

II-392 - ADSORÇÃO DE m-XILENO E p-XILENO POR ARGILA ORGANOFÍLICA**Marilda Nascimento Carvalho**

Química Industrial pela Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP) em 1988. Mestre (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.

Deborah Daiana Carvalho da Silva

Aluna de Iniciação Científica (CNPq) e Graduanda do curso de Engenharia Química da UFPE.

Júlio César Pinheiro Santos

Aluno de Iniciação Científica (CNPq) e Graduando do curso de Engenharia Química da UNICAP.

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 Compiègne (França) em 1985. Pós-Doutorado no Institut National Polytechnique de Lorraine (França) em 1990. Professor Titular do DEQ/UFPE e Pesquisador 1D do CNPq.

Maurício da Motta ⁽¹⁾

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⁽¹⁾: 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

RESUMO

A contaminação da água por compostos orgânicos tóxicos é uma das maiores preocupações ambientais e tem aumentado o interesse na busca de adsorventes eficientes para a remoção desses compostos. A adsorção utilizando argilas constitui uma das tecnologias de aplicação crescentes empregadas no tratamento secundário de efluentes contaminados por compostos orgânicos de origem na indústria de petróleo. Este trabalho investigou um processo de adsorção de dois isômeros do composto orgânico xilenos presentes em solução aquosa em baixa concentração, até 20 mg/L, por meio de uma argila esmectita (chocolate) de origem do estado da Paraíba, no nordeste do Brasil, visando colaborar com tecnologias de caráter sustentável, para a indústria de petróleo e petroquímica. A argila organofílica foi sintetizada a partir do sal quaternário (SQA) cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração de 150% da capacidade de troca catiônica (CTC) da argila, a qual promoveu o aumento do espaçamento basal da argila de 14,73 Å para 22,08 Å. Procedeu-se à avaliação de sistemas de adsorção com a realização de ensaios cinéticos e de equilíbrio, seguido da modelagem do processo através da isoterma de Langmuir-Freundlich. A análise dos parâmetros do modelo apresentou quantidade adsorvida máxima de 1,09mg/g e 2,20 mg/g para m-xileno e p-xileno respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, argila, p-xileno e m-xileno.

INTRODUÇÃO

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). Um estudo publicado por Zaitan *et al.* (2008) avaliaram a adsorção de o-xileno por um argilomineral.

Pesquisas, envolvendo processos adsorptivos entre argilas e compostos orgânicos, desenvolvidas por Kessaïssia *et al.* (2004) e Shen (2003), encontraram suas interpretações de dados experimentais sustentadas segundo o

modelo de Langmuir, o qual pressupõe a existência de sítios de adsorção, todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Entretanto, há trabalhos que apontam para outros modelos adsorptivos representativos que combinam aspectos dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os riscos de contaminação ambiental e à saúde humana provocados por compostos orgânicos voláteis têm impulsionado muitas pesquisas que visam eliminar ou remediar seus efeitos deletérios. Vários destes compostos orgânicos, tais como o fenol e os compostos orgânicos aromáticos conhecidos pela sigla BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são contaminantes importantes devido à sua elevada toxicidade (AKHTAR, 2007).

A adsorção de p-xileno, o-xileno e etilbenzeno em zeólita do tipo fuajosite foi estudado em fase líquida por Minceva e Rodrigues (2004) nas temperaturas de 30, 50, 80, 120 e 180 ° C. Eles utilizaram os modelos de Langmuir e Sips para descrever os dados experimentais de isotermas da adsorção em batelada. Os valores do calor de adsorção foram na ordem p-xileno ($27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) > etilbenzeno ($20,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) > oxylene ($18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A separação dos isômeros de xileno é uma importante aplicação em processos de separação, os quais se baseiam em suas propriedades de adsorção em adsorventes diferente. Tourani *et al* (2010) investigaram, os métodos de Price e Danner com uso de uma rede neural para investigar o comportamento de adsorção de sistemas binários de p-xylene/mxylene, dietil-p benzeno e m-xileno e benzeno dietil-p / p-xileno e do sistema ternário de dietil-pbenzeno e m-xileno/p-xileno nas temperaturas de 130 e 175 ° C.

Os compostos aromáticos de benzeno, tolueno, xileno (BTX) tem apresentado um forte interesse econômico em função da crescente utilização de compostos aromáticos C8 (p-xileno, m-xileno, o-xileno e etilbenzeno), dos quais o p-xileno é o mais procurado depois dos quatro isômeros, por serem compostos de partida para a síntese de poliésteres. Assim, a separação de p-xileno das misturas aromáticas C8 é um dos problemas de separação clássica na indústria petroquímica (Tournier *et al.*, 2000).

O equilíbrio entre as fases envolvendo um ou mais componentes em adsorção ou em troca iônica é considerado um dos fatores mais importantes no desempenho do processo. A adsorção por uma argila organofílica dos compostos meta-xileno e para-xileno foram avaliadas individualmente. A identificação da isoterma de equilíbrio e os parâmetros do referido sistema constituiu o principal objetivo deste estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de cinéticas de adsorção foram inicialmente realizados a partir de uma solução de fenol em razão deste componente ser o mais estável e solúvel dentre os compostos estudados, portanto de manipulação mais fácil. O fenol apresentou melhor desempenho quanto ao controle de sua volatilização. Foi o primeiro a ser separado, ou seja, apresentou menor tempo de retenção nas análises cromatográficas.

Volumes de 50mL de uma solução de fenol de concentração inicial de 10,0 mg/L foram adicionados a recipientes contendo cada um 1,0 g de argila organofílica. A suspensão devidamente acondicionada foi colocada sob agitação constante em ambiente mantido a uma temperatura de $23 \pm 1^\circ \text{C}$. Amostras da fase líquida foram retiradas em intervalos de tempo que variaram de 0,5 a 240 minutos e analisados por CLAE imediatamente após a coleta.

As avaliações cinéticas das evoluções da adsorção dos demais compostos seguiram o seguinte procedimento: para cada 1g de argila foram adicionados volumes de 50 mL de solução nas concentrações iniciais seguintes: 10,82 mg/L de benzeno, 29,06 mg/L de tolueno, 8,55 mg/L e 8,52 mg/L de m e p-xileno, e de 8,58 mg/L de etilbenzeno. No domínio de tempo de 0 até 120 minutos foram retiradas amostras e analisadas imediatamente.

Os experimentos de equilíbrio, baseado em ensaios preliminares, foram conduzidos sob as seguintes condições: as soluções de meta-xileno e para-xileno utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de padrões adquiridos com certificação de análise fornecidos pela Ultra Scientific, EUA, na faixa de concentração de 1,63 a 17,45 mg/L, mantendo-se constante a massa do adsorvente igual a 1g de argila, o volume da fase líquida 50mL, o pH de 9 e o tempo de contato entre as fases de 150 minutos.

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 1.

Tabela 1- Características físicas da argila organofílica tratada com CCTA a 150% da capacidade de troca catiônica (CTC)

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

Foi utilizada a cromatografia líquida de alto desempenho para a medição da concentração dos compostos após a adsorção. O cromatógrafo que funciona através do software *Lc Solution* esteve equipado com coluna C18 e detector UV-visível, com comprimentos de onda selecionados de 254 e 210 nm, temperatura da coluna de 40°C, vazão da fase móvel de 1,0mL/min composta por acetonitrila, metanol e água.

RESULTADOS

As Figuras 2 e 3 mostram a evolução cinética para os componentes m-xileno e p-xileno. Em ambas as curvas se observa que remoções ocorreram de forma mais intensa até 10 minutos de contato. O equilíbrio pôde ser observado a partir de 20 minutos para o p-xileno e de cerca de 10 minutos para o m-xileno.

O tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido pode variar dependendo das características da argila adsorvente, bem como da natureza dos compostos orgânicos, conforme as possibilidades de interações entre eles.

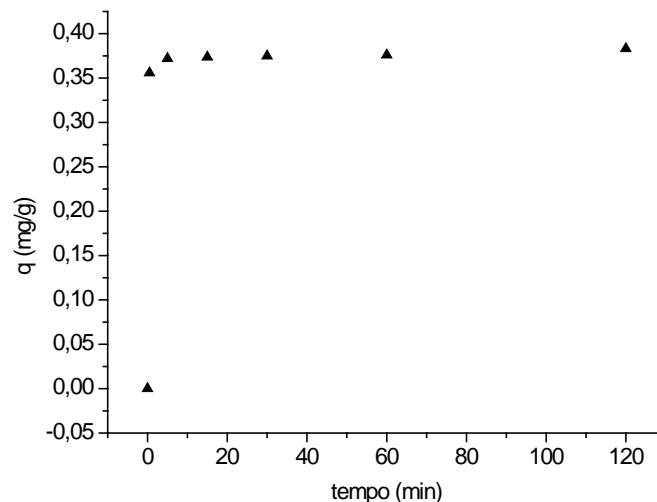


Figura 2 - Cinética de adsorção para o componente puro m-xileno. Tempo de contato =120 min; V= 50mL; C₀=8,55 mg/L; pH=9 ±0,2; m_{ads}=1,0g; T=23±1°C.

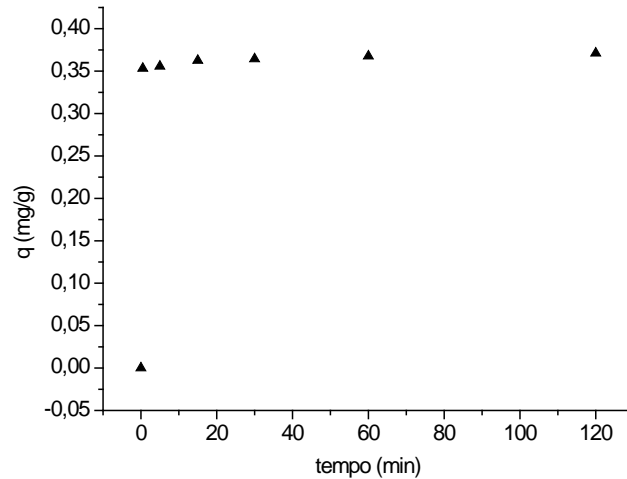


Figura 3 - Cinética de adsorção para o componente p-xileno. Tempo de contato 120 min; $V=50\text{mL}$; $C_0=8,52\text{ mg/L}$; $\text{pH}=9 \pm 0,2$; $m_{\text{ads}}=1,0\text{g}$; $T=23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção dos compostos m-xileno e p-xileno segundo as quantidades adsorvidas dos compostos individuais na fase sólida, expressas por q (mg/g) em função das respectivas concentrações resultantes finais na fase líquida C (mg/L), estão representados nas Figuras 4 e 5. As isotermas apresentaram comportamentos similares entre si, tanto nos aspectos relacionados às quantidades removidas, quanto às eficiências de remoção. Estas semelhanças possivelmente estão relacionadas aos aspectos físico-químicos e estruturais desses isômeros.

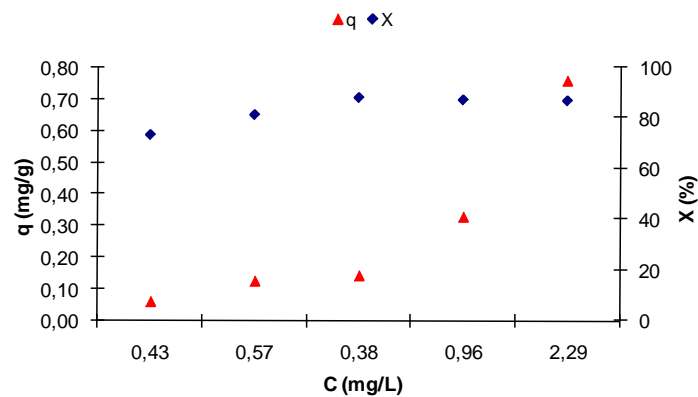


Figura 4 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente m-xileno/argila. condições: $\text{pH}=9 \pm 0,2$; $m=1,0\text{g}$, $v=50\text{mL}$, $1,63 < C_0 < 17,46(\text{mg/L})$; $T=23 \pm 1^\circ\text{C}$, tempo 150 min.

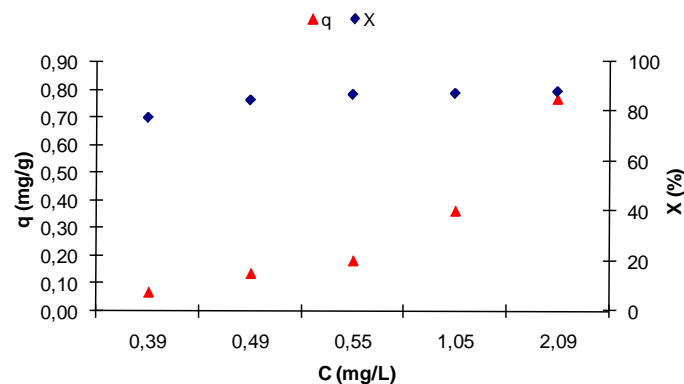


Figura 5 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente p-xileno/argila. condições: $\text{pH}=9 \pm 0,2$; $m=1,0\text{g}$, $v=50\text{mL}$; $1,77 < C_0 < 17,39(\text{mg/L})$; $T=23 \pm 1^\circ\text{C}$, tempo 150 min.

A partir destas figuras, pode-se ainda observar que as eficiências de remoção encontram-se nas faixas de 75 a 90%.

Os dados de equilíbrio apresentados se referem exclusivamente aos resultados obtidos experimentalmente. Das isotermas obtém-se as maiores quantidades adsorvidas e as respectivas remoções das fases líquidas para as soluções dos componentes individuais.

As maiores capacidades de adsorção experimentais obtidas e as correspondentes eficiências de remoção para as interações adsorptivas dos componentes analisados individualmente estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidades adsorvidas e eficiências de remoção experimentais. Equilíbrio de adsorção monocomponente de BTEX e fenol pela argila

| componente | p-xileno | m-xileno |
|------------|----------|----------|
| q (m/g) | 0,751 | 0,758 |
| X (%) | 87,98 | 88,19 |

Para identificar a isoterma de equilíbrio característica da adsorção do componente puro i com a argila, os dados experimentais foram avaliados segundo o modelo combinado de Langmuir-Freundlich através da Equação 1.

$$\frac{q_i}{q_{iS}} = \frac{K_i C_i^n}{1 + K_i C_i^n} \quad (1)$$

onde: q_{iS} representa a quantidade máxima adsorvida no sólido no equilíbrio, K_i a constante de adsorção no equilíbrio, C_i^n a concentração do componente na fase líquida no equilíbrio e q_i a concentração na fase sólida experimental.

Para identificar o valor de n adequado aos ajustes foram aplicados n iguais a 0,9, 1,0 e 1,1. A Tabela 2 mostra as correlações obtidas.

Tabela 2- Correlações lineares para os ajustes do modelo de Langmuir-Freundlich

| n | p-Xileno R ² | m-Xileno R ² |
|------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,9 | 0,8583 | 0,6883 |
| 1,0 | 0,9472 | 0,8320 |
| 1,1 | 0,8884 | 0,6849 |

Observando-se que os valores propostos resultaram em coeficientes de correlação linear R^2 admitindo-se n igual a 1, para ambos os componentes se obteve R^2 . Assim, é possível se optar por aplicação de um valor de n igual a um, significando o ajuste segundo Langmuir.

Os modelos cinéticos de adsorção dos compostos m-xileno e p-xileno em sistema em batelada monocomponente comparados com os dados experimentais estão apresentados pelas Figuras 6 e 7. As curvas cinéticas relativas às diminuições da concentração na fase líquida, indicam aumentos equivalentes das concentrações no sólido. Rápidas cinéticas de adsorção são observadas para todos os componentes estudados, atingindo-se equilíbrios entre 2 e 10 minutos.

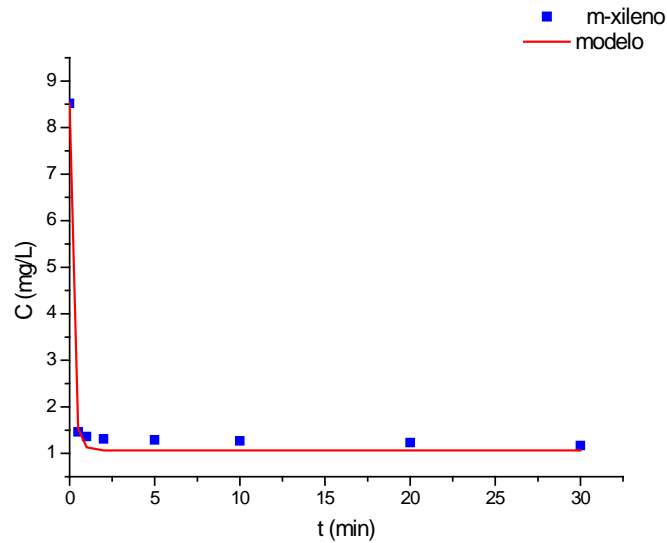


Figura 6 - Evolução da concentração do m-xileno no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g, V=50mL; T=23±1°C; C₀=8,56 mg/L.

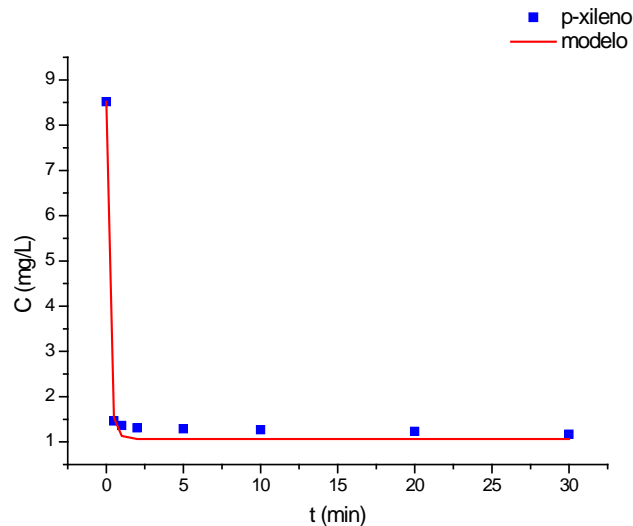


Figura 7 - Evolução da concentração do p-xileno no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g, V=50mL; T=23±1°C; C₀=8,52 mg/L.

Procedendo-se a avaliação gráfica utilizando a forma linearizada da Equação 1 expressa pela Equação 2

$$\left(\frac{1}{q_i}\right) = \frac{1}{q_{iS} K_i} \left(\frac{1}{C_i}\right)^n + \left(\frac{1}{q_{iS}}\right) \quad (2)$$

através da qual se determinaram os valores de q_{iS} e K_i .

As Figuras 8 e 9 apresentam as isotermas de equilíbrio de adsorção para o m-xileno e p-xileno, respectivamente. Esses compostos, que são isômeros, apresentaram capacidades máximas de adsorção de 3,83mg/g de m-xileno e de 2,09 mg/g de p-xileno. As constantes de equilíbrio relacionadas ao m-xileno e p-xileno foram de $0,0976[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})]^{-\text{mm} \cdot \text{x}}$ e $0,1974[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})]^{-\text{np} \cdot \text{x}}$, respectivamente. A constante relativa ao m-xileno mostrou-se duas vezes menor que a constante relacionada com o equilíbrio de adsorção do p-xileno.

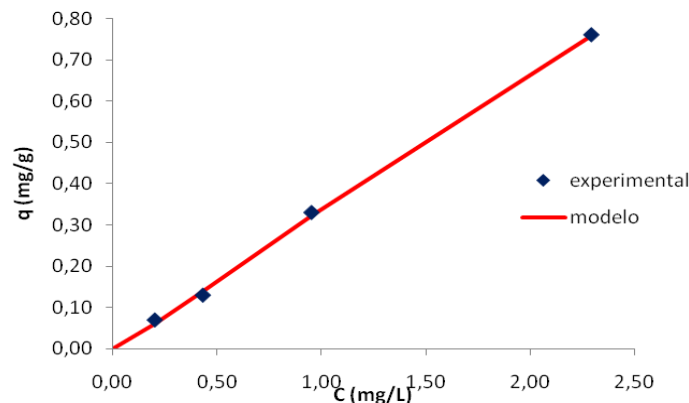


Figura 8 - Equilíbrio de adsorção m-xileno-argila no sistema simples componente. condições: $C_0(1,77-17,39)$ mg/L. pH=9 \pm 0,2; m=1,0g,v=50mL; 23 \pm 1°C

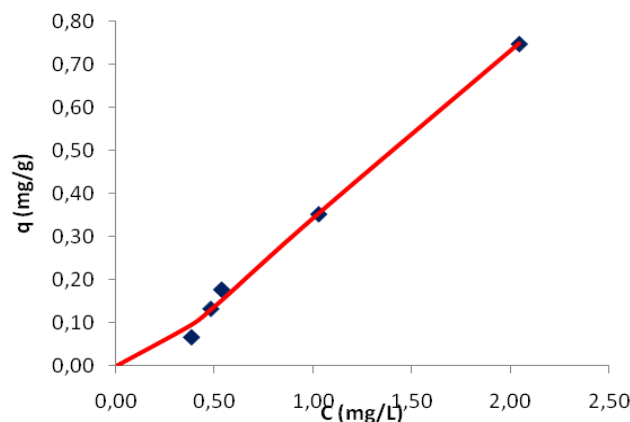


Figura 9 - Equilíbrio de adsorção p-xileno-argila no sistema monocomponentec. condições: $C_0(1,63-17,46)$ mg/L. pH=9 \pm 0,2; m=1,0g,v=50mL; 23 \pm 1°C

Esses resultados podem estar relacionados à posição do radical metila na estrutura molecular dos xilenos, uma vez que os isômeros apresentam características físico-químicas muito semelhantes. Entretanto, na prática, os resultados referentes à eficiência de adsorção dos dois isômeros foram semelhantes, estiveram na faixa entre 87% e 88 % de remoção. O que leva a concluir que a similaridade estrutural e de características termodinâmicas semelhantes fornecem resultados práticos equivalentes.

A Tabela 3 apresenta os valores de q_{is} e K_i obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio.

Tabela 3 - Dados do equilíbrio dos componentes puros. n=1; volume da fase líquida 50mL; tempo de contato 150 minutos; pH= 9 \pm 0,2; 23 (\pm 1) °C

| i | R^2 | q_{is} (mg/g) | K_i (L/mg) |
|----------|--------|-----------------|--------------|
| m-xileno | 0,9873 | 1,09 | 0,0387 |
| p-xileno | 0,9972 | 2,20 | 0,0845 |

As isotermas de equilíbrio obtidas individualmente da adsorção de m-xileno e p-xileno pela argila organofílica. Nota-se que, experimentalmente, as quantidades removidas apresentaram valores muito semelhantes, 0,758mg/g de m-xileno e 0,765mg/g de p-xileno .

Entretanto a análise dos parâmetros do modelo apresentou quantidade adsorvida máxima de 1,09mg/g e 2,20 mg/g para m-xileno e p-xileno respectivamente. Este resultado pode estar associado a estrutura molecular dos isômeros examinados.

CONCLUSÕES

Os dados experimentais avaliados segundo o modelo combinado de Langmuir-Freundlich identificaram o valor de $n=1$ como o mais adequado aos ajustes de acordo com os coeficientes de correlação linear, R^2 .

A quantidade removida de cada adsorvato por grama de adsorvente expressas através da capacidade máxima de adsorção experimental dos componentes individuais estudados apresentaram valores muito semelhantes, 0,758mg/g de m-xileno e 0,765mg/g de p-xileno. No entanto, os dados de q obtidos através do modelo foram de 1,09mg/g e 2,20 mg/g para m-xileno e p-xileno, respectivamente. Este resultados podem estar relacionados com a estrutura molecular dos isômeros.

A constante de equilíbrio de adsorção K determinadas foram para m-xileno 0,0387(L/mg) e p-xileno igual a 0,0845 (L/mg).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MINCEVA M., RODRIGUES A. E. Adsorption of xylenes on faujasite-type zeolite: Equilibrium and Kinetics in Batch Adsorber. *Chemical Engineering Research and Design*. v. 82, n. 5, p. 667-681. 2004.
2. TOURANI S., BAGHALHA M., KHORASHEH F., BEHVANDI A., Equilibrium modeling of xylene adsorption on molecular sieves, *Fluid Phase Equilibria*, v. 298, n. 1, p. 54-59. 2010.
3. TOURNIER H., BARREAU A., TAVITIAN B., LE ROUX D., SULZER C., BEAUMONT V. Two experimental methods to study adsorption equilibria of xylene isomers in the liquid phase on a Y zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 39, p. 537-547. 2000.
4. KESSAÏSSIA, Z.; AIT HAMOUNDI, S.; HOUARI, M.; HAMDI, B. – Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials. *Desalination*, v. 166, p. 449-455, 2004.
5. 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.
7. SHEN, Y.H. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. *Water Research*, v.36, p.1107-1114, 2003.
8. ZAITAN, H. ; BIANCHI, D.; ACHAK, O. e CHAFIK, T. A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina. *Journal of Hazardous Materials* v. 153, p.852-859, 2008.
9. AKHTAR, M.; HASANY, S.N.; BHANGER, M.I.; IQBAL, S. Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions . *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p.546–556, 2007.