

II-288 - ESTUDO COMPARATIVO DA ADSORÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E O-XILENO (BTX) EM MEIO AQUOSO SOBRE ZEÓLITA Y E MATERIAL MESOPOROSO MCM-41

Ivan Barros de Oliveira Júnior⁽¹⁾

Tecnólogo em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).
Mestrando em Tecnologia e Gestão Ambiental no IFCE.

Mayara de Sousa Oliveira

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).
Mestranda em Tecnologia e Gestão Ambiental no IFCE.

Sahra Cruz e Silva

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Marco Antonio Botelho

Mestre em Saúde Pública pela Universidade Federal do Ceará. Doutor em Ciências Médicas pela Universidade Federal do Ceará. Professor do Instituto Federal do Ceará – Campus Canindé.

Rinaldo dos Santos Araújo

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará. Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Fortaleza.

Endereço⁽¹⁾: Av. Treze de Maio, 2081 - Fátima - Fortaleza - Ceará - CEP: 60040-531 - Brasil - Tel: +55 (85) 9904-3185 - Fax: +55 (85) 3307-3711, e-mail: ivanbarros@ifce.edu.br

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis (VOC) tem sido destaque nas últimas décadas. Os maiores problemas da contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno e xilenos (BTXs). Estes compostos são os constituintes da gasolina que possuem maior solubilidade em água e, portanto, constituem os primeiros contaminantes que irão atingir o lençol freático. Neste trabalho, em particular, comparou-se a eficiência de uma zeólita tipo Y e um material mesoporoso MCM-41 na remoção, em efluente sintético aquoso, dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX). Isotermas de adsorção foram obtidas para cada molécula, segundo as modelagens de Langmuir e Freundlich à temperatura ambiente (27 °C) e pH 6,0. Os resultados obtidos permitiram estimar capacidades adsorptivas para ambos os adsorventes com valores médios entre 200 e 400 mg/g e uma ordem de adsorção do tipo: *o*-xileno > tolueno > benzeno para o material MCM-41. Estes valores indicam, a princípio, uma adsorção favorecida pelas forças de atração entre os grupos silanóis da superfície adsorvente e os grupos metis e insaturações presentes na estrutura aromática.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, BTX, Zeólita Y, MCM-41.

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis (VOC) tem sido destaque nas últimas décadas em função da frequência em que episódios de contaminação são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado (TIBURTIUS et al., 2005).

Os maiores problemas da contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos: benzeno, tolueno e xilenos (BTXs) que se caracterizam como constituintes da gasolina com maior solubilidade em água e, portanto, os primeiros contaminantes que irão atingir o lençol freático, podendo causar a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Destaca-se ainda, que os hidrocarbonetos aromáticos provocam danos à saúde humana, principalmente devido à toxicidade e/ou mutagenicidade ou carcinogenicidade dos compostos BTXs (BONO et al., 2001).

Em função destes aspectos a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Portaria 518/04, determina que os valores máximos permitidos (VMP) para benzeno, tolueno, e xilenos em água para consumo humano são de 5, 170 e 300 mg/L, respectivamente.

Dentre os processos de separação utilizados na separação de moléculas BTXs, a adsorção tem despertado bastante interesse por ser um processo eficaz para tratamento de efluentes orgânicos de composição variada. Neste caso, carvões ativados e materiais com estruturas microporosas (zeólitas) e mesoporosas (MCM-41) se destacam a partir dos aspectos de estrutura química e distribuição de poros (JIMENEZ et al., 2004).

Devido à sua estrutura cristalina e à alta estabilidade térmica e hidrotérmica, as zeólitas apresentam um forte potencial para aplicação em adsorção, troca iônica e em processos de catálise ácida, bifuncional e de oxidação (GONÇALVES, 2006). Por outro lado, materiais mesoporosos MCM-41 apresentam um arranjo de canais cristalograficamente ordenados e arranjo atômico desordenado que se assemelha ao da sílica amorfa, porém com valores de área superficial da ordem de 1000 m²/g. Estes fatores facilitam a acessibilidade ao sistema de poros e tornam estes materiais como promissores como adsorventes e catalisadores ácidos em processos petroquímicos.

Neste contexto, o objetivo deste estudo é avaliar o potencial adsorvente de uma zeólita (tipo Y) frente a um material mesoporoso (peneira molecular MCM-41) na remoção de compostos BTX em efluente aquoso a temperatura ambiente (27 °C).

MATERIAIS E MÉTODOS

ADSORVENTES

Experimentalmente, utilizaram-se dois adsorventes distintos: a zeólita Y e o material mesoporoso MCM-41.

A zeólita Y comercial (razão Si/Al = 1,5) foi fornecida pela Degussa e apresenta acidez superficial de 0,43 mmol *n*-butilamina/g e dimensão de poros de 7,3 Å, a qual é próxima ao diâmetro dos hidrocarbonetos monoaromáticos mais simples como o benzeno (5,8 Å), o tolueno (5,8 Å) e o *o*-xileno (6,8 Å).

O material mesoporoso utilizado, MCM-41, foi sintetizado pelo método sol-gel a 27 °C em meio alcalino (pH = 12) usando cloreto de dodecilamônio como direcionador (template), conforme relatado em Araújo et al., (2008). A composição molar adotada no gel de síntese foi de: 1,0 Tetraetilortosilicato : 0,3 cloreto de dodecilamônio : 5,2 etanol : 23 H₂O. O precipitado inicialmente obtido foi envelhecido no próprio licor amoniacal por 15h para favorecer a formação de grupos silanóis (internos e externos) na superfície mesoporosa. Posteriormente, os sólidos foram filtrados, lavados com água deionizada e secos a 105 °C. A remoção do template (surfactante) foi realizada por calcinação a 550 °C por 3h.

ADSORBATOS

Benzeno, tolueno e *o*-xileno foram fornecidos pela Vetec e utilizados sem nenhum processo de purificação prévio. Experimentalmente foram preparadas soluções individuais de cada molécula em concentrações que variaram de 50 a 200 mg/L. Todas as soluções foram solubilizadas em água ultra pura (18,2 MΩ-cm) proveniente de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de equilíbrio de adsorção a 27 °C foram conduzidos adicionando-se cerca de 10 mg dos adsorventes: material MCM-41 ou zeólita Y a 20 mL das soluções aquosas de cada hidrocarboneto monoaromático sob agitação de 150 rpm. O tempo de contato adotado previamente determinado foi de 30 min.

Após estabelecido o equilíbrio, alíquotas foram retiradas, filtradas e a concentração residual do adsorbato foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) empregando uma coluna C18, fase móvel constituída por uma mistura de metanol/água (4:1) modo isocrático e comprimentos de onda de 200 nm para o benzeno e 207 nm para o tolueno e *o*-xileno.

Isotermas de adsorção à temperatura estudada foram obtidas para os BTX, seguindo as modelagens do equilíbrio de Langmuir e Freundlich, descritas, respectivamente, nas Equações 1 e 2 a seguir:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{equação (1)}$$

Onde: q_e é a concentração (mg/g) no equilíbrio dos adsorbatos (BTX), C_e é a concentração no equilíbrio do adsorbato na solução, q_{\max} é a capacidade máxima adsorvida na fase adsorvente e K_L é a constante de adsorção de Langmuir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{equação (2)}$$

Onde: q_e é a quantidade (mg) de BTX adsorvida por g de adsorvente, K_F é a constante de adsorção específica, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato e n é a constante do modelo relacionada à heterogeneidade do sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi devidamente caracterizado segundo as técnicas usuais de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), adsorção de N_2 a 77 K (S_{BET}) e acidez superficial usando adsorção com a base *n*-butilamina. Este material apresentou área superficial de 544,8 m²/g, parâmetro de rede (a_0) de 37,3 Å, diâmetro de poro de 41,4 Å e acidez superficial de 0,08 mmol *n*-butilamina/g. Detalhes desta caracterização podem ser vistos em Araújo et al., (2008).

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Isotermas de adsorção em meio aquoso foram obtidas para os BTX segundo o modo do banho finito de contato e a modelagem dos dados foi realizada para os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme apresentado na Figura 1.

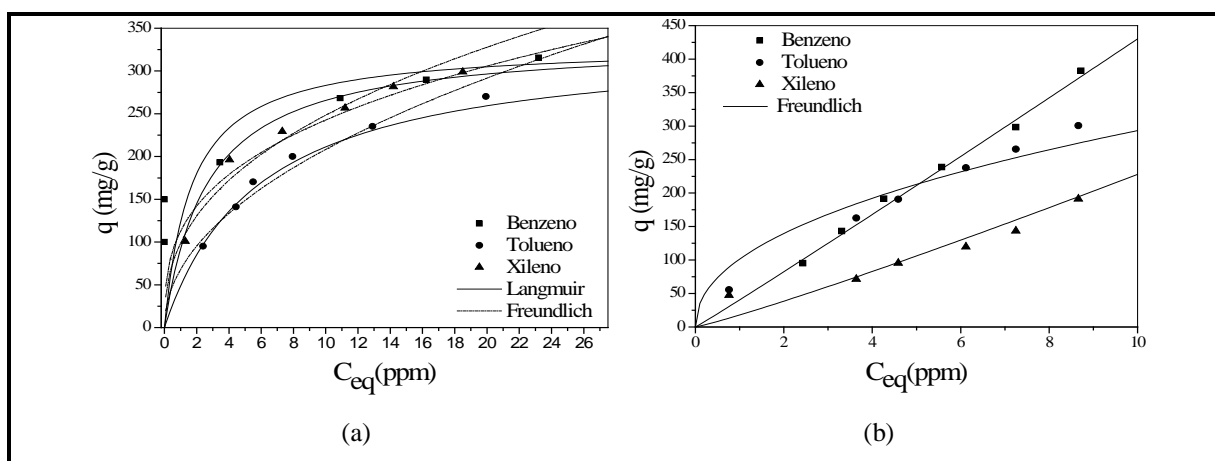


Figura 1 – Isotermas de adsorção para o benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) a 27 °C sobre material MCM-41 (a) e Zeólita Y (b).

As Tabelas 1 e 2 apresentam os parâmetros de equilíbrio obtido a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos compostos BTX sobre as peneiras moleculares MCM-41 e zeólita Y a temperatura ambiente (27 °C).

Tabela 1 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção a 27 °C de compostos BTX em meio aquoso sobre material MCM-41.

Adsorvente	Adsorbato	K_L	q_{\max} (mg/g)	K_F	$1/n$
MCM-41	Benzeno	3,12	350,61	143,91	0,306
	Tolueno	0,40	362,64	113,87	0,425
	<i>o</i> -Xileno	1,23	400,11	175,59	0,324

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de Freundlich para a adsorção a 27 °C de compostos BTX em meio aquoso sobre zeólita Y.

Adsorvente	Adsorbato	K_F	$1/n$
Zeólita Y	Benzeno	101,4	1,027
	Tolueno	40,48	0,461
	<i>o</i> -Xileno	17,96	1,103

De acordo com os dados obtidos, foi possível estimar capacidades adsorptivas com valores médios entre 300 e 400 mg/g para todos os adsorbatos sobre material MCM-41 e uma ordem de adsorção do tipo: *o*-xileno > tolueno > benzeno. Estes valores indicam, a princípio, uma adsorção favorecida pelas forças de atração entre a superfície adsorvente (grupos silanóis da estrutura mesoporosa) e os grupos metis e insaturações presentes na estrutura aromática. Em termos gerais, a modelagem segundo a isoterma de Langmuir permitiu estimar valores de capacidades de adsorção (q_{\max}) de 400,11 mg/g para o Xileno; 362,64 mg/g para o Tolueno e 350,61 mg/g para o Benzeno. A Tabela 2, por sua vez, mostra uma adsorção controlada pela difusão no interior dos poros da zeólita Y. Assim, considerada as dimensões moleculares dos adsorbatos, o processo foi desfavorecido para o *o*-xileno que apresenta dimensões bem próximas a abertura crítica da zeólita. Particularmente, no material zeolítico as correlações encontradas para o ajuste pelo modelo de Langmuir foram muito baixas (< 0,70) não justificando a sua aplicação.

CONCLUSÕES

Em geral, os resultados obtidos mostraram que ambos os adsorventes, material mesoporoso MCM-41 e zeólita Y, mostraram-se eficiente na remoção dos hidrocarbonetos orgânicos aromáticos (BTX) em meio aquoso. Em particular, no material MCM-41 a adsorção do *o*-xileno foi mais promissora, principalmente devido às forças de atração entre a superfície adsorvente (grupos ácidos silanóis) e os grupos metis e dupla ligações presentes em sua estrutura aromática.

Os dados de equilíbrio adequadamente descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich no material mesoporoso, permitiram estimar capacidades máximas de adsorção 400,11 mg/g para o *o*-xileno; 362,64 mg/g para o tolueno e 350,61 mg/g para o benzeno. Para a zeólita Y somente o modelo de Freundlich mostrou boas correlações de ajuste. Em geral, para este adsorvente, a adsorção foi controlada pelas dimensões moleculares dos adsorbatos, mostrando uma ordem de adsorção do tipo: benzeno (5,8 Å) > tolueno (5,8 Å) > *o*-xileno (6,8 Å).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, R.S., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE Jr, C.L., JIMÉNEZ-LOPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*. v. 108, p. 213-222, 2008.
2. BONO, R., BUGLIOSI H. E., SCHILIRÓ T., GILLI G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. *Journal of Atmospheric Environment*. v. 35, n.1, p. 107-113, 2001.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.518/2004: Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências, 2004.
4. CORSEUIL, H.X., MARINS, M.D.M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.
5. GONÇALVES, M.L. Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 – síntese e estudo de propriedades. São Carlos, 2006. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, 2006.
6. JIMENEZ, R.S, DAL BOSCO, S.M, CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*. v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
7. TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMOURA, P., EMMEL, A., LEAL, E.S. Degradação de BTXs via Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*. v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.