



Estudo cinético e de equilíbrio da adsorção de benzeno em argilas organofílicas

Rodrigo de Lima Amaral¹, Josemar Guerra de Andrade Câmara², Deborah D.C. da Silva³, César Augusto Moraes de Abreu⁴, Mauricio Alves da Motta Sobrinho⁵

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
rodrigo.amaral01@hotmail.com.

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química.
josemar_camara@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química.
debyh_daiana@hotmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química.
cesar@ufpe.br

⁵ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química.
mottas@ufpe.br

Resumo

Buscou-se desenvolver um processo de remoção dos compostos orgânicos, particularmente, o benzeno presente em efluentes gerados na indústria petrolífera, empregando argilas Chocolate, sendo a mesma oriunda da região da Boa Vista, município de Campina Grande-PB (Brasil). O material adsorvente foi preparado através de um tratamento com carbonato de sódio seguido de um com sal quaternário de amônio, visando uma troca catiônica efetiva nas suas regiões intercamadas. Foram realizados ensaios adsorptivos de equilíbrio e cinética adsorptiva. Os resultados do processo adsorptivo indicaram que a argila organofílica teve uma eficiência de remoção superior a 80% em relação à concentração inicial de benzeno, sugerindo, portanto, a utilização da mesma como material adsorvente.

Palavras-chave: *argila organofílica, adsorção, benzeno.*

Área Temática: *Tecnologias Ambientais*

Abstract

We sought to develop a process of removal of organic compounds, particularly benzene present in wastewater generated in the oil industry, employing clays Chocolate, which is made from the region of Boa Vista, the city of Campina Grande (Brazil). The adsorbent material was prepared by treatment with sodium carbonate followed with a quaternary ammonium salt, seeking an effective cation exchange in the interlayer regions. Assays were performed adsorption equilibrium and adsorption kinetics. The results of sorption indicated that the organoclay had a removal efficiency greater than 80% compared to the initial concentration of benzene, thus suggesting the use of the same material as adsorbent.

Key words: *organoclay, adsorption, kinetics, benzene.*

Theme Area: *Environmental Technology*



1 Introdução

Além dos efluentes produzidos diretamente dos processos operacionais, as refinarias de petróleo são consumidoras de grandes volumes de água que são empregadas em refrigeração, produção de vapor, água de processo, proteção contra incêndio, entre outras aplicações. Dados fornecidos pela Petrobrás indicam um consumo de água de 3 a 11 m³/barril de óleo refinado.

Os resíduos líquidos gerados por refinarias possuem diferentes composições químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), amônia, sólidos suspensos, cianetos, sulfitos, compostos nitrogenados e metais pesados, tais como ferro, níquel, cromo, cobre, molibdênio, selênio, vanádio e zinco (WAKE, 2004).

Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica, decorrente do seu potencial de adsorção, que, associado à sua disponibilidade abundante, as tornam adsorventes de baixo custo. A argila montmorilonita, do grupo das esmectitas, é em relação ao carvão ativado bem mais acessível, custando cerca de vinte vezes menos (Rodrigues, 2004).

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas. Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for bivalente (como por exemplo, Ca²⁺ ou Mg²⁺) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (como o Al³⁺), apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, denominando-se assim argilas do tipo dioctaédrico. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. (Neumann *et al.*, 2000). A estrutura cristalina para argila 2:1 é ilustrada na Figura 1.

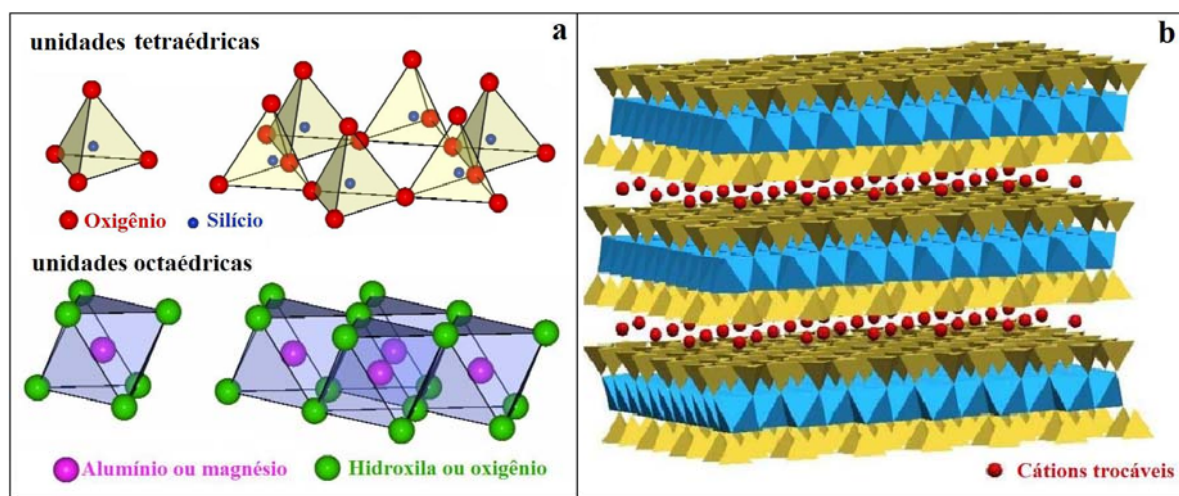


Figura 1 – (a) Unidades da estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica e (b) Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias (CARASTAN, 2007).



O uso crescente de compostos e produtos originados do petróleo tem acarretado em problemas sérios à saúde humana e ao meio ambiente. A argila hidrofilica montmorilonita é um adsorvente ineficaz para compostos orgânicos aromáticos que se movem frequentemente dos locais contaminados. O efeito da adsorção é suprimido pela competição da água em relação aos compostos não polares à superfície do material adsorvente. A adsorção dos compostos orgânicos na argila montmorilonita pode ser realçada pela substituição dos cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original pelos surfactantes catiônicos maiores, tais como: hexadecil-trimetil-amônio, HDTMA; tetrametil-amônio (TMA); tetraetil-amônio (TEA); tetrabutyl-amônio (TBA); e benzil-trimetil-amônio (BTMA). Adsorventes surfactantes retardam a migração de tais poluentes no ambiente sub-superficial tornando-se uma barreira eficaz do transporte dos mesmos nos solos (Yasser *et al.*, 2005).

2. Equilíbrio adsortivo – modelo de Langmuir e Freundlich

A taxa líquida adsortiva r_A ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é representada pela diferença entre a taxa cinética adsortiva e a taxa cinética dessortiva, mostrada através da Equação 01:

$$r_A = \frac{dQ_A}{dt} = k_{AD} C_A^n (1 - \theta_A) - k_D \theta_A \quad (01)$$

Sendo Q_A a concentração de adsorbato na fase sólida (mg.g^{-1}), t a variável temporal (min), k_{AD} a constante cinética adsortiva ($\text{L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), C_A a concentração de adsorbato na fase líquida (mg.L^{-1}), n a ordem adsortiva e k_D a constante cinética dessortiva ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

No equilíbrio, a taxa líquida adsortiva é nula, estando esta condição descrita pela Equação 02:

$$k_{AD} C_A^n (1 - \theta_A) = k_D \theta_A \quad (02)$$

A relação entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção é denominada constante de equilíbrio adsortivo representada por K_A (L.mg^{-1}), podendo-se agora reescrever a Equação 02, conforme a Equação 03:

$$K_A = \frac{k_{AD}}{k_D} = \frac{\theta_A}{C_A^n (1 - \theta_A)} \quad (03)$$

Considerando-se o parâmetro θ_A como a fração dos sítios ocupados por adsorção do componente “A” em relação ao total de sítios ocupados na saturação, pode-se representá-lo da seguinte forma:

$$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} \quad (04)$$

Sendo Q_A^{SAT} um parâmetro constante que representa a concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente por grama de sólido (grama de adsorbato na saturação por grama de sólido), também denominado de capacidade máxima adsortiva.

Reescrevendo-se a Equação 04 em função do parâmetro θ_A , expressa-se uma equação de equilíbrio adsortivo, representada pela Equação 05:



$$\theta_A = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (05)$$

Reescrevendo-se a Equação 05, em função da capacidade máxima adsortiva e da concentração na fase sólida se obtém a Equação 06, que representa a Isoterma de Langmuir-Freundlich:

$$\frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (06)$$

Reorganizando-se a Equação 06, pode-se obter uma equação que, dependendo do valor adotado para n , será perfeitamente ajustada por uma curva linear, conforme mostra a Equação 07:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{K_A Q_A^{SAT}} \left(\frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{Q_A^{SAT}} \quad (07)$$

Os parâmetros K_A e Q_A^{SAT} podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear da reta formada. Os valores de C_A são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de Q_A podem ser determinados através do balanço geral representado pela Equação 08:

$$Q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (08)$$

Sendo C_{A0} (mg.L⁻¹) a concentração inicial do adsorbato, V (L) o volume da solução e m_s (g) a massa do adsorvente.

3. Cinética adsortiva

Para as análises cinéticas utilizou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As equações que expressam estes modelos estão representadas pelas Equações 09 e 10 respectivamente.

$$\ln(Q_{eq} - Q) = \ln Q_{eq} - k_{1ads} t \quad (09)$$

$$\frac{t}{Q} = \left(\frac{1}{k_{2ads} Q_{eq}^2} \right) + \left(\frac{1}{Q_{eq}} \right) t \quad (10)$$

O termo Q_{eq} representa a concentração na fase sólida no equilíbrio, enquanto que o termo Q representa a concentração na fase sólida ao longo do tempo. Para a Equação 09, o termo k_{1ads} representa a constante cinética adsortiva de primeira ordem (min⁻¹), enquanto que para a Equação 10, o termo k_{2ads} representa a constante cinética adsortiva de segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Para a Equação 09, o ajuste linear foi feito entre $\ln(Q_{eq} - Q)$ versus t , enquanto que o ajuste linear para Equação 10 foi realizado entre t/Q versus t .



4. Experimental

Buscou-se, pelo tratamento com sal quaternário de amônio (cloreto de trimetil hexadecil amônio), que a argila esmectítica previamente tratada com sódio, através da troca catiônica pela inserção de carbonato de sódio, em condições otimizadas, desenvolvesse propriedades organofílicas.

O tratamento da argila com carbonato de sódio foi realizado com uma proporção de 50 g de argila Chocolate *in natura* com 500 mL de água deionizada e 10 mL de uma solução 265 g.L⁻¹ deste sal, agitando a dispersão a 800 RPM, durante 3 h, a uma temperatura 45 °C, em um “balão de três bocas” com controle de temperatura e agitação. A dispersão foi filtrada à vácuo e o sólido foi posto em uma estufa com circulação forçada de ar à 100 °C durante 24 h. Em seguida, a argila sódica foi destorroada em almofariz e peneirada (# 0,075 mm).

O tratamento com sal quaternário de amônio realizou-se com a argila Chocolate sódica em concentrações de sal quaternário de amônio igual a 150% da sua capacidade de troca de cátions (CTC), no mesmo sistema anterior, com temperatura ambiente (27 °C) e agitação a 800 RPM, durante 2 h. Realizou-se a filtração à vácuo e o sólido foi posto na estufa com circulação forçada de ar a 60°C durante 72 h. A argila organofílica foi então destorroada e peneirada (# 0,075 mm).

Foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL, 50 mL da solução de Benzeno a 20 mg/L e 0,2 ou 4,0 g da argila, segundo o planejamento experimental. Além destes parâmetros foi também variado o tempo de contato (20 min e 120 minutos e o pH 4 e 8). Foi realizado um estudo de equilíbrio adsorptivo com o objetivo de determinar a equação que represente os resultados experimentais, tomando como base o modelo de Langmuir-Freundlich. O tempo de contato, para garantir o estabelecimento do estado de equilíbrio foi igual a 24 h. A massa de argila organofílica foi igual 0,2 g e o volume da solução de benzeno foi igual a 50 mL. As concentrações iniciais das soluções de benzeno (mg.L⁻¹) foram: 0,5 ; 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 mg.L⁻¹. Para o estudo cinético foi utilizada uma solução com volume de 50 ml e concentração inicial de benzeno de 20 mg L⁻¹, com a massa de adsorvente igual a 0,2 g.

5. Resultados e Discussão

Conforme pode ser observado na Figura 2, as variáveis significativas para o processo de adsorção do Benzeno a altas concentrações foram a massa (M), o tempo (T) e a interação massa-tempo. A superfície de resposta mostra uma capacidade máxima de adsorção com uma menor massa (0,2g) e um maior tempo (120 min), obtendo-se um valor de q de 3,73 mg/g., que correspondeu à uma remoção de 74,6%. Uma maior remoção (86,74%) foi obtida com uma massa maior no mesmo tempo. O pH não influenciou de forma significativa a adsorção nesta faixa de concentração.

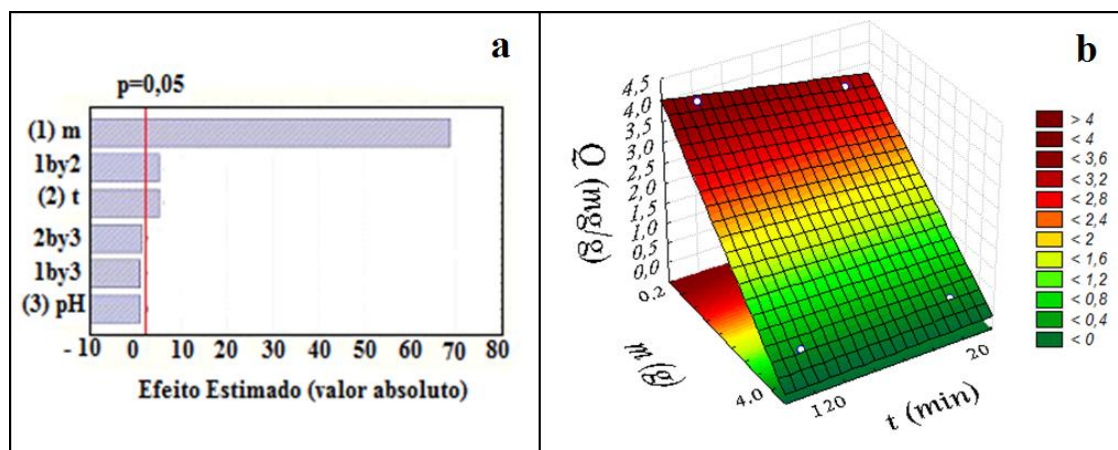


Figura 2 – (a) Diagrama de Pareto e (b) superfície de resposta do planejamento do Benzeno a 20 mg/L.



Apesar do pH não influenciar de forma significativa o processo, as maiores capacidade de adsorção foram obtidas em pH próximos à 7,0.

No equilíbrio, O valor de n que melhor se ajustou ao modelo, tomando como parâmetro o coeficiente de regressão linear (R^2), foi igual a 1. Os valores de n e seus coeficientes de regressão linear são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Valores de n e do coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir-Freundlich

n	0,5	1	2	3
R^2	0,957	0,998	0,901	0,807

A isoterma de equilíbrio e sua curva linearizada, segundo as coordenadas do modelo de Langmuir estão destacadas graficamente na Figura 3.

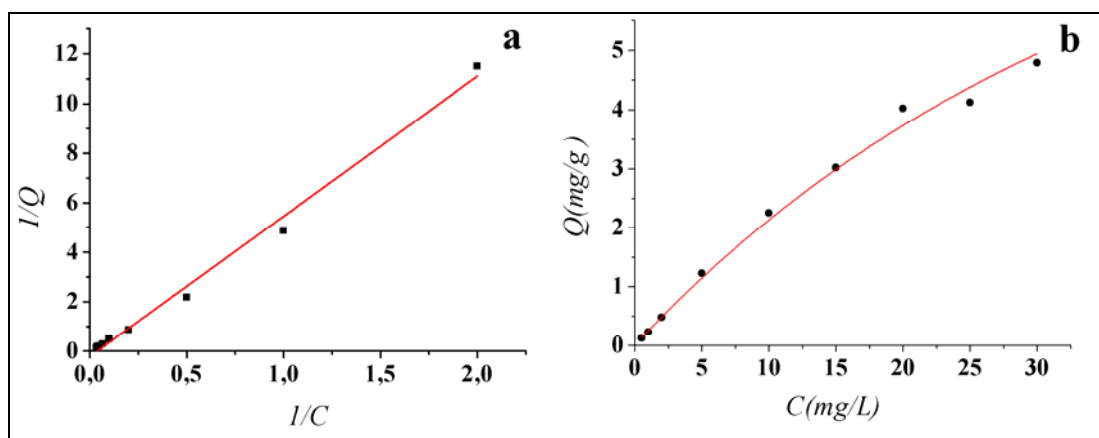


Figura 3. - (a) Curva de equilíbrio linearizada e (b) Curva de equilíbrio

Os resultados da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio adsorptivo (K_A) foram determinados ajustando os dados obtidos experimentalmente à Equação 07, $Q^{-1} = (Q_A^{SAT} K_A)^{-1} C_A^{-1} + (Q_A^{SAT})^{-1}$. Os valores estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio

Coeficiente Linear	Coeficiente Angular	Coeficiente de Regressão Linear (R^2)	Capacidade Máxima Adsorptiva (Q_A^{SAT})($mg.g^{-1}$)	Constante De Equilíbrio (K_A)($L.mg^{-1}$)
0,0691	3,9812	0,9908	14,4718	0,017357

Ao introduzir os valores dos parâmetros empíricos, Q_A^{SAT} e K_A , na Equação (07), a quantidade Q adsorvida de benzeno pode ser expressa em função da concentração inicial de benzeno pela Equação (11):



$$Q_A = \frac{1}{3,9812 \left(\frac{1}{C_A} \right) + 0,0691} \quad (11)$$

Após a realização do estudo cinético, foi possível determinar o tempo de equilíbrio e a constante cinética adsortiva, com base no modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, o qual, para este trabalho, foi o modelo de pseudo-segunda ordem, representado pela Equação 10, $t/Q = 1/k_{2ads}Q_{eq}^2 + (1/Q_{eq})t$. A linearização dos dados experimentais obtidos, segundo a Equação 09 e 10, está descrita na Figura 4.

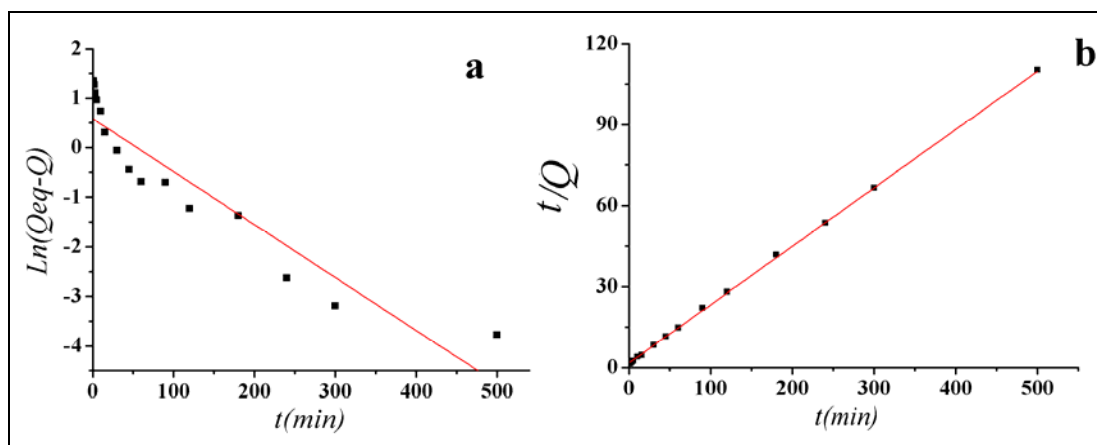


Figura 4 - Adequação do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem aos dados experimentais com um R^2 igual a 0,8681 e (b) de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais com um R^2 igual a 0,9974

De acordo com a Equação 10, o valor da constante cinética para o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser obtido através do coeficiente linear destas retas ($1/k_{2ads}Q_{eq}^2$). A concentração na fase sólida, no equilíbrio, também pode ser determinada através do coeficiente angular ($1/Q_{eq}$). Estes resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores referentes à linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, $T = 29^\circ\text{C}$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,2 \text{ g}$ e $\text{pH } 7,0$

Coef. Linear	Coef. Angular	Coeficiente de Regressão Linear	Concentração de Equilíbrio (Q_{eq}) (mg.g^{-1})	Constante Cinética (K_{2ads}) ($\text{g.mg}^{-1}\text{min.}^{-1}$)
1,7835	0,2160	0,9974	4,630	0,0256

A curva obtida (experimental e teórica) para cinética adsortiva na fase sólida esta representada na Figuras 5.

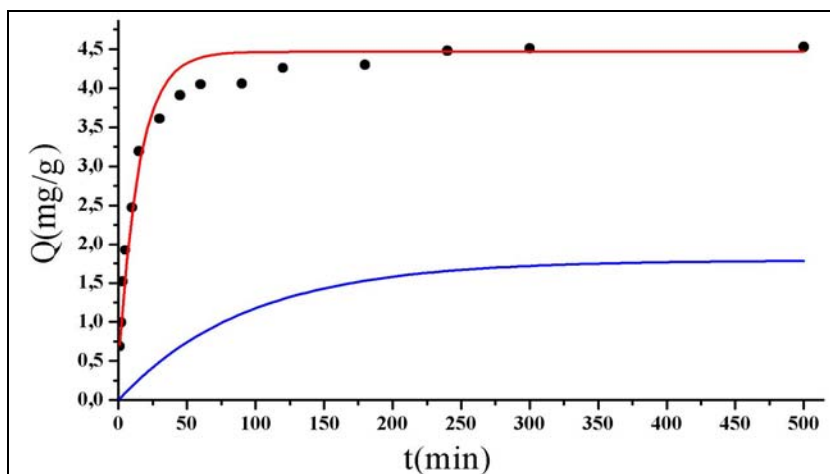


Figura 5 - Cinética adsortiva na fase sólida, valores experimentais (•), curva do modelo pseudo segunda ordem (—) e curva do modelo pseudo primeira ordem (—) para uma $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$,

Ao introduzir os valores dos parâmetros empíricos, Q_{eq} e K_A , na equação (10), a quantidade Q adsorvida de benzeno pode ser expressa em função do tempo (12):

$$Q = \frac{t}{1,784 + 0,216 * t} \quad (12)$$

6. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a argila Chocolate organofílica é um material adsorvente com potencial elevado para remoção do benzeno, com eficiência superior a 80%. Percebe-se também que o modelo de Langmuir ajustou-se aos dados experimentais para o equilíbrio adsorptivo e que após a realização do estudo cinético, foi possível determinar o tempo de equilíbrio e a constante cinética adsorptiva, com base no modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, o qual, para este trabalho, foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

7. Referências

- CARASTAN, D.J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos, p. 117. Tese de Doutorado, USP, Escola Politécnica, São Paulo, 2007.
- NEUMANN, MIGUEL G., GESSNER FERGUS, CIONE, ANA P.P., SARTORI, ROGÉRIO A., SCHMITT CAVALHEIRO, CARLA C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.
- RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v. 50, p.190-196, 2004.
- WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 62, p. 131-140, 2004.
- YASSER EL NAHHAL; JAMAL SAFI. Adsorption of benzene and naphthalene to modified montmorillonite. *Journal of food, agriculture & environment*, v. 3, p. 295-298, 2005.