubilidade dos compostos orgânicos na fase aquosa, enriquecendo a fase gasosa. A adição de um sal na fase aquosa, altera o equilíbrio entre as fases, possibilitando que uma quantidade maior de analito se desloque para a fase gasosa.

HS oferece várias vantagens, entre elas, ser uma técnica pouco onerosa, não requer instrumentação complicada, o uso de solvente orgânico não é necessário e a sensibilidade para BTEX é drasticamente aumentada em relação ao método de injeção direta. Além disso, HS para BTEX e outros VOC's tem sido adotado pela EPA em vários protocolos (MENÉNDEZ *et al*, 2000).

Micro extração em fase sólida (MEFS)

Uma avanço recente em análise de VOC é atribuído ao uso da micro extração em fase sólida - MEFS, (MENÉNDEZ *et al*, 2000). A MEFS foi desenvolvida por J. Pawliszyn no início dos anos 90 (ARTUR & PAWLISZIN, 1990), conjugada à CG. Segundo Baldan (2004) e Menéndez *et al* (2000), é uma técnica de adsorção/absorção e dessorção que dispensa o uso de solventes para a extração e concentração de compostos voláteis em amostras aquosas. A adsorção ou absorção dos analitos da solução é feita em um suporte sólido (fibra de sílica fundida) revestido com material sorvente (fase estacionária polimérica). MEFS é uma técnica rápida, seletiva, facilmente automatizada, que simplifica assim as análises de compostos voláteis e semi voláteis em matrizes

ambientais (EZQUERRO *et al*, 2004), além de demandar uma pequena quantidade de amostra, usando a fibra para extrair analitos em concentrações em níveis traço.

A extração por MEFS pode ser realizada por imersão direta, quando a fibra é introduzida e exposta diretamente na amostra (fase líquida), ou por HS. A amostragem feita por imersão da fibra na solução é recomendada para matrizes relativamente mais limpas. Em contrapartida, para água residuária ou amostras líquidas contendo graxa e/ou óleo, a amostragem é feita no HS, acima da matriz líquida (HS-MEFS). Assim, muitos interferentes são eliminados, devido a fibra não entrar em contato com a amostra (MENÉNDEZ *et al*, 2000). Na extração HS-MEFS, muito utilizada em compostos voláteis, a fibra é exposta à fase gasosa da amostra, com prévio aquecimento. Neste ponto ocorre a partição dos analitos entre a matriz e a fase estacionária e a adsorção desses na cobertura da fibra de MEFS. Depois de alcançado o equilíbrio entre as fases ou expirado o tempo determinado, a fibra é introduzida e exposta no injetor do CG o tempo necessário para que ocorra a dessorção térmica dos analitos para a coluna do CG. A afinidade dos analitos pela cobertura da fibra, por concentrarem-se na fase gasosa (HS) e a fase líquida da amostra determinam a eficiência da extração (ALEGRETTI *et al*, 2004). HS-MEFS é mais recomendável no caso de analitos altamente voláteis, enquanto que para compostos semivoláteis, a baixa volatilidade e o peso molecular alto levam a uma transferência lenta da matriz para o *headspace*, resultando em um longo tempo de extração (MENÉNDEZ *et al*, 2000).

Spray and trap (ST)

Spray and Trap foi desenvolvido por Baykut e Voigt em 1992 e aplicado em campo, pela primeira vez, por Matz e Kesners em 1993. No método de ST um bico de spray gera diversas gotículas da amostra dentro de uma câmara de extração. Isto acelera a partição de VOC's devido um pequeno volume de amostra aquosa que entra em contato com um amplo volume de gás de extração, em oposição ao processo de PT. Dessa maneira, a extração de uma alíquota da amostra pode ser mais rápida que PT, e pode ser facilmente utilizada para monitorar água residuária em casos onde há liberação de orgânicos tóxicos (YANG *et al*, 2004).

Quantificação dos analitos separados por cromatografia

Segundo revisão de Ribani *et al* (2004), a quantificação do(s) composto(s) de interesse, no caso de validação de metodologia analítica, pode ser realizada através dos métodos de padronização externa, padronização interna, superposição de matriz e por adição de padrão.

A padronização externa compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas a partir de soluções de concentrações conhecidas, preparadas a partir de um padrão. Diversas concentrações da substância de interesse são preparadas e o gráfico “Área” vs. “Concentrações” é construído. Apesar de aparentemente prático, esse método é bastante sensível a erros relativos ao preparo das soluções e amostras e de injeção das mesmas soluções e amostras, devendo ser feito a cada análise.

O método de padronização interna consiste na preparação das soluções padrão de calibração de concentrações conhecidas da substância de interesse, às quais se adiciona a mesma quantidade conhecida de um composto chamado **padrão interno (PI)**. O reagente utilizado como PI deve ser quimicamente similar aos compostos de interesse; quando cromatografado, ter tempo de retenção próximo a estes reagentes, porém ficar separada de todas as demais substâncias presentes na amostra; não reagir com qualquer analito ou com a matriz e não fazer parte da amostra. Diante dos resultados, é construído um gráfico onde, no eixo das ordenadas é plotado o valor de A_x/A_{PI} (área da substância de interesse/área do PI, que tem concentração constante) e no eixo das abcissas, os vários valores da concentração desta substância. A amostra é analisada da mesma forma, após adição da mesma quantidade do PI. Este método é muito útil, especialmente porque independe de pequenas mudanças em variáveis como temperatura da coluna, tamanho das amostras e volume de injeção, sendo extremamente recomendado em cromatografia gasosa, no qual se usa seringa para injeção de amostra.

Na superposição de matriz, a adição do padrão é feita em várias concentrações em uma matriz similar à da amostra, isenta dos reagentes de interesse. Este método pode ser utilizado para calibração, tanto com a padronização externa, quanto com a interna, para

compensar o efeito da matriz ou de possíveis interferentes e é de vital importância em determinações nas quais a matriz pode vir a interferir na extração, separação ou detecção das substâncias de interesse. É vantajoso em relação à padronização externa, por fornecer uma melhor correspondência com a composição da amostra, porém, aumenta os custos e tempo das análises.

O método de adição de padrão consiste na adição de quantidades conhecidas da substância de interesse que está sendo analisada a quantidades conhecidas da amostra, antes do seu preparo. A obtenção do cromatograma se dá pela amostra com o padrão adicionado e a curva analítica relaciona as quantidades da substância adicionada à amostra com as respectivas áreas obtidas. O ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde então à área do pico da substância na amostra analisada. Este método é bastante trabalhoso, porém, muito útil quando as interações com a matriz são significativas ou quando há dificuldade em se encontrar um PI adequado.

2.7. Planejamento fatorial

O processo de otimização de parâmetros experimentais de relevância, realizado de maneira univariada, isto é, utilizando-se o clássico sistema de uma variável por vez, que envolve um grande número de experimentos, pode não fornecer resultados que levam ao ótimo verdadeiro. Esse tipo de experimentação negligencia as interações entre as variáveis. Nos sistemas químicos as variáveis costumam se correlacionar fortemente, interagindo através de mecanismos que proporcionam efeitos sinérgicos e antagônicos (PERALTA-ZAMORA *et al*, 2005). O uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos fornece o máximo de informação útil, empregando-se para isso o menor número possível de experimentos (BARROS NETO *et al*, 2001).

A razão para se variar todos os fatores ao mesmo tempo é que as variáveis podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra, conhecido como **interação** entre os fatores. A propriedade de interesse do estudo é chamada de **resposta**; as variáveis que em princípio influenciam a resposta são os **fatores** e a função que descreve essa influência é chamada de **superfície de resposta**. O

objetivo do experimento é então descobrir quais os valores (os **níveis**) dos fatores que produzem a maior resposta possível (BARROS NETO *et al*, 2001).

Ainda segundo Barros Neto *et al* (2005), para execução de um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator será estudado e para fazer um planejamento completo, é necessário realizar experimentos em todas as possíveis combinações desses níveis. Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificá-los como níveis superior (+) e inferior (-). Em geral, se houver n níveis do fator k , o planejamento será um fatorial n^k , onde o número mínimo de experimentos corresponde ao resultado desse fatorial. Para estimativa do erro experimental de uma resposta individual e a partir daí avaliar a significância estatística dos efeitos é necessário que sejam realizados ensaios repetidos e para evitar a ocorrência de distorções estatística nos resultados é importante realizar os ensaios em ordem aleatória. O sorteio da ordem de realização dos ensaios dilui a probabilidade de algum fator indesejável afetar uma resposta especificamente. Neste caso, a probabilidade é a mesma para todas as respostas.

Planejamentos fatoriais de dois níveis, 2^k , são muito úteis em investigações preliminares, para determinar os fatores que têm ou não influência sobre a resposta. Já a melhoria de um rendimento de extração, a partir de valores já existentes na literatura, pode ser avaliado escolhendo um terceiro nível para os fatores, o ponto central (0), para investigar a superfície de resposta em torno das condições habituais de funcionamento do processo, permitindo, dessa forma, verificar se há ou não ajuste para um modelo linear (BARROS NETO *et al*, 2001), analisando as tendências e reprodutibilidade da metodologia analítica envolvida (PERALTA-ZAMORA *et al*, 2005).

A avaliação dos resultados é dada pelo modelo do planejamento dos ensaios, com os valores dos fatores nos seus respectivos níveis superior e inferior e os sinais atribuídos aos fatores, como mostra a Tabela 2.14. Os efeitos que se podem perceber a partir das respostas de cada experimento são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se transporta do nível inferior ao nível superior. Podem ser classificados como: Efeitos Principais (Fator A e Fator B) e Efeitos de Interação (Fator A x Fator B),

conforme esquematizado na Figura 2.6. Os Efeitos Principais são calculados como a média dos efeitos individuais (\bar{e}) e permitem definir qual o efeito médio da variável examinada (Fator) sobre as condições das demais variáveis. Já o Efeito de Interação é obtido pela média da diferença entre as médias do Efeito A em relação ao nível superior (+) e nível inferior (-) do Fator B (BARROS NETO *et al*, 2001).

Tabela 2.14 – Modelo do planejamento fatorial completo 2², com ponto central e resultados.

Ensaio	Fator A	Fator B	x ₁	x ₂	Rendimento, em %
I	(-)	(-)	-1	-1	\bar{e}_1
II	(+)	(-)	+1	-1	\bar{e}_2
III	(-)	(+)	-1	+1	\bar{e}_3
IV	(+)	(+)	+1	+1	\bar{e}_4
V	0	0	0	0	e ₅
VI	0	0	0	0	e ₆
VII	0	0	0	0	e ₇

\bar{e} média do resultado do ensaio em duplicata
e resultado individual

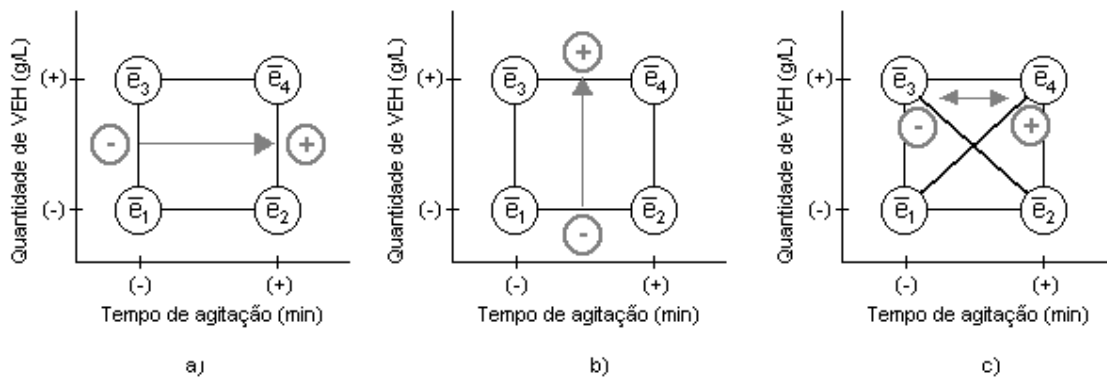


Figura 2.6 – Interpretação geométrica dos efeitos num planejamento fatorial 2², onde os efeitos principais são contrastes entre duas arestas opostas: Fator A (a) e Fator B (b), e o efeito de interação é o contraste entre as duas diagonais: AxB (c). Adaptado de Barros Neto (2003).

O cálculo desses efeitos é dado por:

Efeito Principal de A

$$\mathbf{A} = \frac{(\bar{e}_2 - \bar{e}_1) + (\bar{e}_4 - \bar{e}_3)}{2} \quad (2.12)$$

Efeito Principal de B

$$\mathbf{B} = \frac{(\bar{e}_3 - \bar{e}_1) + (\bar{e}_4 - \bar{e}_2)}{2} \quad (2.13)$$

Efeito de Interação AB

$$\mathbf{AB} = \frac{(\bar{e}_4 - \bar{e}_3)}{2} - \frac{(\bar{e}_2 - \bar{e}_1)}{2} \quad (2.14)$$

Transcrevendo a modelo de planejamento da Tabela 2.14 em forma de matrizes \mathbf{X} e \mathbf{e} , substituindo os elementos pelos sinais algébricos que identificam o nível como superior ou inferior, para \mathbf{X} e plotando os resultados na matriz \mathbf{e} , tem-se:

$$\mathbf{X} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \mathbf{e} = \begin{vmatrix} \bar{e}_1 \\ \bar{e}_2 \\ \bar{e}_3 \\ \bar{e}_4 \\ e_5 \\ e_6 \\ e_7 \end{vmatrix}$$

onde

A primeira coluna corresponde ao termo b_0 ; e as demais, b_1 e b_2 , aos códigos x_1 e x_2 (matriz \mathbf{X}), e

A matriz \mathbf{e} corresponde aos resultados médios e individuais.

Admitindo-se uma função linear dos fatores, a investigação da superfície de resposta na região investigada é dada por:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{e} \quad (2.15)$$

A Equação (2.15), reescrita na forma da Equação (2.16), fornece uma estimativa do caminho de máxima inclinação.

$$\hat{e} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (2.16)$$

onde

b_0 , b_1 e b_2 são os estimadores dos parâmetros, e \hat{e} é a resposta estimada individual, dado por:

$$\sum (e_i - \bar{e})^2 = \sum [(e_i - \bar{e}) + (e_i - \hat{e}_i)]^2 \quad (2.17)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e soluções

Reagentes

- Benzeno (99,5% v/v), tolueno (99,5% v/v), etilbenzeno (> 99% v/v) e cloreto de sódio adquiridos da Merck;
- Xilenos totais ($\geq 98,5\%$ v/v), B.Herzog;
- Álcool etílico absoluto (99,3% v/v), Quimex;
- Monoclorobenzeno (99,5% v/v), Vetec; e
- Água reagente com pureza padrão Milli-Q (Millipore).

O monoclorobenzeno (ponto ebulição: 132°C; d^{20} : 1,11g.cm⁻³; solubilidade em água, a 20°C: 0,5g.L⁻¹) foi utilizado como PI em todas as soluções analisadas por HS-CG/EM.

A água Milli-Q foi utilizada como matriz das soluções padrão aquosas (calibração, amostras e brancos), preparadas momentos antes de se proceder à análise por HS-CG/EM.

O NaCl foi utilizado para aumentar a força iônica da solução, foi preparado em uma estufa de secagem, modelo 315 SE (Fanem), mantida à 200 °C por 4 horas, para eliminar qualquer contaminante volátil.

Equipamentos e materiais

- Agitador magnético com aquecimento, modelo Cimarec 2, Thermolyne;
- Balança analítica com resolução de 0,1 g, marca Sartorius Analytic;
- Balões volumétricos de 10,0 e 25,0 mL;
- Barra magnética revestida de teflon®;

- Coluna capilar de polimetilsiloxano (HP-1), de 50,0 m de comprimento; 0,2 mm de diâmetro interno e 0,33 μm de espessura de filme;
- Cromatógrafo a gás, modelo HP 5890 Series II, Hewlett-Packard, equipado com detector de espectrometria de massas quadrupolar com ionização por impacto de elétrons, modelo HP 5971A Series, Hewlett-Packard;
- Erlenmeyer de 250,0 mL;
- Estufa de secagem e esterilização Fanem, Modelo 315 JE;
- Frascos tipo *headspace*, de vidro e 40,0 mL de capacidade, fechado com *cap* de polipropileno roscável e septo de teflon®;
- Gás hélio, 99,9% de pureza;
- Peneiras de malha 5,60 a 0,71 mm, marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.; e
- Seringa *microgastight* de 500,0 μL .

Solução padrão estoque

Foi diluído 100,0 mL de cada analito (BTEX) em um balão volumétrico de 10,0 mL de capacidade, que foi completado com etanol. O preparo desta solução foi realizado em sala climatizada, à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Solução padrão intermediária I

Foi diluído 100,0 μL da solução padrão estoque em um balão volumétrico de 10,0 mL de capacidade, que foi completado com etanol.

Solução padrão intermediária II

Foi diluído 300,0 μL da solução padrão intermediária I em um balão volumétrico de 10,0 mL de capacidade, completado com etanol.

Soluções padrão de calibração

Foram preparadas soluções padrão de calibração com concentração entre 2,5 e 80,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX a partir da diluição de diferentes alíquotas da solução padrão intermediária II em balões volumétricos de 25 mL de capacidade, completados com água Milli-Q. A estas soluções foi adicionado monoclorobenzeno (PI), suficiente para atingir a concentração final de 132,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As soluções padrão de calibração preparadas foram transferidas para frascos de *headspace* já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L^{-1} desse sal.

A determinação da faixa de concentração de BTEX nas soluções padrão de calibração foi motivada pela concentração estipulada pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2004) como valor máximo permitido (VMP) para o benzeno em água potável (5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), uma vez que esse composto é o mais tóxico e o mais restritivo. O objetivo foi trabalhar com soluções cujas concentrações encontravam-se em torno deste valor alvo. Dessa forma, foi estipulada como concentração inicial a metade do LMP do benzeno e as concentrações subsequentes, com um passo médio (Δ) de 2 vezes a concentração inferior (exceto para concentração de BTEX de 60,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Soluções padrão de controle

Foi diluída solução padrão intermediária II em um balão volumétrico de 25,0 mL de capacidade, cuja concentração final foi de **20,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$** de BTEX, completada com água Milli-Q. A estas soluções foi adicionado monoclorobenzeno, suficiente para atingir a concentração de 132,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (PI). A solução preparada foi transferida para o frasco de *headspace* já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L^{-1} desse sal. A análise da solução padrão de controle foi realizada ao uso para verificar a curva analítica.

Amostras

- **Planejamento fatorial completo 2², com ponto central**

As amostras utilizadas nos ensaios de otimização das condições para adsorção foram preparadas a partir da solução intermediária II, com concentração de 100,0 µg.L⁻¹ de BTEX (29,77 g.L⁻¹ de etanol), em balão volumétrico de 50,0 mL de capacidade e transferida para erlenmeyer de 250 mL de capacidade, com rolha de borracha revestida com teflon®, contendo o adsorvente e a barra magnética.

- **Isoterma experimental de adsorção**

Diferentes alíquotas da solução intermediária II foram utilizadas no preparo das amostras, para os ensaios de adsorção e construção da curva da isoterma experimental. As soluções variaram de 30,0 a 370,0 µg.L⁻¹ de BTEX em solução aquosa.

Branco da água reagente

25,0 mL de água Milli-Q foram transferidos para um frasco de *headspace* de 40,0 mL de capacidade, já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L⁻¹ desse sal e uma barra magnética.. A análise do branco reagente foi realizada ao uso para verificar a existência de contaminantes voláteis na água utilizada para preparo e diluição das soluções.

Branco do adsorvente

- **VEH + Água Milli-Q**

50,0 mL de água Milli-Q, juntamente com 40,0 g.L⁻¹ de VEH e uma barra magnética foram submetidos ao processo de adsorção, à temperatura de 20 ± 2°C em erlenmeyer de 250,0 mL de capacidade, vedado com rolha de borracha revestida com teflon® e mantido sob agitação magnética por 15 min. (4000 rpm).

25,0 mL desta solução, isenta de VEH, foi retirado do erlenmeyer e transferido para um frasco de *headspace*, já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L⁻¹ desse sal e uma barra magnética. A mistura foi mantida sob agitação para extração dos analitos presentes na solução e análise por cromatografia gasosa. A análise do branco do adsorvente foi realizada para verificar a existência de BTEX na vermiculita expandida hidrofóbica, utilizada nos ensaios de adsorção, que por ventura viessem contaminar a amostra.

- **VEH + 30,0 g.L⁻¹ de etanol em solução aquosa**

50,0 mL da solução aquosa contendo 30,0 g.L⁻¹ de etanol, juntamente com 40,0 g.L⁻¹ de VEH foram submetidos ao processo de adsorção, à temperatura de 20 ± 2°C em erlenmeyer de 250,0 mL de capacidade, vedado com rolha de borracha revestida com teflon® e mantido sob agitação magnética por 15 min, a 4000 rpm. O objetivo deste branco foi verificar se o etanol, isento de BTEX e em contato com a VEH, extrairia algum composto BTEX que por ventura não tivesse sido desorvido no branco do adsorvente (VEH + água Milli-Q).

25,0 mL desta solução, isenta de VEH, foram retirados do erlenmeyer e transferidos para um frasco de *headspace*, já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L⁻¹ desse sal, para extração dos analitos presentes na solução e análise por cromatografia gasosa. Este sistema foi mantido sob agitação.

O preparo de todas as soluções, amostras e experimentos foram conduzidos em sala climatizada à temperatura de 20 ± 2°C.

3.2. Caracterização do adsorvente

O adsorvente utilizado nos experimentos de adsorção foi obtido a partir do concentrado fino não expandido (vermiculita não expandida e não hidrofobizada), de granulometria

predominante na faixa de +0,5 –1 mm, extraída no Estado do Piauí, Brasil e submetida a expansão e hidrofobização segundo processo desenvolvido por Martins (1990). Este composto fino não expandido apresenta, de forma geral, menor valor comercial (PAVANIN *et al*, 1993). Suas características físico-químicas estão apresentadas nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Os dados apresentados nessas tabelas, assim como amostras do material foram gentilmente fornecidos pelo Dr. Jader Martins, então professor da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.

Tabela 3.1 – Composição química do composto fino não expandido.

Composição Química	(%)
SiO ₂	34,00-43,00
Al ₂ O ₃	7,00-15,00
Fe ₂ O ₃	7,00-13,00
CaO	0,10-0,50
MgO	20,00-28,00
Na ₂ O	0,10-0,20
K ₂ O	0,04-0,05
Perda ao fogo	10,00-15,00
Material volátil	Nenhum

Tabela 3.2 –Granulometria do composto fino não expandido.

Peneira (mm)	% retida simples	% retida acumulada
8,00	0	0
4,00	0	0
2,00	1,0 a 10,0	1,0 a 10,0
1,00	50,0 a 80,0	60,0 a 90,0
0,50	20,0 a 40,0	90,0 a 100,0
0,30	1,0 a 10,0	95,0 a 100,0
<0,30	0,0 a 5,0	95,0 a 100,0

Tabela 3.3 – Dados físicos do composto fino não expandido.

Cor	Prateada
Ponto de fusão	1.300 °C
Massa específica aparente	700 a 850 kg.m ⁻³
Teor (pureza)	88 a 95 %
Umidade	6 a 9 %
Solubilidade em água	Insolúvel

A determinação dos parâmetros densidade e superfície específica, dentre outros, foi realizada no composto fino expandido e hidrofobizado, através da técnica de picnometria e de análise BET por adsorção de nitrogênio, respectivamente. A picnometria, realizada no equipamento Multi Pycnometer (Quanta Chrome), visou a obtenção da densidade real do adsorvente. O experimento consistiu em adicionar uma determinada massa do adsorvente, isenta de água, em seguida completar com um líquido de densidade conhecida, à temperatura ambiente. Através da variação da massa de líquido no picnômetro e utilizando a densidade do líquido, calcula-se então a variação do volume de líquido, correspondente ao volume do adsorvente adicionado (CURBELO, 2002). O valor da área superficial, dentre outros parâmetros, foi determinado pela análise BET por adsorção de gás nitrogênio no equipamento Nova 1000 (Quanta Chrome). As análises foram realizadas pelo Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto.

Uma amostra de 363,12 g de VEH foi classificada segundo os intervalos granulométricos, utilizando um conjunto de peneiras com abertura de malha de 5,60 a 0,71 mm, conforme Tabela 3.4. Tal procedimento foi adotado para determinar a faixa granulométrica predominante do adsorvente e evitar que porções finíssimas da VEH (< 0,71 mm) fossem transferidas junto com a amostra. A faixa granulométrica selecionada para os estudos de adsorção foi de 2,0 mm a 0,71 mm (10 a 25 USS/ASTM ou 9 a 24 Tyler/Mesh)

Tabela 3.4 –Granulometria da VEH.

Peneira (mm)	% retida
5,60	0
4,00	0,04
2,80	2,95
2,00	23,21
1,40	31,13
1,00	22,54
0,71	11,07
< 0,71	9,05

3.3. Extração e análise cromatográfica dos compostos voláteis

A extração dos compostos voláteis presentes na solução, por *headspace* estático e as análises cromatográficas foram realizadas baseando-se nas normas ISO 114231-1 (ISO, 1997), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (CLESCERI *et al*,2005) e NSQC 2710 da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC.

Foi utilizado em todo experimento um cromatógrafo a gás, equipado com detector de espectrometria de massas (EM) quadrupolar com ionização por impacto de elétrons para determinação e quantificação dos compostos voláteis de interesse presentes na solução.

A separação cromatográfica foi executada em uma coluna capilar de polimetilsiloxano, de 50 m de comprimento; 0,2 mm de diâmetro interno e 0,33 µm de espessura de filme. O injetor foi mantido no modo *splitless*, fechado por 4 min, à temperatura de 250 °C. A temperatura do detector foi de 280 °C, da linha de transferência foi de 260 °C e a energia de ionização foi de 70 eV. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C, que foi mantida por 2 minutos. Em seguida a temperatura foi aumentada a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 100 °C, que foi mantida por 5 min. Finalmente, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 30 °C/min até atingir 250 °C, que foi mantido por 5 min. O hélio foi utilizado como gás de arraste, com vazão de 1 mL/min e pressão de 30 psi na cabeça da coluna e fluxo de *split* de 30 mL/min. A determinação do pico base de cada analito foi realizada com o detector EM programado

no modo *scan*, para varredura dos íons de massa. Após determinado o pico base, o detector EM foi programado para realizar as corridas no modo *single ion monitoring* (SIM). A confirmação dos compostos foi feita em razão do pico base e pelo tempo de retenção, como apresentado na Tabela 3.5. A aquisição e processamento dos dados foram feitos pelo software MSTOP.

Tabela 3.5 – Relação pico base e tempo de retenção, monitorados para determinação de BTEX por CG/EM.

Composto	Pico base (m/z)	Tempo de retenção (min)
Etanol	31	4,1
Benzeno	78	6,9
Tolueno	91	9,6
Etilbenzeno	91	12,9
<i>p m</i> -Xilenos	91	13,2
<i>o</i> -Xileno	91	14,1
Monoclorobenzeno	112	12,3

25,0 mL da solução/amostra foram acondicionadas em frascos de *headspace* de 40,0 mL de capacidade, já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L⁻¹ desse sal. Este sistema foi mantido sob agitação visando a extração dos analitos da solução, em fase gasosa. O frasco vedado foi mantido envolto em um bloco de alumínio aquecido e sob agitação de 5000 rpm por 30 min, à 60 °C (Fig. 3.1). Após esse período de extração foram recolhidos 500,0 µL do ar confinado no frasco, por meio de uma microseringa de 500,0 µL de capacidade e em seguida injetado no equipamento de análise cromatográfica. A quantificação dos compostos BTEX e etanol em solução aquosa, nas soluções padrão de calibração, amostras e brancos, foram obtidas através do método de padronização interna, onde o monoclorobenzeno (132,5 µg/L⁻¹) foi adicionado como PI, antes da etapa de extração por HS. No caso das amostras e do branco do adsorvente, a adição de PI foi realizada após o processo de adsorção pela VEH e antes do HS, para evitar interferências ou perdas durante a adsorção. A escolha do método levou em consideração a análise por cromatografia gasosa e a ausência de efeitos de matriz com o PI.

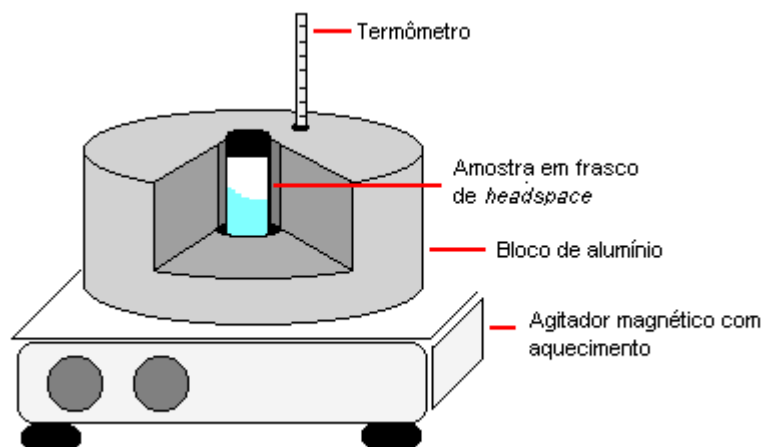


Figura 3.1 – Desenho esquemático do sistema utilizado de extração por *headspace*.

3.4. Planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central

O planejamento fatorial foi feito visando otimizar as condições de adsorção dos analitos em meio aquoso, pela VEH, no qual o tempo de agitação (**Fator A**) e a concentração de adsorvente (**Fator B**) foram os fatores considerados na modelagem dos ensaios.

A influência de cada variável, tempo de agitação e concentração de VEH, foi estudada entre os níveis inferior (-) e superior (+), correspondendo ao planejamento fatorial 2^2 , descrito na Tabela 3.6. Para um sistema desse tipo apenas 4 experimentos seriam necessários para avaliar todas as combinações possíveis. Entretanto, para uma melhor avaliação de tendências e da reprodutibilidade da metodologia analítica envolvida, um ponto central (0) ensaiado em triplicata foi incluído no estudo e para a estimativa do erro experimental de cada resposta individual, os ensaios nos níveis (-) e (+) foram realizados em duplicata. A escolha dos valores do nível central (0) foram baseadas nas condições determinadas por Pavanin *et al* (1993), para extração de benzeno (55%) e tolueno (72%), em duas etapas, totalizando $30,0 \text{ g.L}^{-1}$ de VEH mantidas sob agitação magnética por 10 min, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. No caso deste estudo, o procedimento foi realizado em sala climatizada a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, para minimizar a perda dos analitos por volatilização.

Tabela 3.6 – Matriz do planejamento fatorial 2² com ponto central.

Fatores	Nível (-)	Ponto central (0)	Nível (+)
A - Tempo de agitação a 4000 rpm (min)	5	10	15
B - Concentração de VEH (g.L ⁻¹)	20	30	40

Experimentos	Fatores	
	A	B
I	-	-
II	+	-
III	-	+
IV	+	+
V	0	0
VI	0	0
VII	0	0

Uma amostra de 100,0 µg.L⁻¹ de BTEX foi preparada em balão volumétrico de 50,0 mL, a partir da solução padrão intermediária II e transferida para erlenmeyer de 250,0 mL, contendo o adsorvente. Em seguida o frasco foi vedado com rolha de borracha revestida com teflon® e com um respiro central (orifício). O sistema foi mantido sob agitação magnética (4000 rpm) a 20 (± 2)°C de temperatura ambiente. No orifício da rolha foi acoplado um suporte para fibra de micro extração em fase sólida - MEFS, para estimar a perda de analitos por volatilização (em massa), durante a agitação. A concentração de adsorvente e o tempo de agitação estiveram de acordo com o planejamento fatorial 2², Tabela 3.6.

Após o procedimento de adsorção pela VEH, foi realizada a extração por HS transferindo 25,0 mL da amostra, isentos de adsorvente, para os frascos de *headspace*, já contendo NaCl anidro suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 36,0 g.L⁻¹ desse sal. A solução foi mantida sob agitação. Ao término da extração, uma alíquota da amostra foi analisada por cromatografia.

Amostragem por MEFS

A amostragem dos analitos em fase gasosa com a fibra de MEFS foi realizada de modo contínuo, sob agitação. Passado o período de agitação (uma das variantes do experimento), a fibra foi retraída para dentro do suporte e imediatamente colocada no injetor do CG/EM. A fibra para MEFS é constituída de uma fibra de sílica fundida, coberta pelas fases heterogêneas polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB), de 65 μm de espessura de filme e 1 cm de comprimento, ficou exposta no *headspace* do erlenmeyer conforme o planejamento fatorial 2². A dessorção dos analitos amostrados para dentro da coluna cromatográfica foi feita a temperatura de 250 °C por 5 min, conforme Tabela 3.6. As condições de análise foram as mesmas descritas anteriormente.

3.5. Isoterma de adsorção

Com o objetivo de conhecer o comportamento do processo de adsorção dos compostos BTEX pela VEH, foram conduzidos ensaios de adsorção mantendo-se fixa a concentração de VEH e variando a concentração de BTEX na amostra. O experimento baseou-se na variação da concentração de BTEX em solução aquosa, para uma concentração de VEH (20,0 g.L^{-1}) e um tempo de agitação (15 min) fixos, segundo condições otimizadas pelo planejamento fatorial 2², com ponto central. De uma forma geral, as concentrações de BTEX para construção da curva, variaram de 40,0 a 400,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Soluções de BTEX de concentração entre 40,0 e 400,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ foram preparadas em balão volumétrico de 50,0 mL, a partir da solução padrão intermediária II e transferidas para erlenmeyer de 250,0 mL, contendo 20,0 g.L^{-1} de adsorvente. O sistema foi mantido sob agitação. Em seguida o frasco foi vedado com rolha de borracha revestida com teflon®, e mantido sob agitação magnética (4000 rpm) por 15 min, a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura ambiente.

Após o procedimento de adsorção pela VEH, foi realizada a extração por HS da amostra líquida. Uma alíquota de 25,0 mL dessa amostra (isenta do adsorvente) foi transferida

para o frasco de *headspace*, já contendo NaCl anidro ($36,0 \text{ g.L}^{-1}$). Em seguida foi realizada a análise cromatográfica.

3.6. Adsorção de BTEX em amostra ambiental

A condição otimizada de adsorção pela VEH foi aplicada para a análise de uma amostra ambiental de água subterrânea, coletada de um poço de monitoramento instalado em um posto revendedor de combustíveis de Belo Horizonte/Minas Gerais, Brasil, em 24 de abril de 2006.

Amostragem da água subterrânea

A amostragem e condicionamento da amostra foram realizados segundo CETESB (2001). A coleta de água subterrânea foi realizada utilizando-se um amostrador descartável de polietileno de alta densidade, tipo *bailer*, adquirido da Hidrosuprimentos, conforme Figura 3.2. O plano de amostragem levou em consideração os seguintes aspectos:

- Tamanho e profundidade do poço;
- Nível estático de água no poço;
- Esgotamento do poço;
- Técnica de coleta, e
- Técnica de preservação da amostra.

Conhecendo a profundidade total e o diâmetro interno do poço de monitoramento e após medição, em campo, do nível estático de água no poço, foi possível calcular o volume de água estagnada presente no poço, que não é representativa da qualidade da água local. O equivalente a 3 vezes este volume foi removido com o auxílio de um amostrador descartável, de tal forma que a água da formação substituísse a antiga.

O esgotamento e a produção do poço foram razoavelmente lentos, impedindo assim, formação de quedas d'água, aeração ou turbulência na água produzida e reduzindo a perda dos voláteis por evaporação.

A amostragem foi realizada 2h após cessado o esgotamento, para que o poço recuperasse seu volume inicial. A coleta foi feita com amostrador descartável e a transferência para os frascos de *headspace* foi realizada com auxílio de um bico para transferência de voláteis. Todo o frasco foi preenchido com a amostra, sem deixar espaços vazios, reduzindo ao mínimo a volatilização dos analitos de interesse.

Foram coletados 400 mL de amostra em frascos de *headspace* devidamente vedados e mantidos sob refrigeração a aproximadamente 4°C durante o transporte até o laboratório. A amostra refrigerada foi analisada dentro de 72h, portanto, dentro do prazo limite que é de 14 dias (CLESCERI *et al*, 2005; CETESB, 2001). Durante todo processo de esgotamento e coleta da amostra, foram utilizadas luvas de látex descartáveis e o material não entrou em contato com qualquer superfície, para evitar a contaminação da amostra ou da água contida no poço.



Figura 3.2 – Detalhe de um amostrador descartável de polietileno de alta densidade utilizado no esgotamento e coleta de água subterrânea, com os bicos para transferência da amostra de voláteis (1) e dos parâmetros semi-voláteis ou não voláteis (2). Fonte: Hidrosuprimentos, 2006.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do adsorvente

A determinação dos parâmetros densidade e superfície específica, através da técnica de picnometria e de análise BET por adsorção de nitrogênio, respectivamente, realizados na VEH, estão apresentados na Tabela 4.1 e o laudo encontra-se em Anexo Único.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas da VEH.

Parâmetro	Resultado
Densidade aparente	1,804 g.cm ⁻³
Superfície específica (Área)	6,9 m ² .g ⁻¹
Volume total dos poros	10,9 x 10 ⁻¹ cm ³ .g ⁻¹
Tamanho máximo dos poros	1775,7 Å
Diâmetro médio	63,7 Å
Volume dos microporos	3,0 x 10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹
Área dos microporos	8,5 m ² .g ⁻¹
Tamanho médio dos microporos	6,3 nm

4.2. Extração e análise cromatográfica dos compostos voláteis

A construção da curva analítica dos BTEX levou em consideração o LDM e a faixa de linearidade (pelo fator de correlação R²). Para o etanol, considerou-se apenas a faixa de linearidade, uma vez que, ele estaria presente em qualquer solução padrão de calibração (solvente orgânico nas solução padrão estoque e intermediárias I e II). O volume utilizado para diluição e preparo das soluções padrão de calibração de BTEX, a partir da solução padrão intermediária II, serviu de base para construção da curva analítica de etanol.

O LDM foi considerado como a concentração mínima (maior que zero) de cada BTEX medida e declarada com 98% de confiança, a partir da análise de 7 brancos da água

Milli-Q independentes ($\nu = 6$; $t_{(6;98)} = 3,143$). Para o cálculo do LDM foi considerado o produto de t Student (6;98), pelo desvio padrão dos valores dos brancos ($LDM = t_{(6;98)} \times s$). Os LDM's obtidos foram: $0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($s = 0,3$) para o benzeno; $3,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($s = 1,2$) para o tolueno; $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($s = 0,3$) etilbenzeno; $2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($s = 0,7$) *p* e *m*-xilenos, e $9,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($s = 3,1$) para o *o*-xileno.

As Figuras 4.1.2 e 4.1.3 mostram que o intervalo de concentração dos compostos variou de 2,5 a $80,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para benzeno, etilbenzeno, para e meta-xilenos; de 5,0 a $80,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para tolueno; de 10,0 a $80,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para orto-xileno e de 0,8 a $18,0 \text{g.L}^{-1}$, para etanol. As equações das curvas obtidas e utilizadas, assim como os respectivos fatores de correlação (R^2), estão listados na Tabela 4.2.

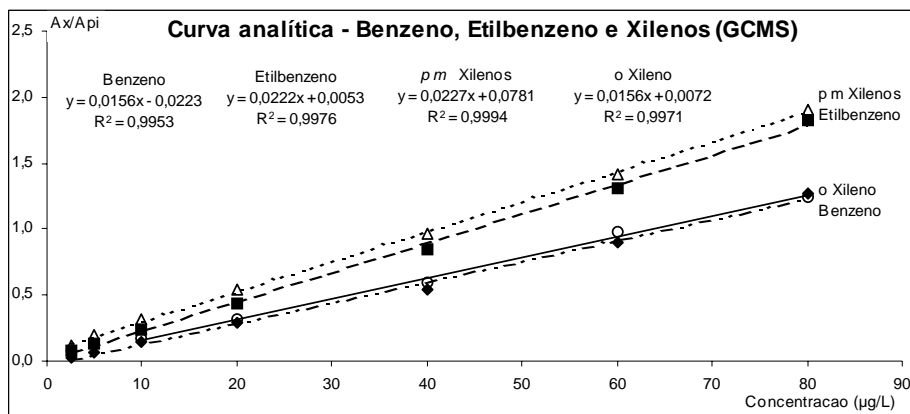


Figura 4.1 – Curva analítica para benzeno, etilbenzeno e xilenos.

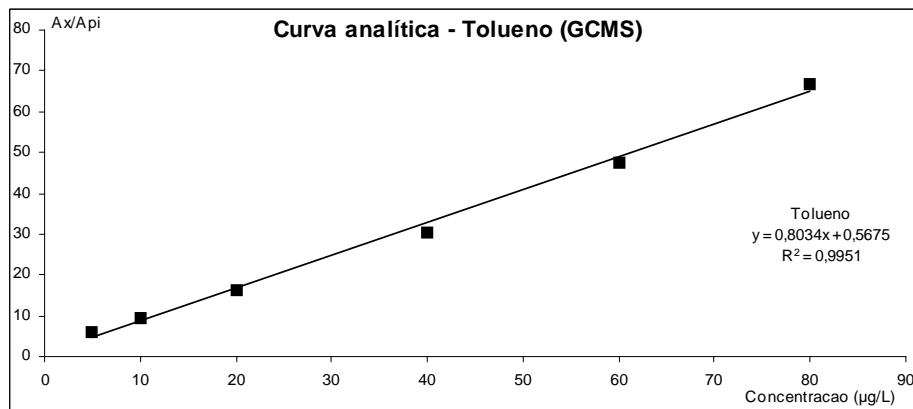


Figura 4.2 – Curva analítica para tolueno.

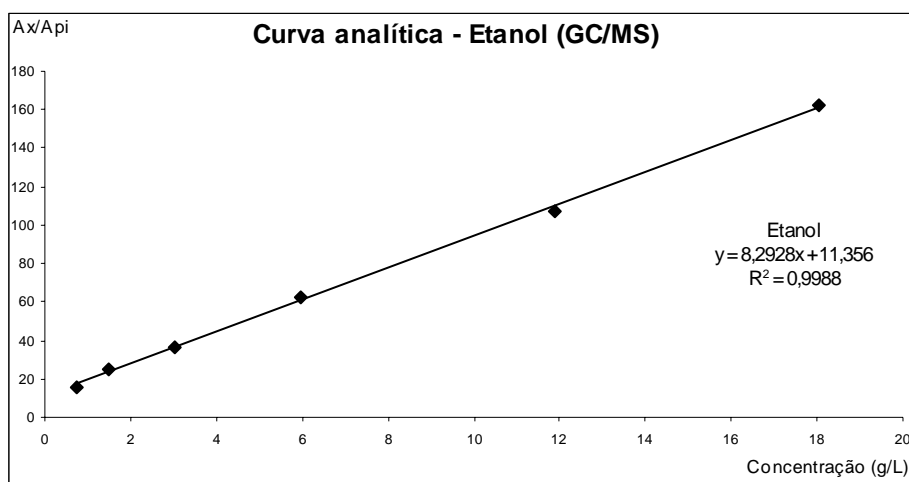


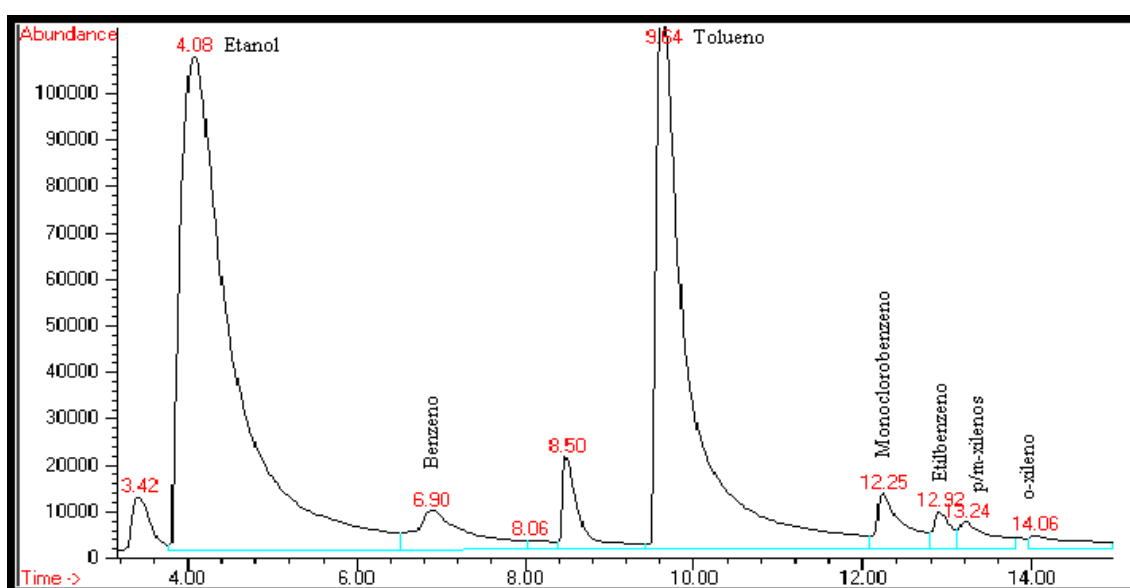
Figura 4.3 – Curva analítica do etanol.

Tabela 4.2 – Equação de inclinação da curva, fator de correlação e intervalo de concentração.

Composto	Equação	R ²	Intervalo de concentração
Benzeno	$y = 0,0156x - 0,0223$	0,9953	2,5 – 80,0 µg.L ⁻¹
Tolueno	$y = 0,8034x + 0,5675$	0,9951	5,0 – 80,0 µg.L ⁻¹
Etilbenzeno	$y = 0,0222x + 0,0053$	0,9976	2,5 – 80,0 µg.L ⁻¹
Para e meta-xilenos	$y = 0,0227x + 0,0781$	0,9994	2,5 – 80,0 µg.L ⁻¹
Orto-xileno	$y = 0,0156x + 0,0072$	0,9971	10,0 – 80,0 µg.L ⁻¹
Etanol	$y = 8,2928x + 11,356$	0,9988	0,8 – 18,0 g.L ⁻¹

Solução padrão de controle

A análise da solução padrão de controle ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$) foi realizada ao uso para verificar a curva analítica e o cromatograma típico obtido está representado na Figura 4.4.



HS-CG/EM

Amostra: $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX em solução aquosa. (PI: $135 \mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)
Extração: HS, 30 min a $60 \pm 2^\circ\text{C}$, em bloco de alumínio
Coluna: 100% dimetilpolisiloxano (50m x 0,2mm x 0,33 μm) HP-1 (Agilent Technologies)
Forno: 40°C (por 2 min), rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 100°C (por 5 min), rampa de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ até 250°C (por 5 min)
Carrier: hélio, 1 mL/min (pressão de 30 psi)
Detector: EM a 280°C , no modo SIM {m/z: 31 (etanol), 78 (benzeno), 91 (tolueno, etilbenzeno e xilenos) e 112 (monoclorobenzeno)}
Injetor: Splitless (fechado por 4 min), a 250°C . Fluxo de Split de 30 mL/min.

Figura 4.4 – Cromatograma obtido da solução padrão de controle, de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX.

Branco do adsorvente

As análises dos brancos do adsorvente (“VEH + Água Milli-Q” e “VEH + 30 g.L^{-1} Etanol”), após processo de adsorção, não detectaram qualquer composto BTEX nas soluções, de acordo com o LDM do método.

4.3. Planejamento fatorial completo 2², com ponto central

Para traçar o campo experimental do planejamento fatorial, duas variáveis contínuas: tempo de agitação e concentração de VEH; foram selecionadas e ensaiadas em dois níveis: superior (+) e inferior (-). A atribuição destes sinais aos níveis superior e inferior foi feita de forma arbitrária e não interfere na interpretação dos dados. Um ponto central foi adicionado ao planejamento para avaliar o erro experimental e permitir a investigação da superfície de resposta. Os ensaios foram realizados em duplicata e o ponto central, em triplicata, totalizando 11 ensaios, realizados de forma aleatória, para anular efeitos de distorções estatística nos resultados. Os resultados obtidos no experimento podem ser visualizados na Tabela 4.3. Em todos os ensaios a concentração inicial da amostra foi de 100,0 µg.L⁻¹ de BTEX e as condições de adsorção variaram segundo a matriz do planejamento.

Tabela 4.3 – Matriz do modelo experimental do planejamento fatorial 2², com ponto central e resultado do experimento (concentração final) de adsorção de BTEX.

Fatores	Cód.	Níveis		
		(-)	(0)	(+)
Agitação (min)	A	5	10	15
Concentração VEH (g.L ⁻¹)	B	20,0	30,0	40,0

Ordem da corrida	Ensaio	Fatores		Concentração final da solução (C _{eq}), em µg.L ⁻¹				
		A	B	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos (p,m-xilenos / o-xileno)	
1	I	-	-	55	63	76	81	75
2	IV	+	+	42	48	52	61	48
3	VII	0	0	42	52	54	62	55
4	V	0	0	42	46	49	58	58
5	III	-	+	54	65	70	79	78
6	VI	0	0	45	48	51	58	55
7	II	+	-	37	43	43	53	34
8	I	-	-	55	58	62	73	90
9	II	+	-	40	51	51	61	58
10	III	-	+	53	54	57	65	62
11	IV	+	+	44	47	46	59	53

A partir dos valores da concentração inicial e em equilíbrio (final) foi avaliado o rendimento da adsorção, expresso em pontos percentuais, conforme Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Matriz do planejamento fatorial 2², com ponto central, a partir da média dos valores percentuais de adsorção de BTEX.

Fatores	Cód.	Níveis		
		(-)	(0)	(+)
Agitação (min)	A	5	10	15
Concentração VEH (g.L ⁻¹)	B	20,0	30,0	40,0

Ensaio	Fatores		Rendimento (%)	Rendimento médio (%)	s	
	A	B				
I	-	-	30,0	32,4	31,2	1,7
II	+	-	58,0	47,8	52,9	7,2
III	-	+	30,8	41,8	36,3	7,8
IV	+	+	49,8	50,2	50,0	0,3
V	0	0	47,0			
VI	0	0	49,4		48,3	
VII	0	0	48,6			

A partir dos 3 ensaios realizados no ponto central (0), foi calculado a estimativa da variância das observações ($s^2 = 1,4$) e o erro experimental ($s = 1,2$). Os efeitos calculados estão apresentados na Tabela 4.5 e Figura 4.5.

Tabela 4.5 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial completo 2², com ponto central, para adsorção de BTEX.

Média Global:	45,1 ± 0,6
Efeitos Principais:	
A	17,7 ± 1,2
B	1,1 ± 1,2
Efeito de Interação	
AB	-4,0 ± 1,2

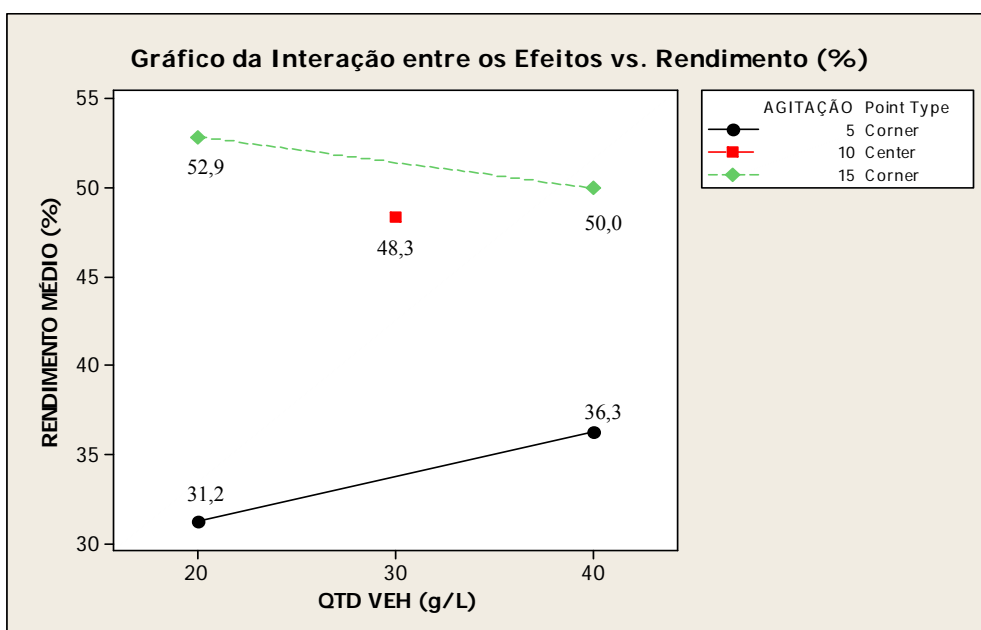


Figura 4.5 – Gráfico da interação entre os efeitos principais (A e B) vs. Rendimento (%) da adsorção dos compostos BTEX.

Os dados obtidos foram avaliados pelo graficador Pareto (Fig. 4.6), no qual os comprimentos das barras são proporcionais ao valor absoluto dos efeitos principais estimados. O Gráfico Pareto foi construído a partir da análise de variância, Tabela 4.6, dos resultados e visualizados pelos efeitos principais A e B e de interação AB. O valor de 2,447 corresponde ao intervalo de confiança de 95% e o efeito que ultrapassa esse valor, Efeito A (tempo de agitação), pode ser considerado significativo em relação à resposta. No gráfico é possível visualizar uma linha vertical, correspondente ao limite de confiança, que separa os efeitos não significativos, daquele que realmente exerceu influência na resposta.

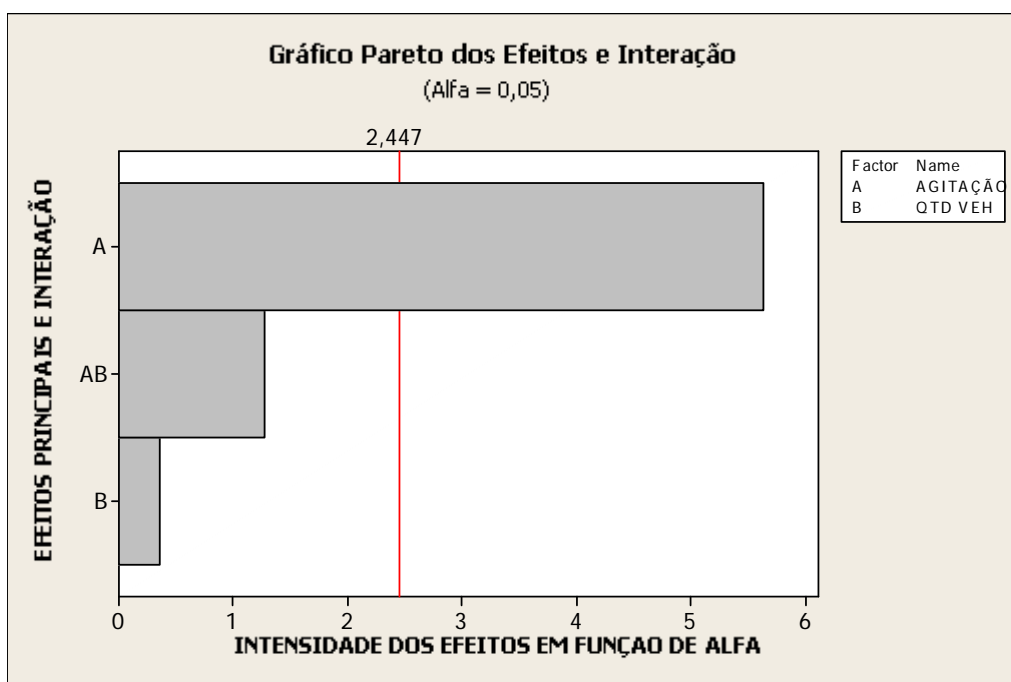


Figura 4.6 – Gráfico Pareto dos Efeitos Principais A e B e de Interação AB do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, dos compostos BTEX.

Tabela 4.6 – Análise de variância para o ajuste do modelo linear do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para o processo de adsorção de BTEX.

Fonte de variação	SQ	g.l	MQ
Regressão (R)	78,80	2	39,40
Resíduos (r)	311,0	4	77,75
Falta de ajuste	308,02	2	154,01
Erro puro	2,98	2	1,49
Total	389,80	6	

% da variação explicada: 25,33

% máxima de variação explicável: 99,23

SQ: soma quadrática g.l: graus de liberdade MQ: média quadrática

O coeficiente de determinação (R^2), dado por SQ_R/SQ_T , foi de 0,2533, significando que apenas 25,33 % da variação em torno da média pode ser explicada pela regressão linear, enquanto que para os resíduos 74,67 %. Isto significa dizer que, uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela regressão linear e o restante, por

conta dos resíduos. O teste F, no nível de 95,0%, confirmou que o rendimento do processo desta matriz de planejamento é uma função não linear, uma vez que $F_{2,4} > 0,5067$ (MQ_R/MQ_r). Dessa forma, a determinação do caminho de máxima inclinação não se justifica aos dados observados. Dessa forma, o rendimento de adsorção de BTEX pode ser evidenciado pelas Figuras 4.7 e 4.8, a partir das respostas observadas.

A condição ótima de adsorção (52,9%), neste experimento, corresponde ao Tempo de Agitação em 15 minutos (Fator A) e Concentração de VEH em 20g.L^{-1} (Fator B).

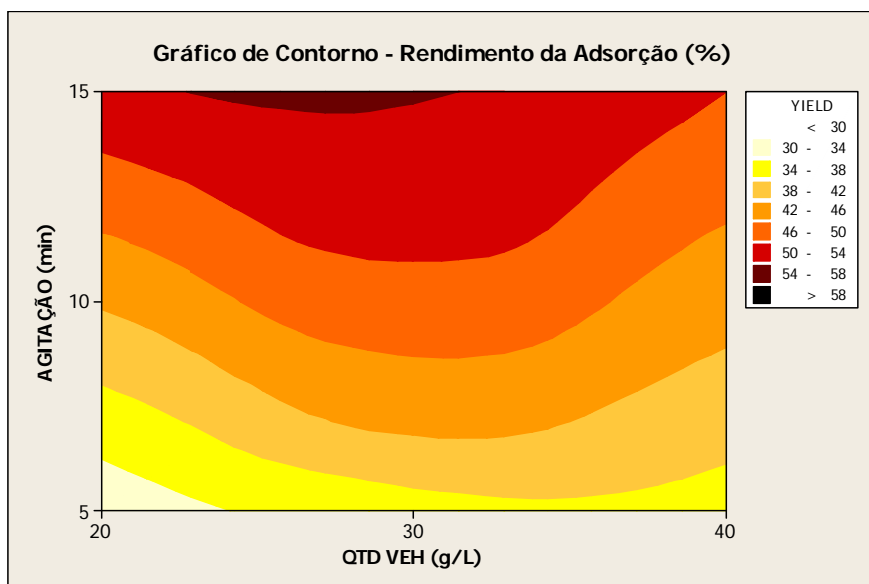


Figura 4.7 – Gráfico de Contorno do rendimento da adsorção de BTEX pela VEH, no planejamento fatorial 2^2 , com ponto central.

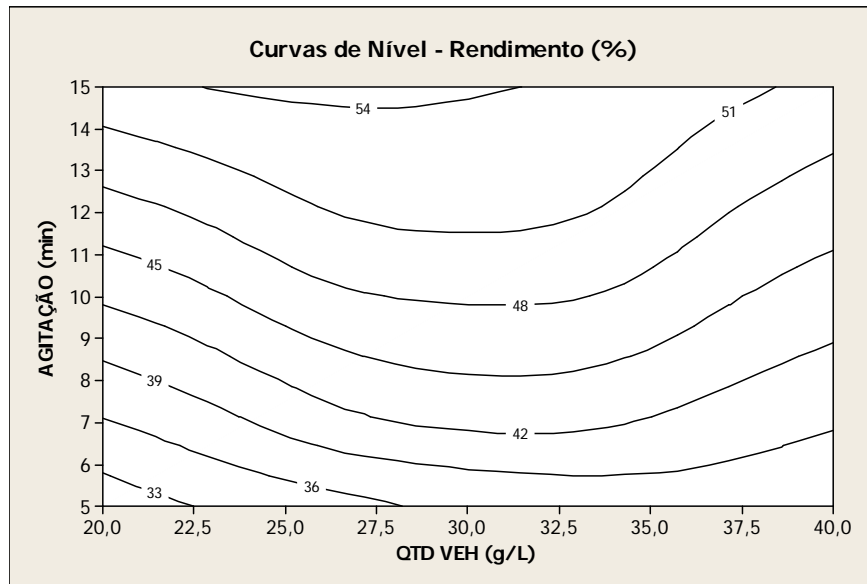


Figura 4.8 – Variação do Gráfico de Contorno, em função das curvas de nível.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central, e condensados na Figura 4.9, indicam que:

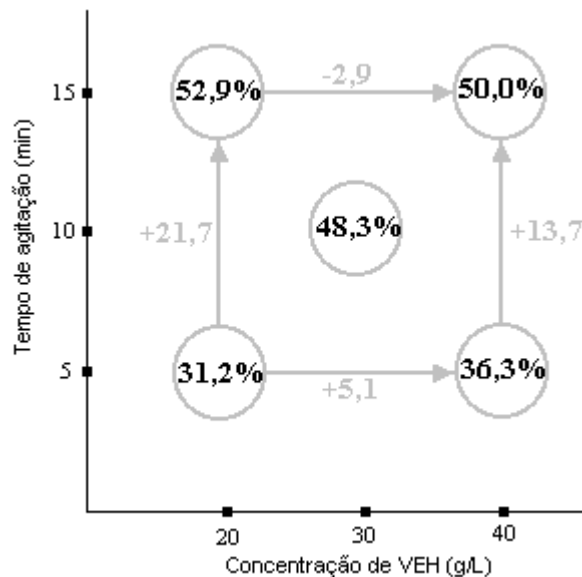


Figura 4.9 – Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central, para otimização das condições de adsorção de BTEX pela VEH (resposta em rendimento).

- A diferença observada na resposta do Efeito A ($52,9 - 31,2 = +21,7$) indica que o rendimento da adsorção ganha 21,7 pontos percentuais quando a agitação passa do nível inferior (5 min) para o superior (15 min), mantendo-se fixa a concentração de VEH em 20 g.L^{-1} . Já a 40 g.L^{-1} de VEH, o rendimento ganha apenas 13,7 pontos percentuais ($50,0 - 36,3 = +13,7$) quando muda do nível (-) para o nível (+);
- O Efeito A (tempo de agitação) foi o único efeito significativo (+17,7) (Tabela 4.5). O Efeito B (concentração de VEH) apresentou um valor positivo (+1,1), porém pouco significativo. A Interação dos efeitos (AB) apresentou valor negativo e também de pouca significância (-4,0). O Efeito A pode ser avaliado separadamente, uma vez que não houve interação marcante com o Efeito B;
- A baixa significância do Efeito B pode ser visualizada pelas pequenas diferenças percentuais observadas quando se desloca do nível superior (40 g.L^{-1}) para o nível inferior (20 g.L^{-1}). Nestas condições, mantendo-se o tempo de agitação fixo em 15 min, o rendimento perde 2,9 pontos percentuais ($50,0 - 52,9 = -2,9$), e, mantendo o tempo de agitação fixo em 5 min, o rendimento ganha apenas 5,1 pontos percentuais ($36,3 - 31,2 = +5,1$);
- O rendimento médio global do planejamento (45,1%) foi ligeiramente menor que o rendimento médio obtido nas condições do ponto central (48,3%);
- Priorizando a maximização da resposta (maior rendimento) e minimização dos custos (concentração de VEH) e do tempo do processo, a condição teoricamente escolhida deveria corresponder àquela onde os níveis são inferiores (-): tempo de agitação em 5 min e 20 g.L^{-1} de VEH. Contudo, diante dos resultados obtidos nas 5 condições ensaiadas e da significância do Efeito A, a condição que apresentou o melhor rendimento e menor custo com adsorvente foi a correspondente ao nível (+) do Fator A e nível (-) do Fator B: tempo de agitação em 15 min e concentração de VEH em 20 g.L^{-1} ;

Amostragem por MEFS

O processo de amostragem do HS do erlenmeyer utilizado nos ensaios do planejamento fatorial, com uma fibra de PDMS/DVB para MEFS, objetivou quantificar a massa de BTEX transferida da fase líquida para a fase gasosa, durante a agitação da amostra com a VEH, nas condições otimizadas no planejamento fatorial. A Tabela 4.7 apresenta o cálculo realizado para quantificar essa perda, em termos de massa (μg), a partir da massa inicial e da massa de BTEX encontrada na solução de equilíbrio (após adsorção). Conforme observado, a perda por volatilização foi maior para tolueno (0,49 μg), seguido de etilbenzeno e xilenos (0,39 μg , cada), e por último, benzeno (0,15 μg), considerando que a fibra tenha amostrado toda massa de BTEX na fase gasosa. A comparação dos rendimentos de adsorção obtidos pelo cálculo da massa perdida de BTEX, com aquele encontrado nos ensaios do planejamento fatorial, onde a solução em equilíbrio foi quantificada por HS-CG/EM, foi muito próximo.

Tabela 4.7 – Cálculo da perda de massa de BTEX (em μg) durante o processo de adsorção, na condição otimizada do planejamento fatorial 2², com ponto central – Amostragem com a fibra de SPME (PDMS/DVB).

Composto aromático	Massa (μg)						Adsorção pela VEH, pelo cálculo de massa (%)	Rendimento observado pelo Planejamento Fatorial (%)	
	Inicial (1)	HS da solução 25 mL (2)	Restante da solução total- 25 mL (3)	Final na solução aquosa 50 mL (2+3)	Perda (4)	Inicial - Perda (5)			Adsorvida pela VEH (6)
Benzeno	5,00	0,96	0,96	1,93	0,15	4,85	2,93	60,4	61,5
Tolueno	5,00	1,18	1,18	2,35	0,49	4,51	2,16	47,9	53,0
Etilbenzeno	5,00	1,18	1,18	2,35	0,39	4,61	2,26	49,0	53,0
m+p-Xileno	5,00	1,43	1,43	2,85	0,39	4,61	1,76	38,2	43,0
o-xileno	5,00	1,15	1,15	2,30	0,39	4,61	2,31	50,1	54,0
MÉDIA	5,00	1,18	1,18	2,36	0,36	4,64	2,28	49,1	52,9

(1) Massa inicial;

(2) Massa calculada a partir da concentração encontrada em 25 mL da solução adsorvida (por HS-CG/EM), na condição de equilíbrio;

(3) Massa restante da solução adsorvida;

(4) Perda de BTEX por volatilização. Analitos amostrados pela fibra de MEFS durante o tempo de agitação;

(5) Diferença entre a massa inicial e a perda por volatilização;

(6) Massa inicial (descontado a perda), menos a massa da condição de equilíbrio em 50 mL.

A concentração inicial de etanol (C_0) presente nas soluções ensaiadas no planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central, foi de $29,7 \text{ g.L}^{-1}$, sendo que na condição de melhor rendimento (52,9%), a concentração final de etanol (C_{eq}) encontrada na solução em equilíbrio foi de $25,5 \text{ g.L}^{-1}$, que equivale a 85,9% da C_0 .

Os compostos BTEX, em média, sofrem uma perda pequena por volatilização ($0,36 \mu\text{g}$), durante o tempo de agitação do experimento, comparada com a massa média dos mesmos compostos adsorvida pela VEH ($2,28 \mu\text{g}$), considerando que a massa inicial na solução foi de $5,0 \mu\text{g}$ para cada composto (rendimento médio de adsorção de 49,1%, pelo cálculo de massas).

Ainda em função da **Tabela 4.7** e dos rendimentos de adsorção obtidos, é possível fazer algumas inferências sobre o provável mecanismo da adsorção das moléculas avaliadas nesse trabalho. Em primeiro lugar, constatou-se que o benzeno foi o composto que apresentou, ao final do processo de adsorção, maior afinidade pela VEH, pois foi o que mais adsorveu na mesma (rendimento médio de 61,5%) em relação aos outros compostos. Embora apenas tenha sido relatado, em Pavanin *et al* (1993), que para hidrofobização da vermiculita expandida foram adicionados compostos derivados de grupos siloxanos, esse rendimento da adsorção pode indicar o uso de grupos aromáticos (fenílicos) ligados aos grupos siloxanos no processo de hidrofobização, sendo esses grupos fenílicos provavelmente não ramificados. O que difere o benzeno dos outros compostos estudados é a ausência de radicais ligados ao anel aromático, como ocorre em tolueno, etilbenzeno e xilenos. Outro resultado que corrobora com essa hipótese é que o benzeno, apesar de possuir a maior pressão de vapor dentre todos os outros, é o que sofre menor perda para a fase gasosa durante o processo de adsorção, significando que a interação com a VEH é muito forte, competindo com a passagem das moléculas de benzeno para a fase gasosa.

4.4. Isoterma de adsorção

De posse dos resultados do planejamento fatorial e determinada a condição ótima de adsorção de BTEX pela VEH, foram realizados ensaios de adsorção com o intuito de se conhecer o comportamento do processo, variando a concentração de BTEX em solução aquosa (concentrações crescentes). Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata e a concentração inicial (real) dos analitos em solução foi determinada por análise cromatográfica prévia. Os valores das concentrações iniciais (C_0) e os rendimentos da adsorção (%) estão apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.10.

Tabela 4.8 – Valores da Concentração inicial (C_0), em $\mu\text{g.L}^{-1}$, e Rendimento da adsorção de BTEX, pela VEH, em valores percentuais.

Composto	C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Rendimento $\pm s$ (%)	Composto	C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Rendimento $\pm s$ (%)
Benzeno	42,0	63,1 ($\pm 1,68$)	p; m-xilenos	29,0	48,3 ($\pm 4,88$)
	50,5	53,5 ($\pm 1,40$)		59,5	65,6 ($\pm 3,57$)
	84,0	51,2 (± 0)		74,0	45,3 ($\pm 12,42$)
	124,0	58,9 ($\pm 3,42$)		112,0	53,6 ($\pm 5,05$)
	280,0	79,6 ($\pm 0,51$)		200,0	75,0 ($\pm 7,07$)
	373,0	72,9 (± 0)		289,0	72,0 (± 0)
Tolueno	41,0	51,2 (± 0)	o-xileno	40,0	52,5 (± 0)
	56,0	49,1 ($\pm 1,26$)		56,5	69,0 ($\pm 16,27$)
	88,0	47,7 ($\pm 3,21$)		80,0	41,3 ($\pm 24,75$)
	120,0	65,0 ($\pm 0,59$)		180,0	80,0 (± 0)
	168,0	71,7 ($\pm 1,26$)		275,0	82,4 ($\pm 1,29$)
Etilbenzeno	36,0	55,6 (± 0)			
	57,5	63,5 ($\pm 7,38$)			
	82,0	53,1 ($\pm 0,86$)			
	120,0	57,9 ($\pm 0,59$)			
	190,0	73,7 ($\pm 8,93$)			
	236,0	65,5 ($\pm 1,50$)			
	282,0	52,1 ($\pm 2,51$)			

Condições de adsorção: 15 min de agitação (4000 rpm) e 20 g.L^{-1} de VEH.

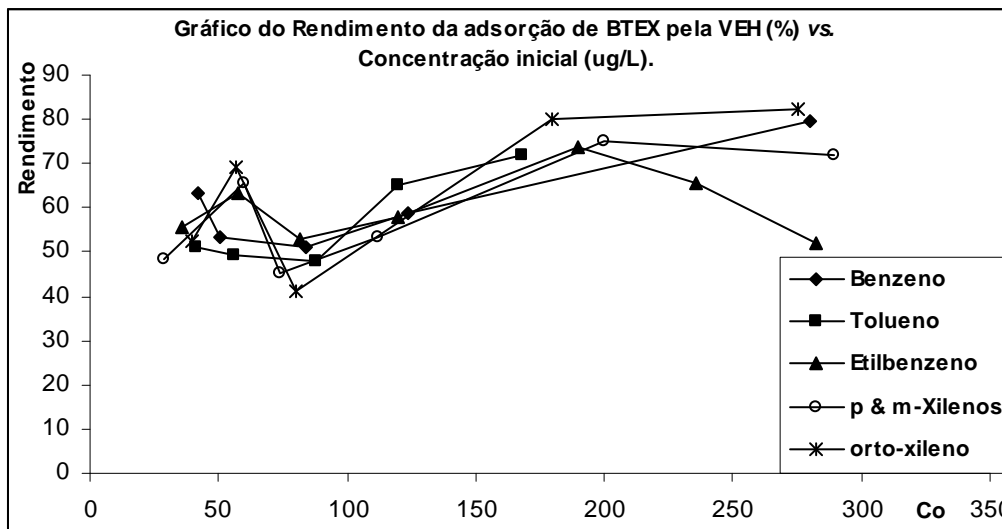


Figura 4.10 – Rendimentos da adsorção (%) de BTEX pela VEH, em função da Concentração inicial – C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$), na solução.

A partir da análise da Tabela 4.8, é possível perceber que em concentrações iniciais baixas (primeiro valor), em torno de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$, os compostos BTEX apresentam um rendimento médio de adsorção à VEH de 54,1%. Em concentrações iniciais em torno de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$, o rendimento médio da adsorção é menor (47,7% em média). Contudo, ao se testar concentrações iniciais de BTEX mais altas (em torno de $300 \mu\text{g.L}^{-1}$) o rendimento médio da adsorção volta a apresentar um valor mais alto (69,9%). Nesse nível de C_0 o tolueno não foi testado, sendo que sua concentração inicial mais elevada analisada foi de $168,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, onde obteve o melhor rendimento médio da adsorção (71,7 %). A Figura 4.11, apresenta os resultados do rendimento da adsorção de BTEX pela VEH em forma de gráficos, possibilitando melhor visualização de algumas observações mencionadas anteriormente. Vale realçar nessa figura o baixo rendimento de adsorção do etilbenzeno pela VEH (52,1%) em C_0 mais elevado ($282,0 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Alguns fatores favorecem a adsorção de BTEX pela VEH, dentre eles, o caráter pouco polar desses compostos, a hidrofobicidade do adsorvente e a baixa solubilidade desses compostos em água. Por outro lado, existem fatores que dificultam o processo de adsorção e contribuem para que o rendimento dessa adsorção não seja maior, dentre eles, a baixa concentração desses compostos em água, desfavorecendo o equilíbrio do

sistema no sentido da adsorção e a alta tensão superficial da água, dificultando a passagem das moléculas dos compostos BTEX da fase aquosa para a superfície da VEH.

A fim de comparar os resultados da adsorção experimental com os modelos de isoterma empíricos propostos por Brunauer, traçando assim o perfil da adsorção de BTEX pela VEH, foram construídos gráficos de Quantidade adsorvida pela Massa de adsorvente ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs. Concentração no equilíbrio ($\mu\text{g.L}^{-1}$), visualizados na Figura 4.11.

O comportamento da adsorção de BTEX pela VEH, visualizado nos gráficos da Figura 4.11 se assemelha, em forma, com o Tipo V proposto por Brunauer (Figura 2.1), onde é evidente uma adsorção inicial lenta, em função da concentração de adsorvente utilizada. Quando a concentração da solução em equilíbrio – C_{eq} (após a adsorção) ultrapassa $50,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, a adsorção tende a aumentar, dentro de um certo limite, e possivelmente passa a ocorrer em multicamadas, até o ponto de saturação do adsorvente. Segundo Brunauer, para esse tipo de adsorção (Tipo V) é muito provável que ocorra a formação de multicamadas e condensação capilar, quando o líquido “molha” o material poroso. Esse efeito interfere no processo de adsorção, que não depende neste momento somente das concentrações inicial e adsorvida dos analitos.

A grandeza da adsorção de cada BTEX na solução é variada e não ocorre na mesma intensidade para os analitos. Em geral, quando existe mais de um soluto na solução, um terá sido mais adsorvido que o outro, pela competição dos sítios de adsorção e pela intensidade com que cada soluto reduz a tensão superficial do solvente e se adere à superfície do adsorvente. Ainda baseando-se nos gráficos da Figura 4.11, é possível verificar que o etilbenzeno atingiu o ponto de saturação do adsorvente antes de C_0 em $282,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (último ponto da curva), em agitação por 15 minutos, fenômeno esse não verificado para benzeno, tolueno e xilenos.

Para a condição estudada (50 mL de solução e 20 g.L^{-1} de VEH), o carregamento do adsorvente (q_e) máximo obtido para cada analito foi: $13,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o benzeno (em C_0 $373,0 \mu\text{g.L}^{-1}$); $6,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o tolueno (em C_0 $168,0 \mu\text{g.L}^{-1}$); $7,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o

etilbenzeno (em C_0 236,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$); 10,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para os *p* e *m*-xilenos (em C_0 289,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e 11,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o *o*-xileno (em C_0 275,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Os resultados experimentais obtidos foram linearizados, segundo as equações de Langmuir e de Freundlich, a fim de verificar o ajuste aos modelos empíricos e consequentemente estimar a capacidade de adsorção e avaliar a energia de ligação aos sítios energéticos.

A Figura 4.12 apresenta os valores das constantes de Langmuir e do parâmetro RL para toda a faixa de concentração inicial estudada. O parâmetro de RL verifica o ajuste ao modelo empírico. Os valores de RL obtidos para a adsorção dos compostos BTEX foram favoráveis à equação de Langmuir somente para etilbenzeno (RL = 0,639) e *o*-xileno (RL = 0,421). Os demais compostos apresentaram valor de RL inferior a zero.

Figura 4.11 – Valores de C_0 , C_{eq} e q_e e gráficos de isoterma de adsorção (C_{eq} vs. q_e).

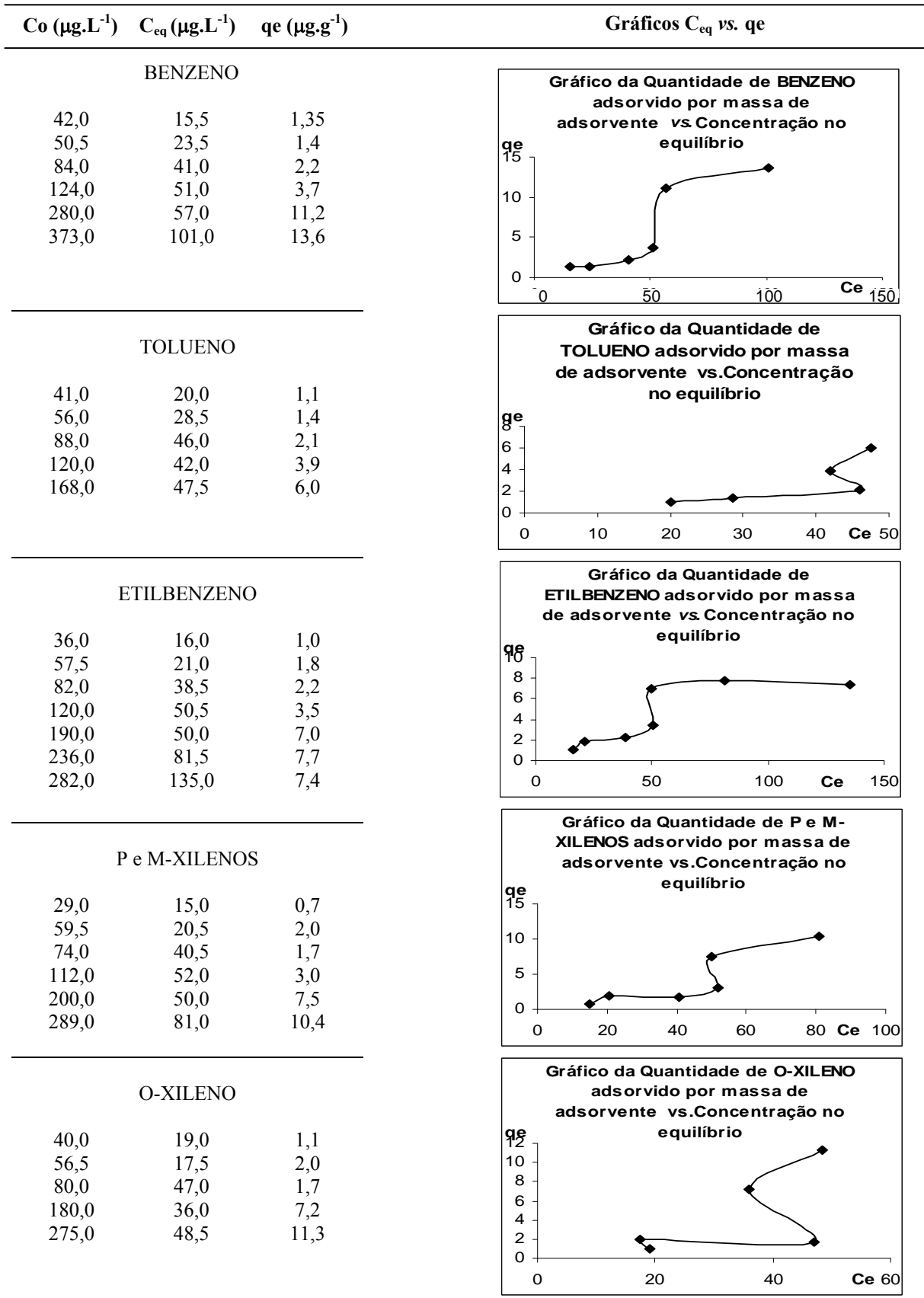
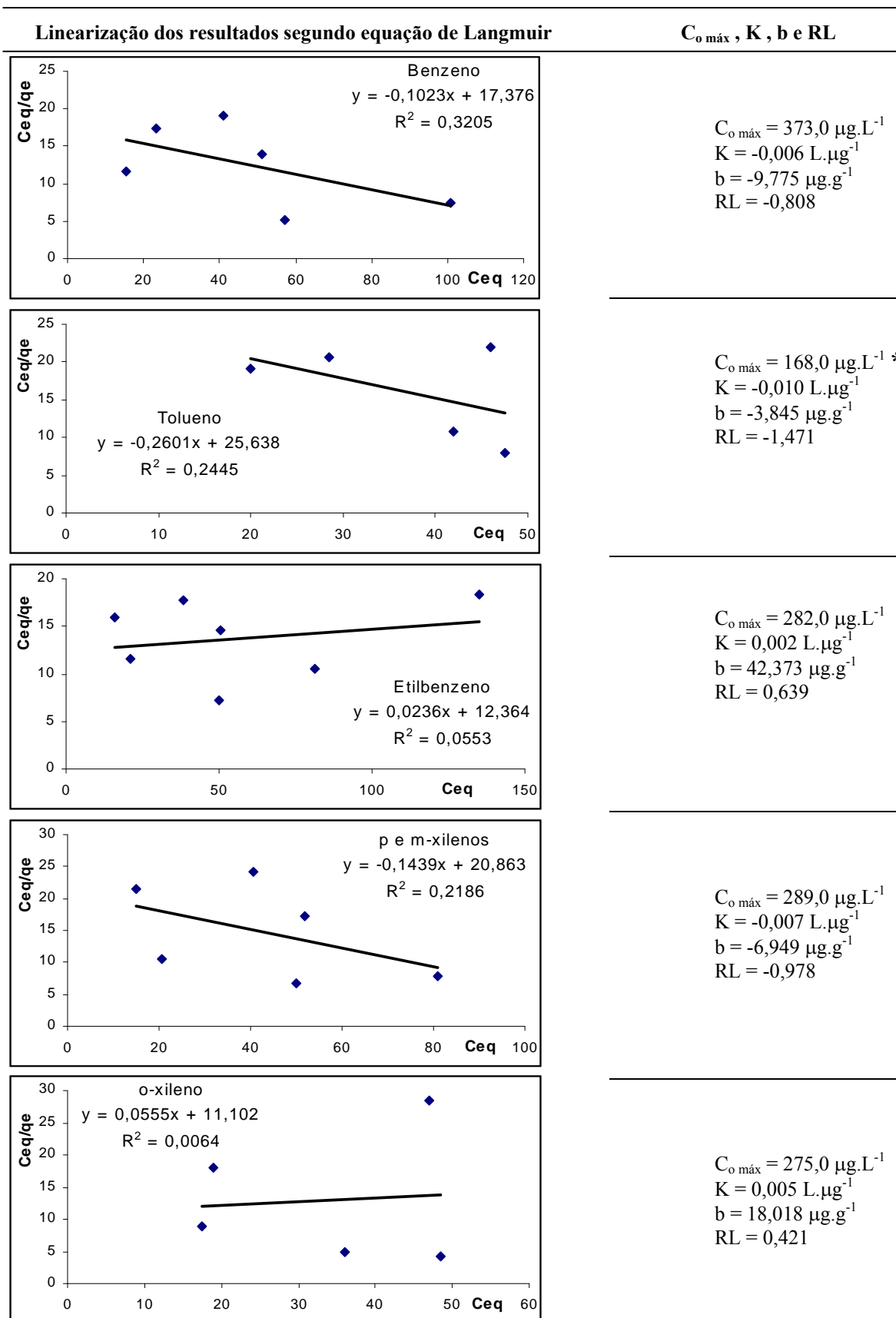


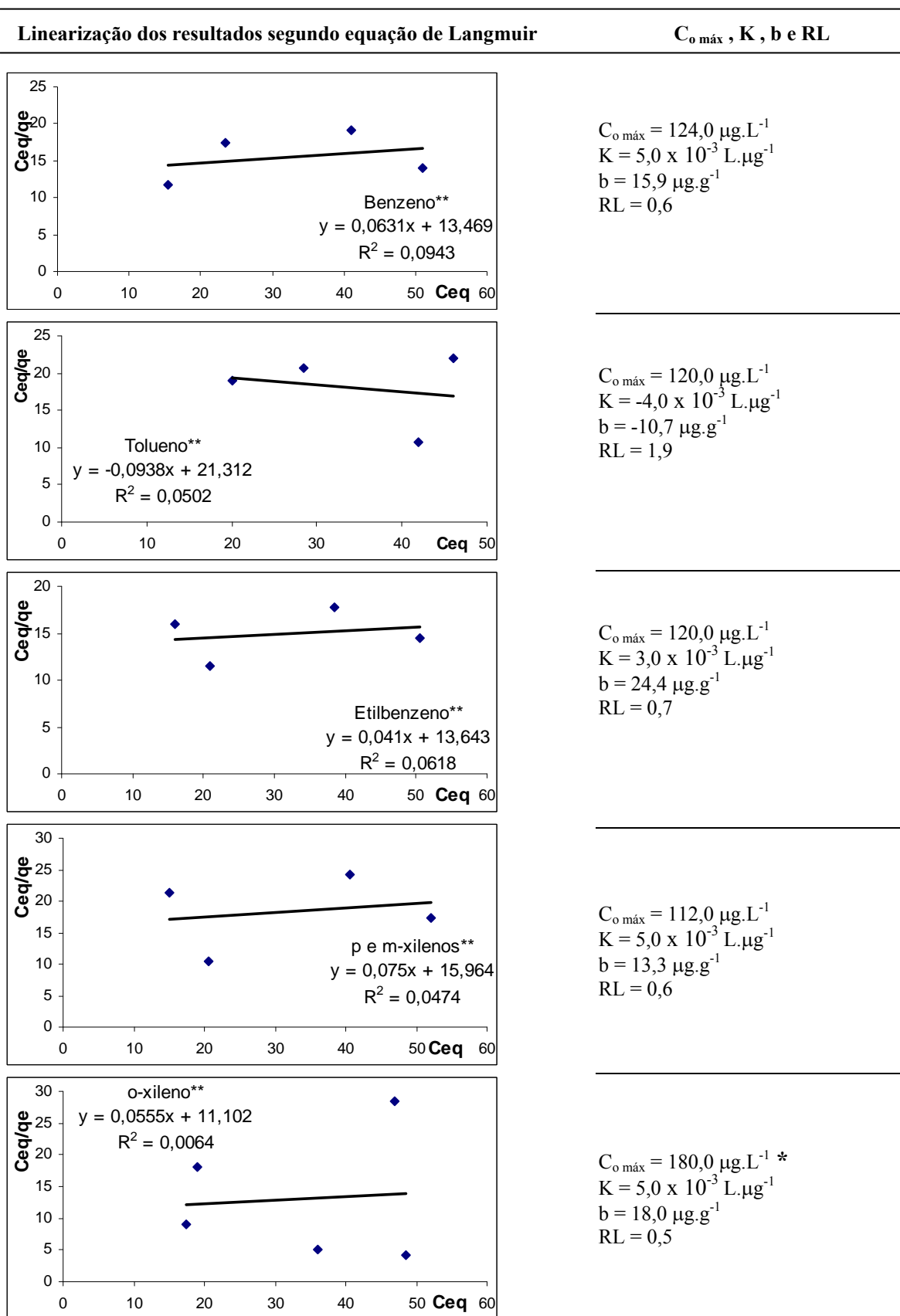
Figura 4.12 – Gráficos de linearização (C_{eq} vs. C_{eq}/q_e) ao modelo de Langmuir para cada BTEX e valores das constantes $C_{0\text{ máx}}$ (em torno de $300\ \mu\text{g.L}^{-1}$), K , b e RL .



* $C_{0\text{ máx}}$ em torno de $300\ \mu\text{g.L}^{-1}$, exceto para o tolueno, o qual apresentou concentração inicial máxima de $168,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$.

Uma nova linearização dos resultados obtidos na adsorção de BTEX pela VEH foi realizada para o modelo de Langmuir, adotando $C_{0 \text{ máx}}$ mais baixos ($C_{0 \text{ máx}}$ de BTEX em torno de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$), a fim de verificar se o processo de adsorção nessas condições apresenta melhor representatividade junto à equação de Langmuir. Os novos valores de RL e das constantes K e b estão apresentados na Figura 4.13. A diferença dos valores obtidos das constantes de Langmuir em função de uma concentração máxima inicial de BTEX mais elevada e mais baixa pode ser visualizada na Tabela 4.9 e justifica a nova linearização ao modelo.

Figura 4.13 – Nova linearização (C_{eq} vs. C_{eq}/q_e) ao modelo de Langmuir para cada BTEX e valores de $C_{o\text{ máx}}$ (em torno de $100\ \mu\text{g.L}^{-1}$), K , b e RL .



* Na faixa de $C_{o\text{ máx}}$ de BTEX selecionada (em torno de $100\ \mu\text{g.L}^{-1}$), o-xileno apresentou C_o de $180,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 4.9 – Comparação entre as constantes isotérmicas de Langmuir para dois valores de $C_{0\text{ máx}}$.

Composto	Langmuir ¹			Langmuir ²		
	b	K	RL	b	K	RL
Benzeno	-9,775	-0,006	-0,808	15,848	0,005	0,617
Tolueno	-3,845	-0,010	-1,471	-10,661	-0,004	1,923
Etilbenzeno	42,373	0,002	0,639	24,390	0,003	0,735
p e m-xilenos	-6,949	-0,007	-0,978	13,333	0,005	0,641
o-xileno	18,018	0,005	0,421	18,018	0,005	0,526

¹ $C_{0\text{ máx}}$ máxima de BTEX em torno de 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$

² $C_{0\text{ máx}}$ máxima de BTEX em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$

A análise dos valores obtidos para o parâmetro RL de Langmuir nas duas condições e comparados na Tabela 4.9 deixa evidente que o ajuste ao modelo se processa em concentrações iniciais máximas de BTEX mais baixas (em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Porém, é válido ressaltar que o valor de RL obtido para o tolueno não se encontra entre 0 e 1, portanto, o processo de adsorção desse composto ainda não apresentou ajuste ao modelo de Langmuir, mesmo em $C_{0\text{ máx}}$ mais baixa.

Focando a análise somente nos resultados da segunda linearização (coluna “Langmuir²”/ Tab. 4.9), os valores obtidos para a constante b da equação de Langmuir, parâmetro usado para estimar a capacidade máxima de adsorção da monocamada, indicaram a seguinte seqüência de seletividade da VEH: etilbenzeno > o-xileno > benzeno > p e m-xilenos (em $C_{0\text{ máx}}$ em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$). A análise dos valores de K da equação de Langmuir, constante essa relacionada com a energia de ligação, demonstra que benzeno e xilenos apresentaram valores iguais e ligeiramente superior ao apresentado pelo etilbenzeno. De uma forma geral, os valores de K, daqueles compostos onde RL foi favorável, podem ser considerados semelhantes em intensidade.

A Figura 4.14 apresenta os valores das constantes de Freundlich para toda a faixa de concentração inicial estudada e a Figura 4.15 lineariza somente os valores correspondentes à $C_{0\text{ máx}}$ em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($C_{0\text{ máx}}$ de BTEX mais baixa). O parâmetro n de Freundlich determina, qualitativamente, a distribuição dos sítios energéticos do adsorvente que deve maior que 1. De acordo com os resultados obtidos na segunda linearização ($C_{0\text{ máx}}$ de BTEX mais baixa), Figura 4.15, os valores de n para benzeno, etilbenzeno e xilenos apresentaram valores acima de 1, indicando a presença de sítios energéticos na VEH e sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos compostos citados. Porém, alguns autores indicam o valor de n entre 2 e 10 como sendo determinante para considerar

como favorável o processo de adsorção segundo equação de Freundlich. Além disso, esse modelo empírico não permite representar o caso de adsorção competitiva, quando as substâncias presentes na solução aquosa competem pelo mesmo sítio de adsorção, caso verificado pelos resultados obtidos das constantes K (Langmuir) e n (Freundlich). Dessa forma, os valores obtidos para $C_{0 \text{ máx}}$ mais baixa têm melhor representatividade pela isoterma de Langmuir.

Como forma de reafirmar os valores representativos da intensidade da ligação e distribuição dos sítios energéticos, foi feita uma comparação entre as constantes K e n obtidas pelas equações empíricas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, Tabela 4.10, cujos resultados demonstraram a intensidade da ligação dos compostos ao adsorvente. Neste caso, é provável que a energia de ligação siga a ordem: o-xileno > benzeno > p e m-xilenos > etilbenzeno, de acordo com os valores decrescentes de K e n. As tendências desses valores obtidos apresentaram semelhanças.

Figura 4.14 – Gráficos de linearização (Log C_{eq} vs. Log q_e) ao modelo de Freundlich para cada BTEX e valores de $C_{0\ max}$ (em torno de $300\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e das constantes K_f e n .

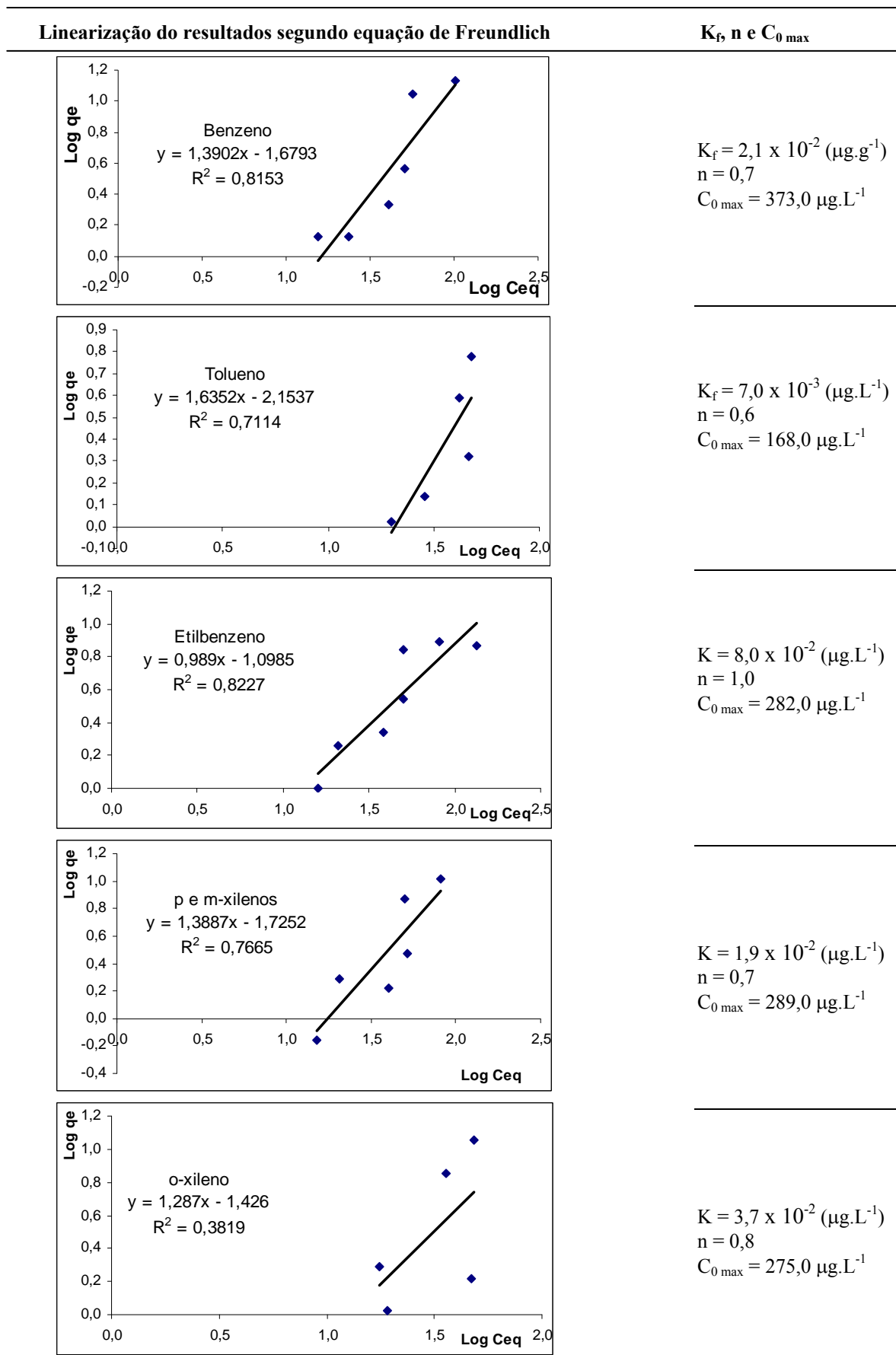


Figura 4.15 – Nova linearização (Log C_{eq} vs. Log q_e) ao modelo de Freundlich para cada BTEX e valores $C_{0\ max}$ (em torno de $100\ \mu\text{g.L}^{-1}$) e das constantes K_f e n .

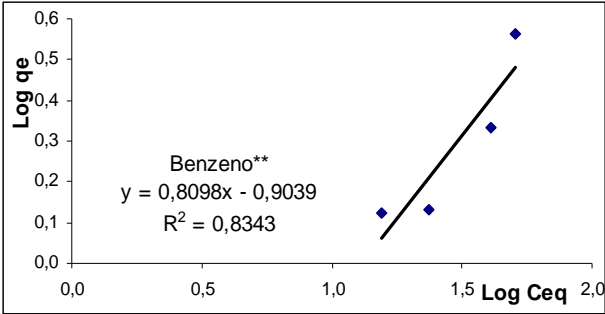
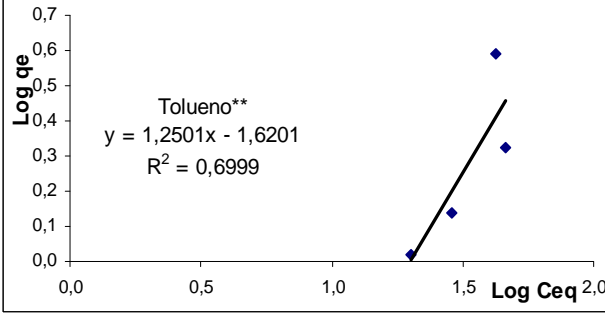
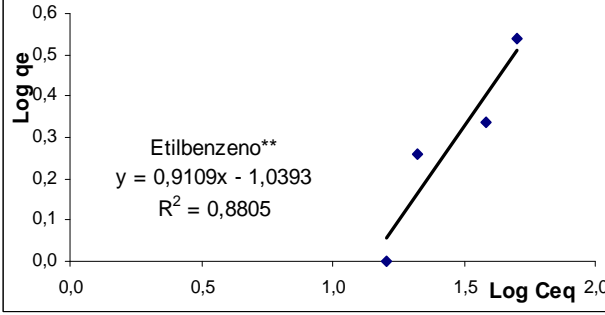
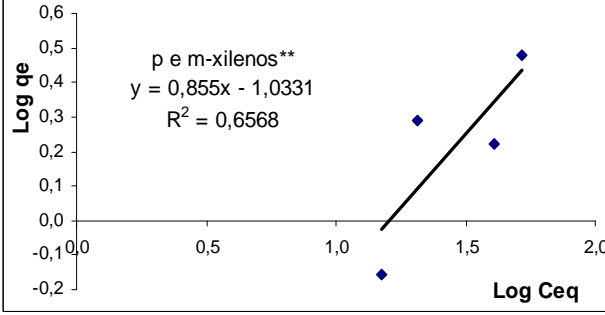
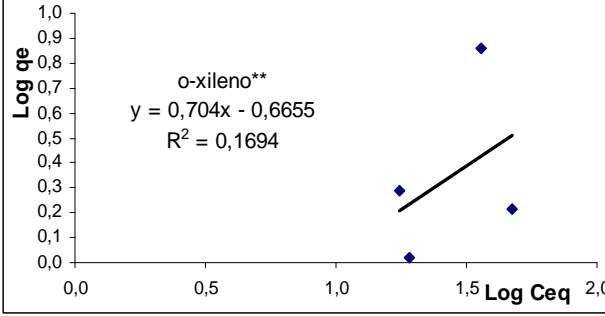
Linearização do resultados de adsorção	K_f , n e $C_{0\ max}$
 <p>Benzeno** $y = 0,8098x - 0,9039$ $R^2 = 0,8343$</p>	$K_f = 8,1 \times 10^{-1}\ (\mu\text{g.g}^{-1})$ $n = 1,2$ $C_{0\ max} = 124,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$
 <p>Tolueno** $y = 1,2501x - 1,6201$ $R^2 = 0,6999$</p>	$K_f = 2,4 \times 10^{-2}\ (\mu\text{g.L}^{-1})$ $n = 0,8$ $C_{0\ max} = 120,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$
 <p>Etilbenzeno** $y = 0,9109x - 1,0393$ $R^2 = 0,8805$</p>	$K = 9,1 \times 10^{-2}\ (\mu\text{g.L}^{-1})$ $n = 1,1$ $C_{0\ max} = 120,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$
 <p>p e m-xilenos** $y = 0,855x - 1,0331$ $R^2 = 0,6568$</p>	$K = 9,3 \times 10^{-2}\ (\mu\text{g.L}^{-1})$ $n = 1,2$ $C_{0\ max} = 112,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$
 <p>o-xileno** $y = 0,704x - 0,6655$ $R^2 = 0,1694$</p>	$K = 2,2 \times 10^{-1}\ (\mu\text{g.L}^{-1})$ $n = 1,4$ $C_{0\ max} = 180,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$

Tabela 4.10 – Comparação entre as constantes isotérmicas de Langmuir e Freundlich, para valores de $C_{0\text{max}}$ mais baixos¹.

Composto	Langmuir			Freundlich	
	b	K	RL	k_f	n
Benzeno	15,9	$5,0 \times 10^{-3}$	0,617	$8,1 \times 10^{-1}$	1,2
Tolueno	-10,7	$-4,0 \times 10^{-3}$	1,923	$2,4 \times 10^{-2}$	0,8
Etilbenzeno	24,4	$3,0 \times 10^{-3}$	0,735	$9,1 \times 10^{-2}$	1,1
p e m-xilenos	13,3	$5,0 \times 10^{-3}$	0,641	$9,3 \times 10^{-2}$	1,2
o-xileno	18,0	$5,0 \times 10^{-3}$	0,526	$2,2 \times 10^{-1}$	1,4

¹ C_0 máxima de BTEX em torno de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

4.5. Adsorção de BTEX em amostra ambiental

As condições cromatográficas desenvolvidas foram aplicadas na análise da amostra ambiental, para detecção de BTEX e etanol e determinação da concentração inicial (C_0). Em todas as análises o método de padronização interna foi usado, para obtenção da razão A_x/A_{PI} e quantificação pela curva analítica.

De acordo com a Tabela 4.11, apenas o tolueno apresentou concentração abaixo do LDM, não sendo possível quantificá-lo. Não foi detectado etanol na amostra de água subterrânea. O etanol detectado e visualizado no cromatograma da amostra ambiental muito provavelmente corresponde ao etanol presente na solução PI, pois a concentração encontrada na amostra com PI antes (C_0) e depois da adsorção (C_{eq}) foi praticamente a mesma, isto é, cerca de $1,7 \text{ g.L}^{-1}$.

As análises dos compostos que apresentaram concentração acima do limite do intervalo de trabalho, na curva analítica, foram realizadas após diluição de 10 vezes do volume e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 4.11 – Valores de BTEX encontrados na amostra de água subterrânea, s, LDM e n.

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p e m-xilenos	o-xileno
C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	490,8	< LDM	160,2	331,1	52,7
s	21,7	---	2,36	8,1	4,05
LDM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,9	3,9	0,8	2,1	9,6
n (Freundlich)	1,2	0,8	1,1	1,2	1,4

O método de adsorção otimizado foi aplicado na amostra ambiental de água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos. As condições experimentais utilizadas foram 20 g.L⁻¹ de VEH e 15 min. de agitação, a temperatura de 20 ± 2°C. Somente após o processo de adsorção, o método de padronização interna foi utilizado. A Tabela 4.12 apresenta as concentrações finais encontradas (C_{eq}) para cada composto e o rendimento do processo de adsorção (%). Mais uma vez houve a necessidade de diluição de 10 vezes o volume para os compostos em que era esperada uma concentração acima do limite do intervalo de concentração correspondente, na curva analítica e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 4.12 – Concentração final de BTEX na água subterrânea, após tratamento de adsorção e rendimento do processo.

	Benzeno	Etilbenzeno	p e m-xilenos	o-xileno
C_{eq} (µg.L⁻¹)	193,6	55,6	89,7	22,5
s	16,8	1,6	9,6	3,5
Rendimento (%)	60,5	65,3	72,9	57,4

A Figura 4.16 apresenta os valores de concentração inicial e em equilíbrio, do processo de adsorção da amostra ambiental, plotado em um gráfico de barras, o qual destaca a intensidade dos resultados obtidos. O rendimento médio do processo, para os compostos benzeno, etilbenzeno e xilenos, foi de 64,5 %, na condição otimizada.

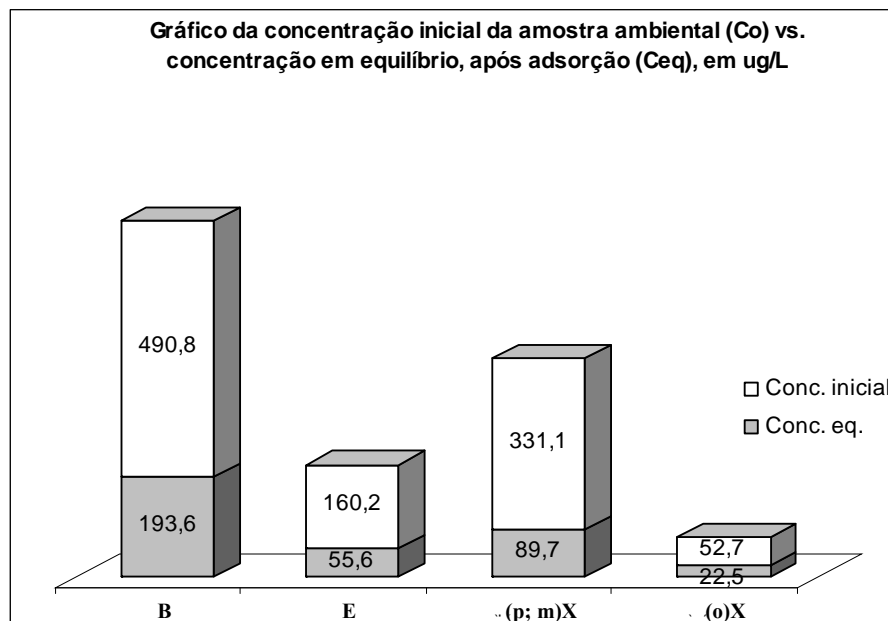


Figura 4.16 – Gráfico de C_o e C_{eq} de BTEX, da amostra de água subterrânea. No gráfico, B representa o benzeno, E – etilbenzeno, (p;m)X – p e m-xilenos e (o)X representa o-xileno.

Considerando esse rendimento médio de adsorção da amostra de água subterrânea, que estava isenta de etanol e comparando esse resultado ao encontrado na adsorção dos mesmos compostos, em semelhantes faixas de concentração, no experimento para determinação da isoterma de adsorção (67,6%), pode-se inferir que a presença de etanol na matriz, na concentração máxima de $40,0 \text{ g.L}^{-1}$ (condições ensaiadas no experimento), pouco interfere no processo de adsorção de BTEX. O rendimento médio da adsorção ganhou 3,6 pontos percentuais. O rendimento da adsorção de benzeno, etilbenzeno e xilenos, em presença de etanol na solução foi muito próximo ao rendimento alcançado na adsorção dos mesmos compostos em amostra ambiental, isenta de etanol, conforme apresentado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Comparação do rendimento da adsorção em função da presença de etanol na solução.

Analito	Solução de BTEX + etanol		Amostra ambiental, isenta de etanol	
	C ₀ (µg.L ⁻¹)	Rendimento (%)	C ₀ (µg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
Benzeno ¹	373,0	72,9	500,0	60,5
Etilbenzeno	190,0	73,7	160,0	65,3
p e m-xilenos	289,0	72,0	331,0	72,9
Orto-xileno	56,5	69,0	53,0	57,4

¹ Cabe ressaltar que o rendimento da adsorção de benzeno começou a apresentar declínio quando C₀ passou de 280,0 para 373,0 µg.L⁻¹.

Ainda em função da Figura 4.16 e dos valores máximos de concentração de BTEX em água, estipulados pela legislação vigente, é possível verificar que o processo de adsorção de xilenos totais pela VEH foi eficaz, uma vez que o padrão de potabilidade para esse composto (300 µg.L⁻¹) foi atingido na solução em equilíbrio. A concentração inicial de etilbenzeno na amostra ambiental não ultrapassou o limite estipulado para esse composto, de 200 µg.L⁻¹. Já em relação ao benzeno, composto no qual a concentração inicial em água foi superior aos outros compostos de interesse detectados, o limite de potabilidade não foi atingido nessas condições.

5. CONCLUSÕES

O tempo de agitação foi um fator determinante no processo de adsorção, uma vez que proporciona maior tempo de contato entre o adsorvente e os adsorvatos (BTEX), permitindo, dessa forma, que um maior número de sítios de adsorção sejam ocupados. À esse efeito, soma-se o fato de que a VEH é um adsorvente hidrofobizado, a qual necessita de um certo tempo inicial para incorporar-se à solução durante a agitação, ficando não só na superfície.

A condição otimizada no planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para a adsorção de BTEX pela VEH, foi: tempo de agitação em 15 min e 20,0 g de VEH por litro de solução. Essa condição maximiza o rendimento da adsorção e, ao mesmo tempo, minimiza o custo do processo. O rendimento médio da adsorção de BTEX pela VEH, em solução aquosa de $100,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, contendo etanol, foi de 52,9 %.

A VEH é realmente eficiente no processo de adsorção de BTEX em água, além de proporcionar uma perda mínima dos analitos por evaporação, ao formar uma camada sobrenadante na solução. Em média 0,36 μg de cada BTEX, em 50,0 mL de solução, foi perdido por evaporação dos analitos, quando a massa inicial de cada analito foi de 5,0 μg , ou seja, 7,2% do analito evaporou-se durante a agitação.

O etanol não interfere no processo de adsorção de BTEX pela VEH quando presente na solução aquosa em concentração máxima de 40,0 g/L (condições do experimento).

O gráfico da adsorção experimental apresentou perfil semelhante ao modelo empírico de isoterma do Tipo V, classificado por Brunauer, onde a adsorção inicial é lenta, e ocorre quando as forças de adsorção da primeira camada mononuclear são relativamente pequenas. À medida que aumenta a área ocupada, aumenta a adsorção com a formação de múltiplas camadas. Ocorre condensação capilar, o qual apresenta um nivelamento próximo da concentração de saturação, visualizado apenas nos ensaios com etilbenzeno.

Através do estudo dos resultados de adsorção obtidos, segundo as equações propostas por Langmuir e Freundlich, foi possível verificar que a isoterma formada pelo modelo empírico de Langmuir descreve bem o comportamento da adsorção de benzeno, etilbenzeno e xilenos, pela VEH, dentro de valores de concentração inicial em solução em torno de $100,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (em concentrações mais baixas). Em concentrações acima desse valor (até aproximadamente $300 \mu\text{g.L}^{-1}$) o mesmo modelo apresenta certas limitações. A adsorção do tolueno pela VEH não apresentou ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich, independente da concentração inicial estudada.

A VEH também se mostrou eficiente na adsorção de benzeno, etilbenzeno e xilenos totais, presentes na amostra ambiental de água subterrânea, assim como na solução de BTEX em água. Tolueno foi o único composto de interesse não detectado em concentração acima do LDM. A adsorção de xilenos totais da amostra subterrânea, pela VEH, atingiu o valor de potabilidade determinado pela Portaria MS 518/2004. Dessa forma, a VEH tem potencial para ser empregada no tratamento de água contaminada por compostos BTEX em fase dissolvida, visando minimizar os impactos ou atingir os parâmetros estipulados pela legislação brasileira vigente.

6. RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos abrem caminho para a investigação sobre outras aplicações da VEH como adsorvente de outros compostos orgânicos, como pesticidas e até mesmo para outros estudos com BTEX, tais como:

- Adsorção em coluna – fase líquida:

Identificar o ponto de condensação capilar máxima e o de saturação do adsorvente, realizando ensaios de cinética de adsorção para BTEX pela VEH, em ensaios de adsorção em leito móvel, mantendo-se fixas a concentração de VEH e a concentração de analitos na amostra e variando o tempo de agitação. Em intervalos de tempo, uma amostra é coletada e analisada para se determinar a evolução decrescente da concentração em equilíbrio *vs.* tempo de agitação. Uma vez determinada a cinética e o tempo de equilíbrio da adsorção em leito móvel, aplicar os resultados para o estudo do potencial de adsorção de BTEX pela VEH, em ensaios em coluna, onde o adsorvato percolaria um leito fixo de adsorvente e a sua capacidade de adsorção (do leito) seria estimada através de curvas denominadas curvas de ruptura (*breakthrough*).

- Adsorção em coluna - fase gasosa:

Avaliar o rendimento da adsorção de vapores de BTEX, inicialmente em solução aquosa, o qual seria submetido a métodos físicos ou químicos, para geração de vapores de BTEX (transferência dos analitos para a fase gasosa), por fim, fazendo-os atravessar uma coluna do adsorvente. A amostragem dos vapores na saída da coluna pode ser realizada por MEFS e a análise, por cromatografia gasosa.

- Aplicação do material (VEH) como filtro de água em sistemas de remediação do tipo extração multifásica (MPE) ou *pump and treat*, por exemplo, em processos de remediação de áreas afetadas por derramamento e/ou vazamento de derivados de petróleo.

REFERÊNCIAS

ALEGRETTI, A. P., THIESEN, F. V., MACIEL, G. P. **Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction.** Journal of Chromatography B, v. 809, p. 183-187, 2004.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário Estatístico 2004.** Brasília, D.F., 2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 6 set. 2005.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário Estatístico 2005.** Brasília, D.F., 2006. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 30 mai. 2006.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001.** Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Brasília, D.F., 27 dez. 2001.

ARAMBARRI, I., LASA, M., GARCIA, R., *et al.* **Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection.** Journal of Chromatography A, v. 1033, p. 193-203, 2004.

ARTUR, C. L., PAWLISZIN, J. **Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers.** Analytical Chemistry, v. 62, p. 2146-2148, 1990.

BAIRD, C. **Química ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Koogan, 2002.

BALDAN, C. C. D. **Otimização das condições da micro extração em fase sólida para compostos voláteis em água.** Disponível em: <<http://www.usp.br/siicusp/8osiicusp/resumos/ficha1702.htm>> Acesso em: 10 ago. 2004.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

BERGO, P., *et al.* **Avaliação da utilização de argilas na remoção de metais presentes em efluentes gerados em indústrias**. In: Congresso brasileiro de química, 43., 2003, Ouro Preto. Livro de resumos. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2003. p. 129.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7.ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BRASIL. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool. **Resolução nº 35, de 22 de fevereiro de 2006**. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível na gasolina. Diário Oficial da União, Brasília, D.F., 23 fev. 2006. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, D.F., 26 mar. 2004. Seção 1.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário mineral brasileiro 2005**. Brasília, D.F., 2006. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 25 mai. 2006a.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Informe mineral 2005**. Brasília, D.F., 2006. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 25 mai. 2006b.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral 2005: Vermiculita**. Brasília, D.F., 2006. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 25 mai. 2006c.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 273, de 29 de novembro de 2000**. Estabelece o licenciamento ambiental à estabelecimentos que armazenem combustíveis líquidos. Diário Oficial da União, Brasília, D.F., 08 jan. 2001.

BRASILEIRO FILHO, G., *et al.* **Bogliolo patologia geral.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993.

BUDAVARI, S. (Ed.). **The merck index: an encyclopaedia of chemicals, drugs and biologicals.** 7 ed. Rahway, 1989.

CARREÑO, A. M. L., PEÑA, T. R. **Evaluación a escala laboratorio de procesos de eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en suelos y aguas subterráneas: Integración de procesos de adsorción.** 2003. Monografía (Graduação em Engenharia Química) – Universitat Politècnica de Catalunya, Catalunya.

CASARINI, D. C. P. *et al.* **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. + ap.:il.; 30 cm. (Relatórios Ambientais)

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química.** Rio de Janeiro: LTC Editora, 1986.

CETEC, FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **NSQC 2710 – Norma para determinação e benzeno e seus derivados.** Belo Horizonte: CETEC (Norma Interna), 2005.

CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – GTZ. 6410: Amostragem e Monitoramento das Águas Subterrâneas. 2 ed. São Paulo, 2001.

CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Notícias ambientais.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Noticias/001/10/11_postos.asp>. Acesso em: 9 ago. 2004.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L (Coord.). **Introdução a métodos cromatográficos.** Campinas: Editora da UNICAMP, 1987. 298 p. (Série Manuais)

CORSEUIL, H. C. **Limitação da biomassa autóctone na degradação de compostos tóxicos em solos.** Revista Bio, v. 3, n. 2, p. 46-56, 1994.

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

CORSEUIL, H. X., SANTOS, R. F., FERNANDES, M. **Contaminação de aquíferos por derramamentos de gasolina e álcool.** In: Simpósio internacional de qualidade ambiental, Anais. 1996.

COUTRIM, M. X. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de indicador biológico de exposição ao benzeno.** 1998. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de São Paulo.

CROCKFORD, H. D. **Fundamentos de físico-química.** Tradução Horácio Macedo. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1977.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DEWULF, J. VAN LANGENHOVE, H., WITTMANN, G. **Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography.** Trends in Analytical Chemistry, v. 21, n. 9-10, 2002.

EZQUERRO, O., ORTIZ, G., PONS, B., *et al.* **Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction.** Journal of Chromatography A, v. 1035, p. 17-22, 2004.

FERNANDES, M., CORSEUIL, H. X. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: efeito cosolvência.** In: Simpósio ítalo-brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 3, Anais. 1996.

FUNGARO, D. A., SILVA, M. G. **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.

GONÇALVES, J. F. **Rejeito industrial da fabricação da alumina: estudos de adsorção. Reciclagem.** 2003. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas / Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GREE, A. E. (Ed.). **Standard methods for examination of water and wastewater. Purge and trap technique (6040C).** 18 ed. Washington D.C.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 1992.

GUEDES, C. D. **Coagulação e floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada.** 2004. 159 p. Tese (Doutorado em Evolução Crustal e Recursos Naturais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

HARRISON, R. M. (Ed.). **Pollution: causes, effects and control.** 3 ed. London: The Royal Society of Chemistry, 1996.

HIDROSUPRIMENTOS. Disponível em: < <http://www.hidrosuprimentos.com.br/pdf/amostragem/AmostradorDescartavelHS.pdf>>. Acesso em: 07 abr. 2006.

HO, Y. S., CHIU, W. T., WANG, C. C. **Regression analysis for the sorption isotherms of basics dyes on sugarcane dust.** Bioresource Thechnology, v. 96, p. 1285-1291, 2005.

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 114231-1: Water quality: determination of benzene and some derivates – Part 1: Head-space gas chromatographic method.** ISO. Genève, Switzerland, 1997.

KEITH, L. H. **Principles of environmental sampling.** 2ed. Washington: ACS, 1996. *Apud* PARREIRA, F. V. **Novos métodos para amostragem do ar e determinação de poluentes atmosféricos orgânicos em ambientes internos e externos de áreas urbanas e industriais.** 2003. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais.

KLAASSEN, C. D. (Ed.). **Casarett and Doull's toxicology: the basics science of poisons.** 5 ed. New York, 1995.

LABHUT. **What is headspace gas chromatography?** Disponível em: <<http://www.labhut.com/education/headspace/index.php>>. Acesso em: 24 set. 2005.

LEÃO, V. A. MARTINS, J., MACHADO, L. C. R. *et al.* **The adsorption of froth flotation reagents by hydrophobized expanded vermiculite.** In: International symposium on extraction and processing for the treatment and minimization of wastes, 2, Proceedings. v. 1. 1996.

LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data.** 76 ed. Boca Raton: CRC Press, 1995.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental. Química, meio ambiente e sociedade.** Juiz de Fora: Jorge Macêdo, 2002.

MANURA, J. J., OVERTON, S.. **Comparison of sensitivity of headspace GC, purge and trap thermal desorption and direct thermal extraction techniques for volatile organics.** New Jersey: Scientific Instrument Services, Inc. Disponível em: <<http://www.sisweb.com/apnote.htm>>. Acesso em: 24 set. 2005.

MARTINS, J. *et al.* **Novos aspectos na produção e utilização da vermiculita expandida e hidrofobizada.** Revista da Escola de Minas, v. 51 (1), p. 52-56, 1998.

MARTINS, J., FERNANDES, R. **Hydrophobic expanded vermiculite as a cleaning agent for contaminated waters.** Water Science Technology. vol. 26. n. 9-11, 2297-2299, 1992.

MARTINS, J. **Processo aperfeiçoado de hidrofobização de vermiculita expandida.** BR PATENT 9004025-2, 1990.

MARTINS, J., MACHADO, L. C. R. **Hydrophobic vermiculite: a new product for the treatment of water.** In: International seminar on the environment problems of urban areas, 3, Proceedings. v. 1. Rio de Janeiro, 1995.

MARTINS, J., MACHADO, L. C. R., VIEIRA FILHO, S. A. **Vermiculita hidrofobizada para o tratamento de efluentes da flotação de minério de ferro.** In: Encontro nacional de tratamento de minérios e hidrometalurgia, 26, Anais. v. 1. 1995.

MENÉNDEZ, J. C. F.; SÁNCHEZ, M. L. F.; URÍA, J. E. S., *et al.* **Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography.** Analytica Chimica Acta, n. 415, 9-20. 2000.

MOORE, W. J. **Físico química.** 4 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1976.

MORENO, F. N., CORSEUIL, H. C. **Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 6, n. 1-2, 2001.

MORITA, T.; ASSUNÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes. Padronização, preparação, purificação.** 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1972.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos.** 2 ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1995.

MUSTAFA, G. S., SANTANA, E. M. **Reutilização de efluentes líquidos em indústria petroquímica.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 5, n. 3-4, p. 113-117, 2000.

PARREIRA, F. V. **Novos métodos para amostragem do ar e determinação de poluentes atmosféricos orgânicos em ambientes internos e externos de áreas urbanas e industriais.** 2003. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais.

PAVANIN, L. A., MADURRO, J. M., MARTINS, J. **Estudo sistemático de adsorção de compostos orgânicos, em água, com vermiculita expandida hidrofóbica.** In: Encontro sobre escoamento em meios porosos, 21, Anais, v. 3. Ouro Preto, 1993.

PEÑA, F., CÁRDENAS, S., GALLEGU, M., *et al.* **Combining headspace gas chromatography with mass spectrometry detection for confirmation of**

hydrocarbon residues in virgin olive oil following automatic screening. Journal of Chromatography A, v. 1052, p. 137-143, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P., MORAIS, J. L., NAGATA, N. **Porque otimização multivariada.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies.** Washington, D.C.: Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, 1979.

RESENDE, M. **Pedologia.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1991.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., *et al.* **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química Nova. vol. 27. n. 5, 771-780, 2004.

SANTOS, J.A. **Produtos PETROBRAS: gasolina automotiva.** 5. ed. Petrobras, 2000.

SANTOS, P. R. P., OLIVEIRA NETO, F. A., GOMES, Z. L. G. **Considerações sobre tecnologias para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas e suas aplicações em pólos industriais na região metropolitana de Salvador e na antiga fábrica da COBRAC em Santo Amaro-BA.** 1998. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

SANTOS, R. C. F., MONTENEGRO, M. A. P., LUZ, L. B. *et al.* **Influência do etanol na biodegradação do benzeno em aquíferos contaminados por derramamentos de gasolina.** In: Simpósio ítalo-brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 3, Anais. 1996.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfície.** São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1975.

SHREVE, R. N., BRINK JR., J. A. **Indústrias de processos químicos.** 4 ed. Tradução Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.

SILVA, C. N., OLIVEIRA, L.C.A., LAGO, R. M. **Oxidação de contaminantes orgânicos promovida por carvão ativado tratado com H₂.** . In: Congresso da

Associação Brasileira de Química, 47., 2003, Ouro Preto. Livro de resumos. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2003. p. 162.

SILVA, R. L. B., BARRA, C. M., MONTEIRO, T. C. N., *et al.* **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil.** Caderno de Saúde Pública. vol. 18. n. 6, 1599-1607, 2002.

SODRÉ, F. F., LENZE, E., COSTA, A. C. S. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** Química Nova, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF). 21 ed., 2005.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A. **Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento dos esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

WALDBOTT, G. 1973. *Apud* PARREIRA, F. V. **Novos métodos para amostragem do ar e determinação de poluentes atmosféricos orgânicos em ambientes internos e externos de áreas urbanas e industriais.** 2003. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 150: benzene.** Geneva, 1993a.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 186: ethylbenzene.** Geneva, 1993b.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 190: xylenes.** Geneva, 1993c.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Water sanitation and health: benzene in drinking-water.** Geneva, 1996. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/>. Acesso em: 4 set. 2005.

YANG, K-L., LAI, C-H., WANG, J-L. Construction and validation of an automated spray-and-trap gas chromatograph for the determination of volatile organic compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1027, p. 41-48, 2004.

ANEXO ÚNICO

Análise de Adsorção de Nitrogênio Líquido – Técnica BET

Adsorção de Nitrogênio Líquido

Técnica de BET – Resultados

Operador – Graciliano

Pedido – Mestrado / Prof. Mauricio Xavier Coutrim / Daniela Nogueira / DEQUI

Nome da amostra – VERMICULITA EXPANDIDA E HIDROFOBIZADA

Porta amostra: 02

Densidade aparente → 0,184 g/m³

Peso → 0,6532 g

Superfície/Área específica → 6,848 m²/g

Coefficiente de correlação → 0,999897

Volume total dos poros → 1,090E-02 cm³/g

Tamanho máximo dos poros → 1775,7 Å

Diâmetro médio → 6,368E+01 Å

Volume dos microporos → 3,001E-03 cm³/g

Área dos microporos → 8,495 m²/g

Tamanho médio dos microporos → 6,270 nm