

**II-391 - ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ATRAVÉS DE UMA ARGILA ORGANOFÍLICAS TRATADA COM CCTA****Marilda Nascimento Carvalho**

Química Industrial pela Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP) em 1988. Mestra (em 2005) e doutorada (em 2011) pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Técnica de Nível Superior do Laboratório de Análises Minerais, Solos e de Água do DEQ / UFPE.

**Icaro Carlos Oliveira de Andrade**

Aluno de Iniciação Científica (PIBIC/UFPE/CNPq) e Graduando do curso de Engenharia Química da UFPE.

**Mohand Benachour**

Possui graduação em Engenharia Química pela Ecole Nationale Polytechnique D' Alger (1984) , mestrado em Genie Biologique pela Universite de Technologie de Compiegne (1985) , doutorado em Génie Des Procédés pela Institut National Polytechnique de Lorraine (1990) e pós-doutorado pela Université Henry Poincaré (1991). Atualmente é Professor Associado 2 da Universidade Federal de Pernambuco e Revisor de periódico da Journal of Hazardous Materials. Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico Industrial do CNPq - Nível 3.

**César Augusto Moraes de Abreu**

Engenheiro Químico pela UFC em 1972. Mestre em Química pela UFPE em 1978. Doutor em Engenharia de Processos Industriais pela Université de Technologie de Compiegne (França) em 1985. Pós-Doutorado no Institut National Polytechnique de Lorraine (França) em 1990. Professor Titular do DEQ/UFPE e Pesquisador 1D do CNPq. Coordena e lidera o Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE, cujos integrantes compõem os Grupos de Pesquisas em Reatores Químicos e Catálise e o de Proc. Químicos de Valorização da Biomassa.

**Maurício da Motta<sup>(1)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco (1992), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (1995) e doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (2001). Atualmente é professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco e dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química e em Engenharia Civil da UFPE. Pesquisador 2 do CNPq desde 2004

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Laboratório de Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA) - Departamento de Engenharia Química - CTG - Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária - 50740-521 - Recife - Pernambuco - Brasil - Tel.: (81) 2126-7268 - Fax: (81) 2126-7278 - e-mail: [mottas@ufpe.br](mailto:mottas@ufpe.br)

**RESUMO**

Os grandes centros consumidores de petróleo, de maneira geral, situam-se distantes dos grandes pólos produtores e, conseqüentemente, os riscos de contaminação ambiental estão presentes e se multiplicam ao longo de todas as milhas percorridas pelo petróleo em sua viagem de seu sítio de origem até as refinarias. Contaminações do solo, do ar, e de águas superficiais e sub-superficiais por hidrocarbonetos do petróleo são oriundas das principais atividades petrolíferas de prospecção, exploração, transporte e refino. Os grandes centros consumidores de petróleo, de maneira geral, situam-se distantes dos grandes pólos produtores e, conseqüentemente, os riscos de contaminação ambiental estão presentes e se multiplicam ao longo de todas as milhas percorridas pelo petróleo em sua viagem de seu sítio de origem até as refinarias. Os ensaios adsorptivos foram realizados através da técnica em batelada e a determinação da concentração de tolueno após adsorção foi obtida através da análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nos experimentos adsorptivos foram avaliados os efeitos da massa e do pH na adsorção dos compostos BTEX. Os resultados experimentais obtidos relativos à adsorção de BTEX e fenol por argilas organofílicas foram eficientes, apresentando elevadas taxas de remoção para todos os compostos estudados. A eficiência de adsorção dos compostos BTEX ocorreu a pH 9.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Benzeno, Etilbenzeno, Xileno, Tolueno.








## INTRODUÇÃO

Um estudo realizado por OTOKUNEFOR *et al.* (2005) avaliaram o impacto causado pelo lançamento de efluentes de uma refinaria em um corpo hídrico receptor localizado na Nigéria. O trabalho verificou que a quantidade de fenol no efluente tratado lançado no delta apresentou um teor de 1,84 mg/L, valor este superior ao máximo permitido pela legislação nigeriana que estabelece 0,5 mg/L de fenol. Este autor cita ainda que o fenol é um dos resíduos mais difíceis de serem removidos, normalmente envolvendo custos operacionais elevados e ainda com eficiência pouco satisfatória.

Os compostos orgânicos voláteis são frequentemente nocivos e/ou carcinogênicos podendo provocar sérios problemas ambientais afetando ecossistemas e provocando efeitos adversos à saúde humana mesmo presentes em baixas concentrações. Esses compostos são conhecidos por integrar um dos grupos de compostos que mais contribuem para a formação de ozônio fotoquímico e aerossóis orgânicos secundários (SOA), aumentando os problemas de efeito estufa (HU, 2008).

No Brasil, apesar de não existir legislação específica para efluentes gerados em refinarias, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução 357/2005 estabelece parâmetros orgânicos e inorgânicos com os padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. A Tabela 1 apresenta os teores de BTEX encontrados em óleos brutos e o valor máximo permitido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para o descarte de efluentes em receptores hídricos.

**Tabela 1 - Teores de BTEX em óleos brutos e valores máximos permitidos (CONAMA 357/2005)**

Componente	Fórmula	% peso	VPM (mg/L)
Benzeno	 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,0	0,005
Tolueno	 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1,8	0,002
Etilbenzeno	 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,6	0,090
m- xileno	 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,0	0,200
o-xileno	 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	NI	
p-xileno	 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	NI	
Fenol	 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – OH	NI	0,500

VPM - valor máximo permitido pelo CONAMA , NI - não informado

O potencial de adsorver compostos orgânicos por meio de argilas constitui uma das técnicas crescentes de tratamento de efluentes contaminados devido o material possuir características favoráveis como: apresentar baixo custo, possuir grande área superficial, elevadas taxas de transferência de massa, ser relativamente abundante e regenerável (QU *et al.*, 2009). A capacidade adsortiva de argilas para moléculas orgânicas que são solúveis em água, polares ou catiônicas, é muito baixa. Isto se deve à natureza hidrofílica das superfícies minerais. A substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos através da troca iônica converte as superfícies das argilas hidrofílicas a hidrofóbicas, resultando em argilas organofílicas.

A adsorção de sistemas envolvendo mais de um componente requer o estabelecimento de influências das interações fluido-sólido segundo um número significativo e maior de variáveis envolvidas no processo. Nestes sistemas, a coexistência de vários componentes na fase fluida pode inibir ou favorecer a adsorção de um determinado composto. As curvas resultantes do equilíbrio de adsorção em meios multicomponentes podem refletir diferentes aspectos relacionados aos equilíbrios obtidos para os componente individuais. Fenômenos relacionados foram observados na adsorção de BTEX por uma argila tratada com três diferentes SQAs por SHARMASARKAR et al. (2000). A Figura 1 mostra as isotermas obtidas pelos autores, indicando dois tipos de curvas, uma favorável e duas do tipo desfavorável. Os autores atribuíram as diferenças à existência de um processo de partição associado à adsorção, favorecendo a remoção diferenciada dos constituintes.

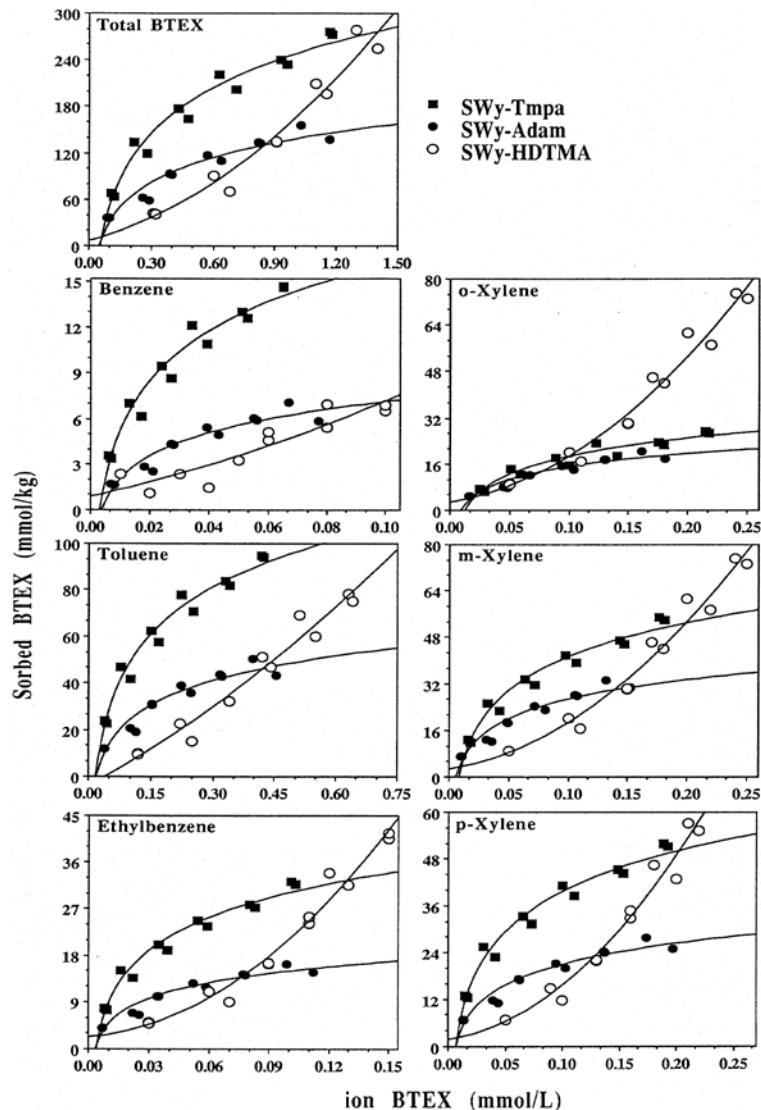


Figura 1 - Isotermas de adsorção de BTEX argilas. Fonte: SHARMASARKAR et al. (2000).

As características das argilas minerais naturais permitem a adsorção de cátions inorgânicos e metálicos dos resíduos líquidos. Não obstante, outros estudos indicam que muitos compostos orgânicos polares tais como álcoois, aminas e cetonas foram adsorvidos na superfície externa da argila, nos espaços do interlamelares, e provavelmente, nas bordas das partículas da argila por atrações eletrostáticas e por reações de troca iônica. Os herbicidas e os inseticidas podem também ser adsorvidos pelas argilas minerais e tornarem-se inativos, ou podem submeter-se à degradação catalítica na superfície da argila perdendo completamente sua toxicidade. Apesar deste comportamento, as argilas naturais têm mais tendência de atrair os cátions inorgânicos que os constituintes orgânicos dos resíduos líquidos. Isto se deve ao tamanho molecular dos compostos orgânicos, geralmente maiores que os grupamentos inorgânicos, e à natureza hidrofílica das argilas permitindo que as

moléculas de água, altamente polares, cubram as superfícies da argila e reduzam a atração da espécie orgânica pouco solúvel em água (BODOCSI *et al.*, 1997).

Modificações físico-químicas em argilas permitem desenvolver propriedades organofílicas, ou seja, de adsorver compostos orgânicos. As argilas organofílicas são normalmente preparadas usando um cátion amônio quaternário de fórmula geral:  $[(CH_3)_3NR]^+$  ou  $[(CH_3)_2NRR']^+$  onde R e R' são hidrocarbonetos. As propriedades e capacidades adsorptivas das argilas dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R' (BODOCSI *et al.*, 1997)

A elevada afinidade dos cátions orgânicos para as camadas interlamelares das argilas é parcialmente devido a interações laterais dos cátions orgânicos adsorvidos, a adsorção cooperativa, (WYPYCH & SATYANARYANA, 2004).

As propriedades e capacidades adsorptivas das argilas modificadas organicamente dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R'. (BODOCSI *et al.*, 1997). Diversos sais quaternários de amônio (tetrametilamônio (TMA), trimetilfenilamônio (TMPA) e tetraetilamônio (TEA), hexadeciltrimetilamônio (HDMA)) se mostram efetivos quando aplicados a argilas com a finalidade de transformá-las em organofílicas. Essas argilas tornam-se potenciais adsorventes de compostos orgânicos não iônicos.

Este trabalho investigou o potencial de uma argila tratada com sal quaternário de amônio aplicando-se a adsorção de compostos orgânicos presentes em soluções sintéticas, particularmente, fenol, benzeno, tolueno etilbenzeno e xilenos de cujos sistemas em batelada avaliaram-se os efeitos da massa e do pH na adsorção dos mencionados componentes..

## MATERIAIS E MÉTODOS

O adsorvente utilizado, argila tratada com o Cloreto de Cetil Trimetil Amônio (CCTA) denominada chocolate a qual possui 79,34 meq/100g de capacidade de troca catiônica (CTC) estando as características físicas apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Características físicas da argila organofílica tratada com CCTA a 150% da capacidade de troca catiônica (CTC)**

Distância Interplanar basal $d_{(001)} (^\circ A)$	Área Superficial BET ( $m^2/g$ )	Diâmetro da partícula ( $^\circ A$ )	Volume da partícula ( $cm^3/g$ )
18,04	61,66	9,237	$2,134 \times 10^{-2}$

As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de padrões adquiridos com certificação de análise fornecidos pela Ultra Scientific, EUA.

A evolução da adsorção de fenol com o tempo foi observada estabelecendo-se um tempo de contato de até 24 horas. As amostras mantiveram-se em contato em ambiente climatizado, a 23°C.

Estes experimentos foram realizados com a mistura composta por benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e fenol para se observar como as variáveis operacionais repercutiam frente às interações com a mistura. Os efeitos da massa do adsorvente e do pH do sistema foram analisados.

### Efeito da Massa

O efeito da massa de adsorvente foi avaliado utilizando a técnica em batelada. Soluções de BTEX e fenol foram preparadas em metanol a uma concentração 0.2% por volume, tido como um nível de concentração em que o metanol não produz efeitos sobre a adsorção dos componentes (LEE *et al.*, 2003). As massas de adsorvente foram pesadas em balança analítica nos teores de : 0,2; 0,5; 1,0; 2,0;; 3,0 ; 4,0 da argila organofílica tratada com 150% da CTC. As massas foram transferidas para erlenmeyers de capacidade de 125mL, juntamente com um volume de 50 mL da solução contendo a mistura de compostos BTEX e fenol nas concentrações 8,88 mg/L, 8,76 mg/L, 13,60 mg/L; 6,04 mg/L e 10,00 mg/L, respectivamente. Os frascos foram vedados com papel para-filme a fim de se evitar a volatilização dos compostos. A mistura foi submetida à agitação cuja velocidade de rotação foi mantida constante em 300rpm por exatas duas horas. Após este tempo as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 3000rpm, em que foram separadas a argila e a fase líquida. Esta

última foi retirada com ajuda de um holder formado por uma seringa de filtração que utiliza micro filtro de fibra vidro de diâmetro 25mm, apropriado para solventes e líquidos agressivos. Uma análise prévia mostrou que nenhum teor de BTEX e fenol ficaram retidos no micro filtro.

### Efeito do pH

O pH é considerado um dos parâmetros que influenciam a adsorção de compostos orgânicos por argilas organofílicas. Mangrulkar et al. (2008) estudaram influência do pH na faixa de 3 a 11 na adsorção de fenol e o-clorofenol, como mostra a Figura 3.1. Os pesquisadores verificaram que o pH afetou significativamente a adsorção dos compostos testados, quando manteve-se o meio em pH neutro a levemente alcalino. A adsorção diminuiu quando a mistura ou estava com pH ácido, ou com pH acima de 9.

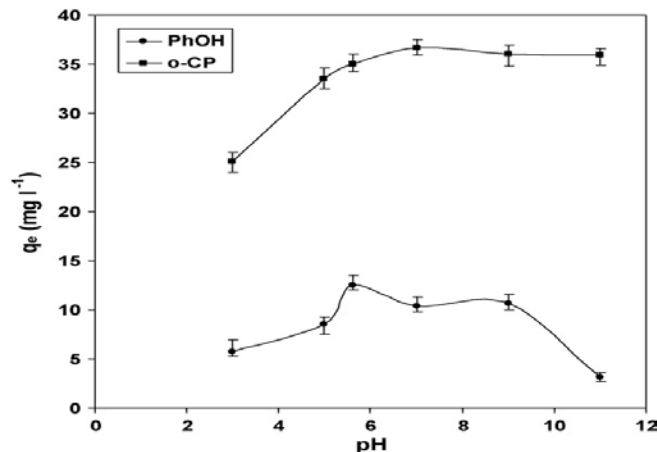


Figura 2 - Efeito do pH sobre a adsorção de fenol e o-clorofenol em argila organofílica.

Fonte: MANGRULKAR et al. (2008).

No presente trabalho o efeito do pH foi avaliado com relação à remoção dos compostos presentes em uma solução preparada com a mistura de BTEX e fenol. Foram testadas soluções com os pH 4, 6 e 9. A concentração de cada composto na mistura foi equivalente a 10 µL/L de benzeno, 10 µL/L de tolueno, 10 µL/L de etilbenzeno e 10 µL/L da mistura dos isômeros de xileno, somados a 10mg/L de fenol. As soluções foram preparadas em ambiente refrigerado e foram mantidas sob agitação magnética por 15 minutos para a completa homogeneização dos constituintes. Um volume de 50 mL desta solução foi posta em contato com 1g de argila organofílica. O pH da suspensão foi ajustado a partir de soluções 0,1 molar de HCl e 0,1 molar de NaOH. As demais condições experimentais de adsorção e a determinação da concentração final dos constituintes na fase líquida seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente.

A determinação de compostos BTEX e fenol por cromatografia líquida (CL) foi desenvolvida utilizando curvas de calibração de cada componente em soluções de 0,2% em volume de metanol. Nesta faixa de concentração não há interferência do metanol sobre as medidas de adsorção dos compostos estudados (LEE & JEONG, 2003).

O equipamento utilizado para as análises de fenol e BTEX foi um cromatógrafo da marca Shimadzu, controlado através do software LC Solution. As análises de fenol foram realizadas utilizando-se as seguintes características operacionais: composição da fase móvel metanol e água 60/40 (v/v%); comprimento de onda do detector UV 254nm; volume de injeção 20µL; coluna cromatográfica do tipo C18; temperatura da coluna 40 °C. Para a identificação dos demais compostos (BTEX) foi utilizada a fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila, metanol e água 28/35/37 (v/v/v%) respectivamente, segundo o método de Breitzkreitz (2009).

A concentração de resultante na fase líquida foi determinada por cálculo através da relação do balanço material calculada por  $q = (C_i - C_f) \cdot V / m$ , onde  $C_i$  e  $C_f$  representam respectivamente a concentração inicial e final de cada componente,  $V$  o volume (L) da solução e  $m$  a massa (g) de argila. O valor da quantidade adsorvida  $q$  (mg/g) refere-se à equação de Langmuir que representa o caso ideal de adsorção (RUTHVEN, 1984). Os valores de  $C_f$  que representam a concentração final para cada experimento foram calculados a partir dos valores obtidos através de curvas de calibração de previamente preparadas.

## RESULTADOS

Os resultados exibidos na Figura 3 mostram que houve aumento da adsorção com a massa para todos os componentes presentes na mistura, atingindo mais de 90% de eficiência para o etilbenzeno, tolueno e xilenos. A eficiência de remoção de fenol e benzeno foi em torno de 87 e 84 % respectivamente.

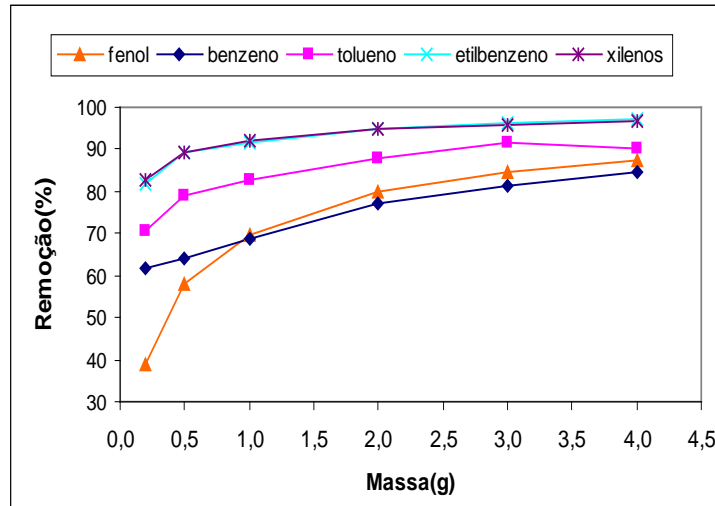


Figura 3 - Efeito da massa de argila na eficiência de remoção de BTEX e fenol V=25mL; tempo de contato= 120 min; 23±1°C

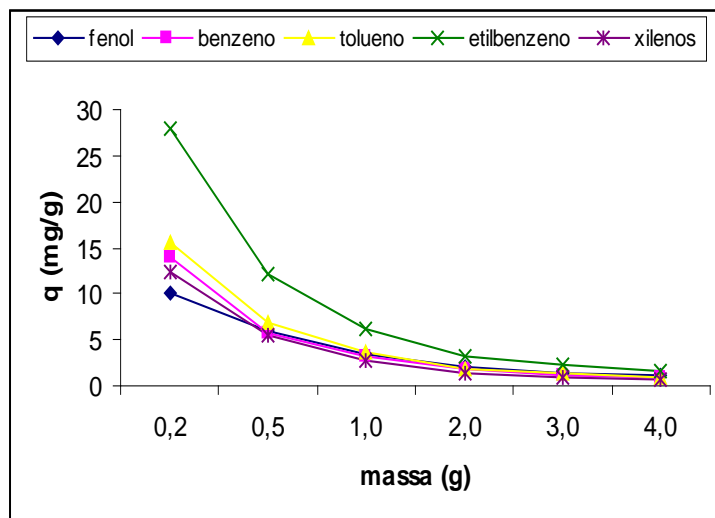


Figura 4 - Efeito da massa na quantidade adsorvida de BTEX e fenol, V=25mL; tempo de contato= 120 min; 23±1°C

Por outro lado a partir da Figura 4 se observa a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da massa. Esse comportamento indica que com o aumento do número de sítios ativos, a diminuição da concentração e a tendência ao equilíbrio, a concentração no sólido tende a diminuir com o aumento da massa de adsorvente.

A influência do pH sobre a adsorção dos compostos BTEX e do fenol foi avaliada considerando-se meios líquidos com pH iguais a 4, 6 e 9. Soluções 0,1 molar de HCl e 0,1 molar de NaOH foram utilizadas no ajuste do pH das amostras. As Figuras 5 e 6 mostram o efeito do pH sobre a adsorção dos compostos BTEX e do fenol. Pode-se observar que em meio ácido (pH 4) a eficiência de adsorção foi superior àquela observada próximo da neutralidade (pH 6). Em meio alcalino (pH 9) a eficiência voltou a aumentar, agora de forma significativa, se firmando como a condição que melhor favoreceu a adsorção.



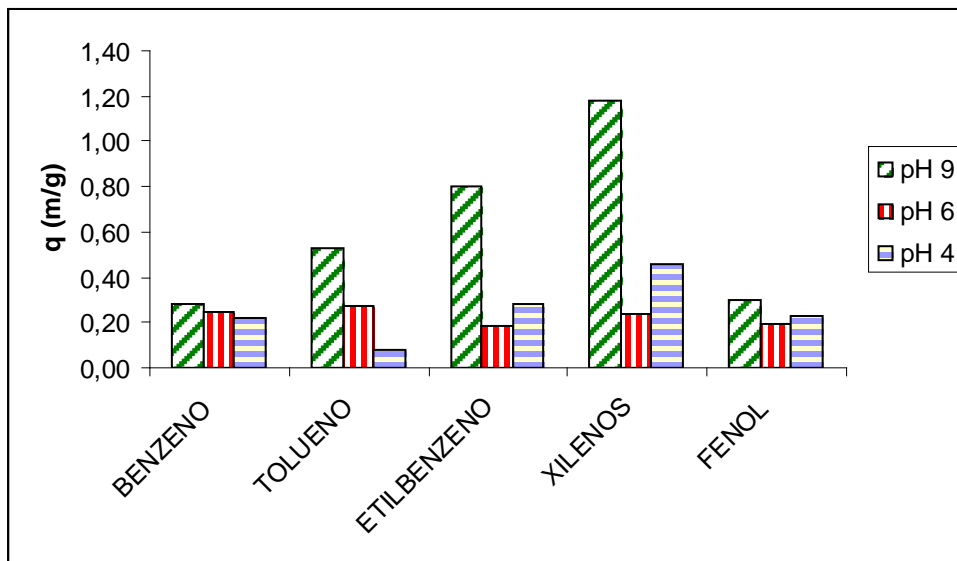


Figura 5 - Efeito do pH na quantidade adsorvida dos compostos de BTEX e fenol.  $V=50\text{mL}$ ,  $t$  de contato= $120\text{minutos}$ ,  $m_{\text{ads}}=1\text{g}$ ,  $23^\circ\text{C}$ .

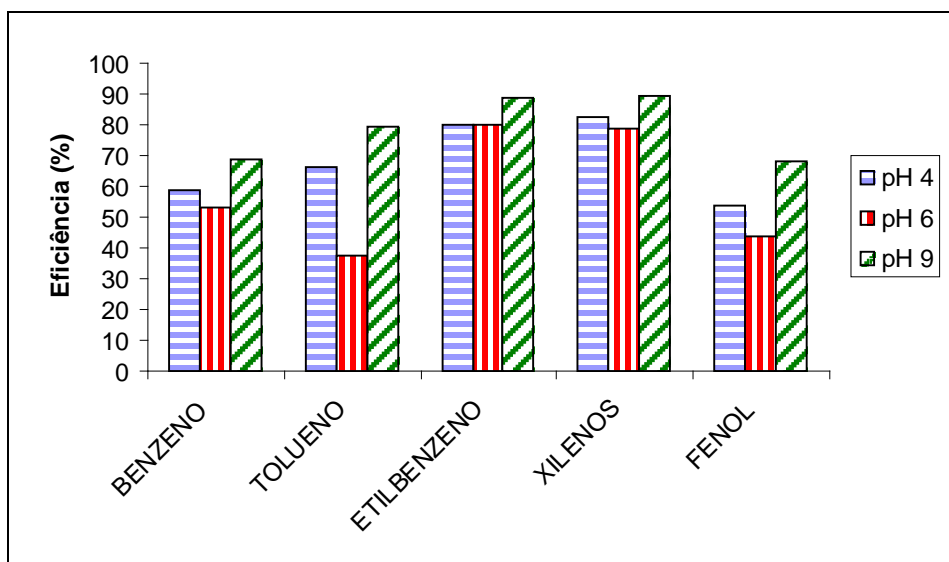


Figura 6 - Efeito do pH sobre a eficiência de adsorção dos compostos BTEX e do fenol.  $V=50\text{mL}$ , tempo contato  $120\text{minutos}$ ,  $m_{\text{ads}}=1\text{g}$ ,  $23\pm 1^\circ\text{C}$ .

Os comportamentos expostos se assemelham ao apresentado por Mangrulkar *et al.* (2008). Os autores destacaram a forte dependência da capacidade de adsorção de fenol e de o-clorofenol com o pH da mistura. Em meios com pH entre 7 e 9 a capacidade de adsorção do fenol permaneceu constante, enquanto que em meio ácido as capacidades de adsorção de ambos os compostos diminuíram. Em meio alcalino, pH acima de 9, o fenômeno se repetiu, houve queda na capacidade de adsorção. Os autores atribuíram ao fato de que em meio ácido há a presença forte de ions  $\text{H}^+$  que interagem com os grupos silanois da superfície da argila via pontes de hidrogênio. Em meio fortemente alcalino a diminuição da adsorção pode estar associada à formação de íons fenolato, explicaram os autores. JUANG *et al.* (2002), estudando a adsorção de fenol por argilas modificadas, consideraram o aumento da remoção de fenol com o aumento do pH em razão da ionização parcial do soluto.

Na presente pesquisa as adsorções dos compostos avaliados apresentaram variações significativas como resposta aos pH estudados. Foi observado em pH 9 houve um sensível aumento na adsorção o que levou a se adotar estas condições para as operações.

## CONCLUSÕES

Considerando as avaliações dos resultados no intuito de fornecer subsídios para a realização das avaliações dos processos adsorptivos de componentes BTEX e fenol, foram destacadas as seguintes conclusões:

- o efeito da massa de adsorvente demonstrou significativa adsorção dos compostos estudados entre 0,5 e 2 gramas do material. A massa de 1,0 g adsorvente escolhida foi então aplicada aos demais experimentos;
- em relação às concentrações dos componentes adotou-se uma faixa não superior a 20mg/L de cada constituinte estudado, teores aplicáveis aos seus tratamentos secundários, na condição de contaminantes, de acordo com o objetivo proposto por este trabalho;
- operações em meio alcalino (pH 9) apresentaram maiores eficiências e quantidades removidas para todos os compostos testados; portanto o pH do sistema foi ajustado a pH 9 +/- 0,2, sendo aplicado a todos os ensaios subsequentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BREITKREITZ, M.C.; JARDIM, I.C.S.F.; BRUNS, R. E.; Combined column mobile phase mixture statistical design optimization of high-performance liquid chromatographic analysis of multicomponent systems. *Journal of Chromatography A*, v. 1216 p.1439-1449, 2009.
2. HU, K. I.; LI, J. J.; HAO, Z. P.; LI, L. D.; QIAO, S.Z. Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials. *Chemical Engineering Journal*, v.149, p. 281-288, 2008
3. QU, F.; ZHU, L.; YANG, K.; Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). *Journal of Hazardous Materials* v.170, p. 7-12, 2009.
4. RUTHVEN, D. M. – Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, USA, p. 220-244, 198
5. SHARMASARKAR, S. JAYNES, W. F. e VANCE, G. F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 119, p 257-273, 2000
6. BODOCSI, A., HUFF, W., BOWERS, M. T., GITIPOUR, S. The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes. *Spill Science & Technology Bulletin*. V. 4, p.155-164, 1997.
7. WYPYCH, F. e SATYANARYANA K. G, Clays surfaces: fundamentals and applications, 553 p., 2004.
8. LEE, S.Y., KIM S.J., JEONG, C.H.- Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays, *Chemosphere*. v.55, p. 781-785, 2003
9. MANGRULKAR, P.A.; KAMBLE, S.P.; MESHARAM, J.; RAYALU, S.S. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41. *Journal of Hazardous Materials* v.160, p.414-421, 2008.
10. RUTHVEN, D. M. – Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, USA, p. 220-244, 1984.
11. JUANG, RUEY-SHIN; LIN, SU-HSIA; HSIAO; TSAO, KUNG-HSUEN. Mechanism of Phenols from Aqueous solutions onto Surfactant-Modified Montmolilonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 254 p. 234-241, 2002.