

## II-075 - ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE BTEX UTILIZANDO ZEÓLITA MODIFICADA

**Carla Bastos Vidal<sup>(1)</sup>**

Mestre em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará –UFC.

**Sarah de Abreu Moreira**

Doutoranda em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará –UFC. Professora efetiva do IFCE.

**Giselle Santiago Cabral Raulino**

Doutoranda em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará –UFC

**Ari Clecius Alves de Lima**

Doutorando em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará –UFC

**Ronaldo Ferreira do Nascimento**

Doutor em Química pela USP. Professor adjunto da Universidade Federal do Ceará –UFC

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Humberto Monte s/n , Bl. 939 – Campus do Pici - Fortaleza - Ceará - CEP: 60455-970 - Brasil - Tel: +55 (85) 3366-9042 - e-mail: [carlab.vidal@gmail.com](mailto:carlab.vidal@gmail.com)

### RESUMO

Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) constituem preocupação particular pela sua toxicidade, sendo formados no meio ambiente pela oxidação incompleta dos combustíveis fósseis, os quais contaminam a atmosfera; pelo descarte de efluentes industriais, por derrames durante o transporte e por vazamentos em postos de combustíveis, contaminando o solo e a água, e acumulando-se, principalmente, nas águas subterrâneas. Tecnologias convencionais e avançadas vêm sendo utilizadas na tentativa de tratamento e remediação de áreas contaminadas por BTEX. As zeólitas englobam grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. O grande potencial de aplicação das zeólitas sintéticas na área ambiental é mundialmente comprovado. Neste trabalho, avaliou-se a modificação superficial da zeólita sintética Y com surfactante HDTMA-Br e sua aplicação para a remoção de BTEX de amostras aquosa. Foi realizado estudo da capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita e em seguida foram realizadas três modificações da zeólita com surfactante, correspondente a 50% da CTC, 100% da CTC e 200% da CTC. A zeólita sintética e as modificadas foram submetidas a teste de adsorção dos BTEX. Os resultados mostraram que dentre as zeólitas modificadas, a ZMS-100 se mostrou mais eficiente na remoção dos BTEX. Este material foi utilizado para estudo de cinética de adsorção. O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multicomponente foi atingido em 6 horas e segue cinética de pseudo-segunda ordem.

**PALAVRAS-CHAVE:** BTEX, Adsorção, Zeólita Modificada com Surfactante.

### INTRODUÇÃO

Devido ao constante aumento na escala de produção, transporte e utilização mundial, tanto como fonte de energia como na fabricação de plásticos, solventes, produtos farmacêuticos, cosméticos, combustíveis fósseis, borrachas sintéticas e outros, o petróleo e seus derivados têm sido considerados uns dos principais contaminantes do meio ambiente (FORTE, 2007; FINOTTI et al, 2001).

Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) constituem uma preocupação particular pela sua toxicidade, sendo introduzidos no meio ambiente pela oxidação incompleta dos combustíveis fósseis, pelo descarte de efluentes industriais, por derrames durante o transporte e por vazamentos em postos de combustíveis, contaminando o solo, água e ar, acumulando-se, principalmente, nas águas subterrâneas (FORTE, 2007; FINOTTI et al, 2001).

Esses compostos são extremamente prejudiciais à saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central. O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX, pois trata de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar

leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue). Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. O tolueno, etilbenzeno e os xilenos, também são considerados tóxicos (FORTE, 2007; BRITO et al, 2005).

Uma vez que as águas sejam contaminadas por estes compostos, há necessidade de adotar metodologias que minimizem os impactos causados. Tecnologias convencionais e avançadas vêm sendo utilizadas na tentativa de tratamento e remediação de áreas contaminadas bem como diminuir os altos custos das tecnologias existentes. As tecnologias aplicadas na remoção de compostos orgânicos são geralmente tratamento biológico, filtração por membrana, adsorção em carvão ativado ou adsorção em zeólitas sintéticas (LOURENÇO, 2006).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ . A substituição parcial do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  resulta em um excesso de carga negativa, que é compensada por cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) (TAFFAREL & RUBIO, 2010).

As propriedades de troca catiônica das zeólitas podem ser exploradas para modificar sua superfície externa a fim de que outras classes de compostos (aniônicos e orgânicos não-polares) também possam ser adsorvidas, resultando em uma aplicação interessante para remediação ambiental.

A adsorção de um surfactante catiônico sobre uma superfície negativamente carregada é governada principalmente pela troca catiônica e interações hidrofóbicas (XU & BOYD, 1995). Em baixas concentrações de surfactante, os cátions do surfactante são retidos por troca iônica até a formação de uma monocamada na superfície externa da zeólita (HAGGERTY & BOWMAN, 1994; LI et al, 1998). O surfactante confere a zeólita propriedades hidrofóbicas na sua superfície, tornando-a adequada para retenção de compostos orgânicos, como os BTEX (RANCK et al, 2005).

O grande potencial de aplicação das zeólitas sintéticas na área ambiental é comprovado, embora, por razões econômicas, predomine o uso das naturais. Pelo conhecimento atual da geologia do País, não há registro de depósito de zeólitas naturais, de significado comercial, julgamos oportuno estudar o uso de zeólita sintética, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental voltado a indústria petroquímica especificamente na remoção de BTEX em efluentes gerados nas plataformas de petróleo.

## **OBJETIVOS**

Estudar o efeito da cobertura do surfactante na superfície da zeólita na adsorção de BTEX em solução aquosa.

Estudar a cinética e isoterma de adsorção de BTEX na matriz sólida.

## **METODOLOGIA**

### **Reagentes e soluções**

No preparo das zeólitas modificadas foi utilizado o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (Sigma-Aldrich), zeólita A40 fornecida pela Polyclay Nanotech Ind. e Com. Ltda. e água deionizada.

Nos experimentos de adsorção foram utilizados padrões analíticos dos BTEX (Sigma-Aldrich), metanol grau HPLC e água destilada.

As soluções utilizadas na construção das curvas analíticas de calibração e nos teste de adsorção foram preparadas imediatamente antes do uso, a partir de diluições da solução padrão, sendo ajustado o teor de metanol em 30% v/v nessas soluções para serem minimizados efeitos de matriz e assegurar a solubilização dos BTEX.

### **Capacidade de troca catiônica (CTC)**

A zeólita foi submetida a um processo de troca catiônica, com o íon amônio, pelo método convencional, conforme descrito por Loiola (2006). Para 10 mL de solução de acetato de amônio 1M foram utilizados 0,1 g da zeólita na forma sódica, os quais ficaram sob agitação por 24 horas. O sistema permaneceu em repouso por

16 horas, centrifugado, e o sobrenadante foi armazenado para análises posteriores. Este procedimento foi repetido 5 vezes para assegurar uma troca catiônica total. A zeólita na forma amoniacal foi filtrada, lavada e seca. A quantificação da amônia retida pela zeólita mediante o processo de troca iônica foi realizada através do método de Kjeldahl, que consiste na volatilização da amônia presente em uma amostra da zeólita que será capturada em ácido bórico 2% e subsequente titulação com solução de ácido clorídrico 0,01N com o verde de bromocresol como indicador.

Os valores de  $\text{NH}_4^+$  quantificados na solução representam os teores dos íons retidos na estrutura da zeólita. Os teores expressos na unidade miligrama por litro (mg/L) foram convertidos em milimol por grama (mmol/g) para expressarem o valor da capacidade de troca catiônica. A concentração de amônio encontrada foi usada para o cálculo de capacidade de troca catiônica total da zeólita (CTC total). O valor do volume titulado foi usado na Equação 1 para o cálculo da CTC.

$$\frac{V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}}{m} \quad \text{equação (1)}$$

Onde,  $M_{\text{HCl}}$  é a molaridade do ácido clorídrico (mmol/L);  $V_{\text{HCl}}$  é o volume de ácido clorídrico titulado (L) e  $m$  é a massa de zeólita (g).

### Modificação da zeólita sintética

Para o processo de modificação da zeólita, foram realizados três testes de adsorção com surfactante, a fim de avaliar o efeito da cobertura do surfactante adicionado à superfície da zeólita.

Pesou-se 300 mg do material que foi adicionado a solução de surfactante correspondente a 50% da CTC da zeólita (ZMS-50), 100% da CTC (ZMS-100) e 200% da CTC (ZMS-200) e mantido sob agitação de 300 rpm durante 24 horas. O excesso do surfactante foi eliminado por centrifugação e lavagens com água deionizada.

As três zeólitas modificadas com surfactantes (ZMS-50; ZMS-100 e ZMS-200) e o controle (zeólita sem adição de surfactante) foram submetidos a teste de adsorção.

Os experimentos foram realizados em Vials (50 mL), em mesa agitadora (Marconi, Brasil) operando a 300 rpm e temperatura de  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Em cada vial foram adicionados 300 mg do adsorvente e 10 mL de solução mista dos cinco analitos, em concentração de  $10\text{ mgL}^{-1}$  cada, em metanol 30% (v/v). Alíquotas de 1  $\mu\text{L}$  do sobrenadante foram coletadas e imediatamente analisadas por GC-MS.

### Estudo da cinética de adsorção

Nos experimentos de cinética de adsorção, em cada vial foram adicionados 300 mg do adsorvente e 10 mL de solução mista dos cinco analitos, em concentração de  $10\text{ mgL}^{-1}$  cada, em metanol 30% (v/v). Alíquotas de 1  $\mu\text{L}$  do sobrenadante foram coletadas em intervalos regulares e imediatamente analisadas por GC-MS, até serem completadas 48 h de experimento.

### Instrumentação

A quantificação dos BTEX foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrômetro de massas GCMS-QP2010 PLUS (Shimadzu, Japão). O gás de arraste hélio foi utilizado com fluxo de 1 mL/min e pressão de 53,5 KPa. O volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$ , no modo splitless. Foi utilizada coluna DB-5 com 30m de comprimento, 0,25 mm d.i. e espessura do filme da fase estacionária de 0,25  $\mu\text{m}$ . A rampa de aquecimento foi programada de  $40^\circ\text{C}$  (mantida por 1 minuto) para  $70^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $200^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Efeito da cobertura do surfactante na zeólita

As zeólitas possuem cargas negativas em suas superfícies, tornando-as assim inadequadas para adsorção de compostos orgânicos apolares, como os BTEX, porém sua carga superficial pode ser alterada por tensoativos catiônicos a fim de melhorar a retenção desses contaminantes (Li et al., 1998).

As trocas acontecem entre o surfactante e os cátions trocáveis da zeólita, no caso  $\text{Na}^+$ . Como as moléculas do surfactante são grandes demais para penetrar os poros da zeólita, logo é provável que o processo de adsorção entre a zeólita e surfactante seja quimiossorção (Li et al., 1998).

No presente estudo a capacidade de troca catiônica da zeólita estudada foi calculada pela Equação 1, onde se obteve o valor de 2,9 mmol/g de CTC.

Dentre as três zeólitas modificadas, a ZMS-100 se mostrou mais eficiente na remoção dos BTEX (Figura 1), tanto quando analisado os compostos separadamente, quando analisados na mistura. A eficiência de remoção dos BTEX do meio aquoso foi próxima a 100% para benzeno, 95% para tolueno, 80% para etilbenzeno, 75% para o-xileno e 80% m,p – xileno.

Foi possível perceber que a ordem decrescente de eficiência de remoção de BTEX nos materiais testado foi ZMS-100 > ZMS-50 > ZMS-200 > controle (Figura 1). Podemos concluir que a concentração de 50% da CTC adicionada a zeólita não foi suficiente para cobrir toda a superfície da zeólita, logo a mesma tinha grupos hidrofílicos predominantes em sua estrutura, já quando adicionada uma concentração de 200% da CTC na zeólita, a remoção de BTEX também é ineficiente, provavelmente devido a formação de dupla camada de surfactante na superfície da zeólita, predominando assim os grupos hidrofílicos. Para a zeólita que teve adição de 100% da CTC, houve remoção de mais de 95% dos BTEX, provavelmente devido a formação de monocamada de surfactante na superfície da zeólita, facilitando assim a adsorção dos compostos no adsorvente.

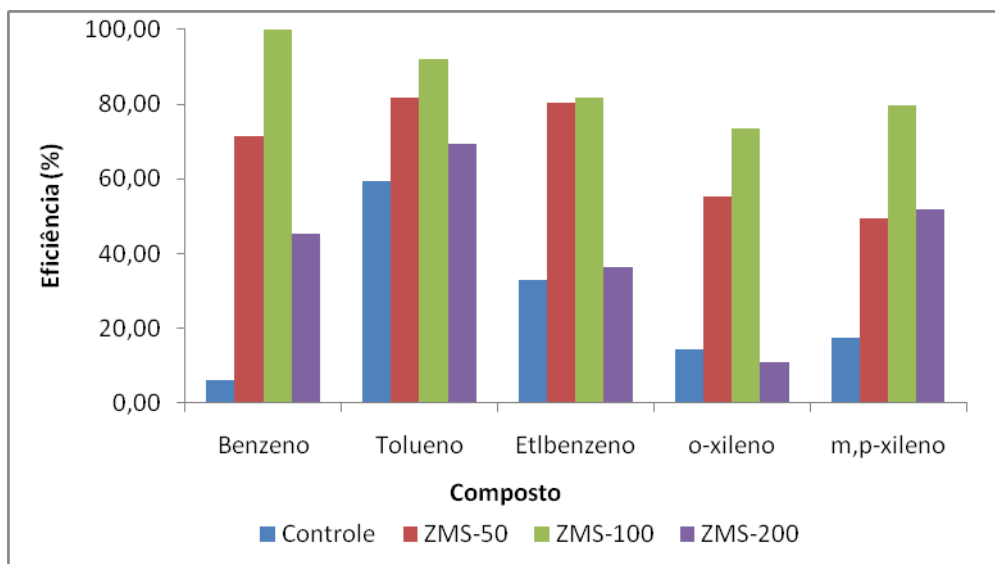
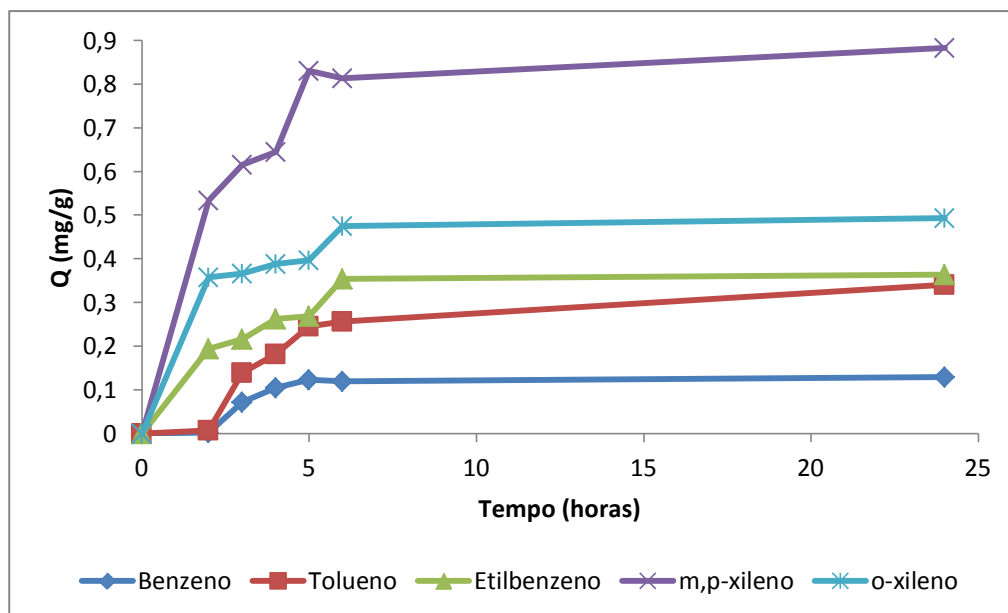


Figura 1 – Eficiência de remoção do BTEX nas três zeólitas modificadas.

### Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado para verificar o tempo necessário até o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. Os resultados obtidos no ensaio cinético para adsorção dos BTEX em solução pelo ZMS-100. A partir dos resultados obtidos no ensaio cinético foi verificado que o tempo de equilíbrio foi de 6 horas para todos os BTEX (Figura 2).



**Figura 2 - Cinética de adsorção multicomponente dos BTEX. Condições:  $C_0$ : 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.**

Segundo Fernandes (2005), a cinética de adsorção é rápida inicialmente em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos. O volume de microporos em zeólitas é considerado grande, explicando assim a cinética de adsorção mais lenta.

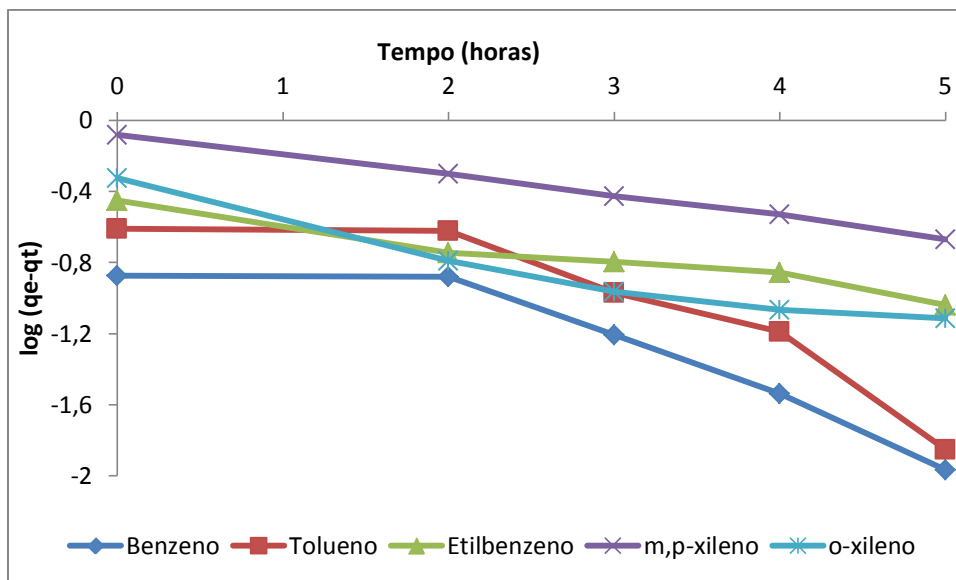
Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Eq. 2), pseudo-segunda ordem (Eq. 3) e difusão intrapartícula (Eq. 4) foram testados com objetivo de determinar o comportamento cinético do processo, bem como o mecanismo que controla a adsorção.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad \text{equação (2)}$$

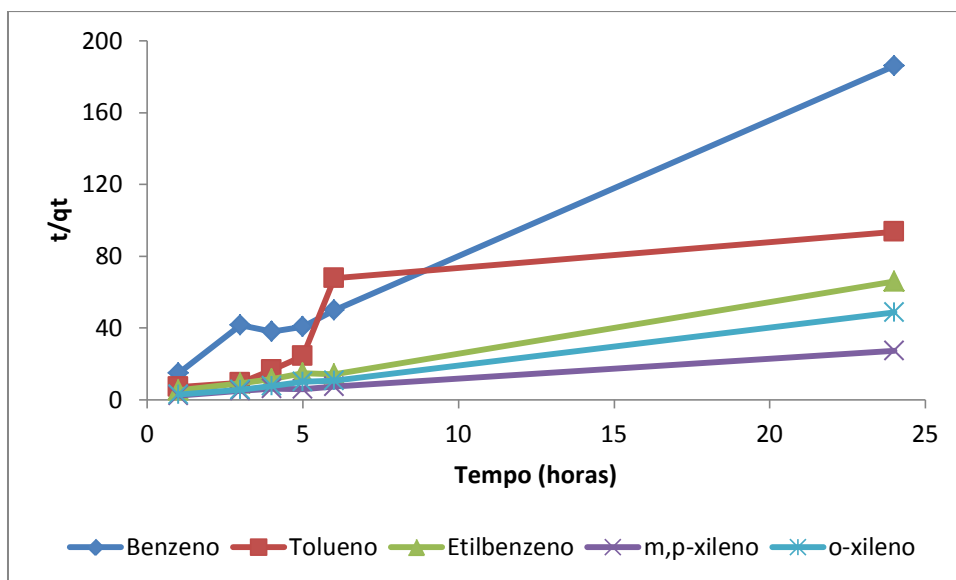
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{equação (3)}$$

$$q_t = k_f \cdot t^{0,5} \quad \text{equação (4)}$$

As constantes  $K_1$  e  $K_2$  mostradas respectivamente na Tabela 1 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das equações lineares das retas obtidas. Os resultados mostraram que os valores da capacidade de adsorção experimental ( $Q_e$ ) apresentaram concordância com os valores da capacidade de adsorção teórica ( $Q_c$ ) para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Entretanto os valores da correlação linear ( $R^2$ ) mostraram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor representou os dados da cinética de adsorção, indicando que o mecanismo predominante na adsorção desses BTEX sobre a zeólita foi interação química (Figura 3 e 4).



**Figura 3 - Pseudo-primeira ordem. Condições:  $C_0$ : 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.**

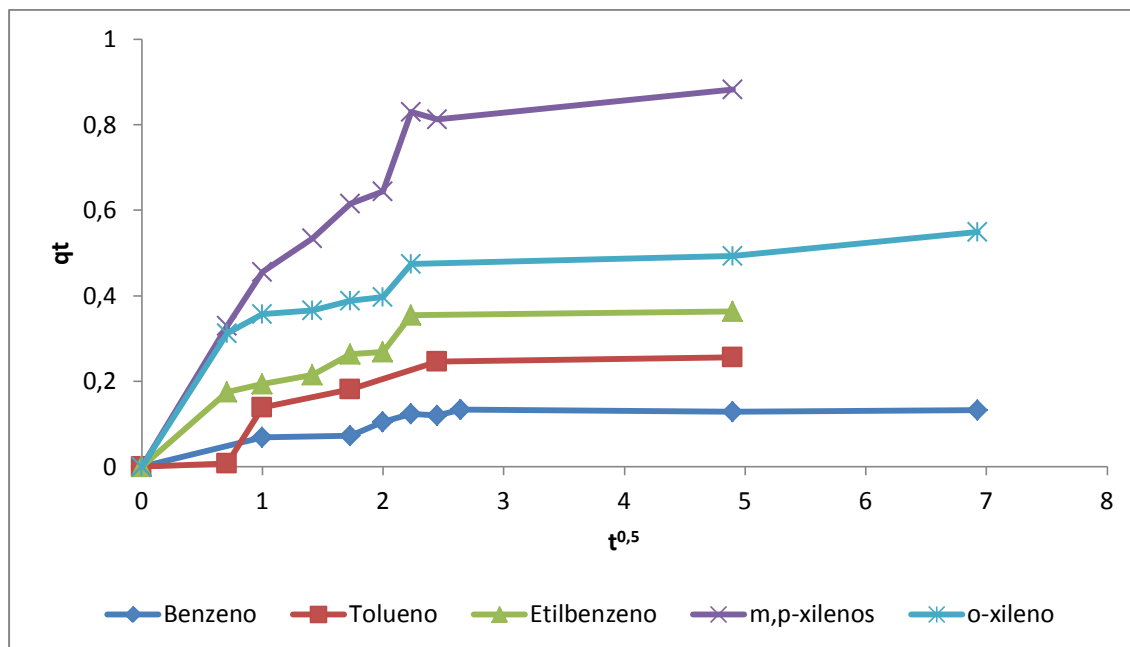


**Figura 4 - Pseudo-segunda ordem. Condições:  $C_0$ : 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C**

Seifi et al, 2010 realizaram o estudo da cinética de adsorção dos BTEX usando Zeólita natural nanoparticulada modificada com surfactante e observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem também representaram melhor os dados experimentais.

De acordo com o modelo de difusão intrapartícula, se a curva obtida é linear e passa pela origem, o mecanismo predominante da adsorção é a difusão. Neste trabalho, o comportamento do gráfico  $qt$  versus  $t^{0,5}$  e o coeficiente de determinação indicou boa correlação linear. No entanto, não foi a única etapa predominante do processo (Figura 5).

No processo de difusão intra-partícula, a primeira etapa é instantânea e a adsorção ocorre na superfície externa do adsorvente. Já na segunda etapa, a adsorção é gradual e a difusão intra-partícula é a etapa limitante. Na terceira etapa ocorre o estágio de equilíbrio, na qual a difusão intra-partícula diminui devido à baixa concentração de adsorvato na solução (WU et al, 2005; SEIFI et al, 2010).



**Figura 5 - Difusão Intrapartícula. Condições:  $C_0$ : 10 mg.L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 ± 2 °C.**

**Tabela 1 - Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção**

			Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem			Intrapartícula	
BTEX	Co (mgL <sup>-1</sup> )	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	Qc (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qc (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
Benzeno	10	0,13	0,16	0,43	0,819	0,14	7,110	0,998	0,042	0,644
Tolueno	10	0,25	0,24	0,46	0,864	0,27	3,820	0,999	0,105	0,724
Etilbenzeno	10	0,36	0,26	0,31	0,849	0,38	1,890	0,997	0,152	0,688
m, p -xileno	10	0,82	0,64	0,34	0,909	0,80	1,460	0,997	0,355	0,719
o-xileno	10	0,55	0,29	0,39	0,776	0,51	2,090	0,998	0,224	0,562

## CONCLUSÕES

Após a modificação superficial da zeólita com surfactante, houve aumento na eficiência, a qual foi acima de 80% para todos os compostos em solução multicomponente. A eficiência na adsorção do BTEX na zeólita modificada dependeu da cobertura do surfactante na superfície da mesma, prevalecendo a zeólita modificada com 100% da CTC (formação de monocamada).

A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio de adsorção multicomponente foi atingido em 6 horas, e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, tendo em vista os valores de R<sup>2</sup> e função do erro.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRITO, F. V.; OLIVEIRA, A. S.; NEVES, H. C.; AZEVEDO, J. A. T.; BHERING, D. L.; REIS, S. M.; MACHADO, M. C. S.; AZEVEDO, G. C.; CARVALHAES, G. K. Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.
2. FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.
3. FINOTTI, A. R., CAICEDO, N. O. L., RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 6, p. 29-46, 2001.
4. FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na vila tupi, porto velho – Rondônia. Química Nova, v. 30, p. 1539-1544, 2007.
5. HAGGERTY, G. M.; BOWMAN, R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. Environmental Science & Technology, v. 28, p. 452-458, 1994.
6. Li, Z.; Roy, S.; Zou, Y.; Bowman, R. S. Long-Term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. **Environmental Science & Technology**. v.32, p.2628-2632, 1998.
7. Loiola, A. R. Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2006.
8. LOURENÇO, E. S. O. Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2006.
9. TAFFAREL, S. R., RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. Minerals Engineering, v.23, p.771-779, 2010.
10. RANCK, J. M.; BOWMAN, R. S.; WEEBER, J. L.; KATZ, L. E.; SULLIVAN, E. J. BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite. Journal of environmental engineering, v. 131(3), p.434-442, 2005.
11. SEIFI, L., TORABIAN, A., KAZEMIAN, H., BIDHENDI, G. N., AZIMI, A. A., FARHADI, F., NAZMARA, S. Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles. Water Air Soil Pollut, published online, 2010.
12. WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R. S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. Journal of colloid and interface science, v.283, p.49-56, 2005.
13. XU, S., BOYD, S. A. Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. Environmental Science & Technology, v. 29, p. 3022-3028, 1995.