ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DA ZEÓLITA Y PARA REMOÇÃO DE BTEX EM MATRIZ AQUOSA

Carla Bastos Vidal [1]; Giselle Santiago Cabral Raulino [2]& Ronaldo Ferreira do Nascimento [3]

Resumo – Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) constituem preocupação particular pela sua toxicidade. Tecnologias vêm sendo utilizadas na tentativa de tratamento e remediação de áreas contaminadas por BTEX. 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 aquosas. 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. Os resultados mostraram que dentre as zeólitas modificadas, a ZMS-100 se mostrou mais eficiente na remoção dos BTEX. O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multicomponente foi atingido em 6 horas e segue cinética de pseudo-segunda ordem. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para avaliar os mecanismos de adsorção. O modelo de Temkin foi adequado para todos os BTEX em sistema multicomponente. Foi realizado estudo de ciclos de regeneração do material em batelada e os resultados mostraram que o adsorvente só pode ser utilizado em quatro ciclos de adsorção, exceto o benzeno.

Abstract – BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) are organic compounds of particular concern due to their toxicity. Technologies have been used for treatment and remediation of contaminated areas. The potential application of synthetic zeolites in the environmental field has been reported worldwide. In this work, surface modification of synthetic zeolite Y by Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA-Br) was studied, as well as its application for removal of BTEX from aqueous solution. The zeolite cation exchange capacity (CEC) was evaluated and three modifications of the zeolite with surfactant HDTMA-Br were carried out, with results corresponding to 50%, 100%, and 200% of CEC. The results of BTEX adsorption experiments onto both synthetic and modified zeolites showed that the ZMS-100 was the most efficient modified zeolite for BTEX removal. Kinetics study indicated that multicomponent adsorption equilibrium was reached in 6 hours and followed pseudo-second order kinetics. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin models were used to evaluate the adsorption capacity of BTEX by ZMS-100. Temkin model was found to be suitable all BTEX in a multicomponent system. Regeneration cycles of the zeolite were also performed and the results showed that the adsorbent can be used for four adsorption cycles for the removal, except to benzene.

Palavras-Chave – BTEX, Adsorção, Zeólita Modificada com Surfactante.

[1]Mestre em Saneamento Ambiental - UFC. Av. Mister Hull, s/n, 60455-760 Fortaleza. Email: carlab.vidal@gmail.com
[2] Doutoranda em Saneamento Ambiental - UFC. Av. Mister Hull, s/n, 60455-760 Fortaleza. Email: gisellescr@yahoo.com
[3] Professor Associado da UFC. Av. Mister Hull, s/n, 60455-760 Fortaleza. Email: ronaldo@ufc.br.

INTRODUÇÃO

Devido ao constante aumento na escala de produção, transporte e utilização mundial, tanto como fonte de energia como na fabricação de plásticos, 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. 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)].

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 AlO_4 e SiO_4. A substituição parcial do Si^{4+} pelo Al^{3+} resulta em um excesso de carga negativa, que é compensada por cátions trocáveis (Na^+, K^+, Ca^{2+} ou Mg^{2+}) [Taffarel e 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 e 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 e Bowman (1994), Li e Boman (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.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e soluções

No preparo das zeólitas funcionalizadas foi utilizado o surfactante brometo de Hexadeciltrimetilamônio (Sigma-Aldrich), zeólita NaY fornecida pela Policlay 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.

Caracterização do Material

A caracterização do material adsorvente foi realizada através de análises listadas abaixo, assim como os respectivos equipamentos utilizados nas mesmas:

- A análise de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (modelo ZMS Mini II, Rigaku).
- Difração de raios-X (método do pó) - Difratômetro de pó de raios-X para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku (Japão) constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2kW.
- Infravermelho - Espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, na região 4000 a 400 cm-1, utilizando-se pastilhas de KBr com concentração de 2% da amostra (previamente seca em pistola à vácuo).
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - SERIES, modelo Philips XL30, com uma tensão de 20 KV e aumentos de 100 e 1000 vezes.
- Isotermas de adsorção-dessorção de N2 - A distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH [Zhang *et al* (2008)], descrito por Barrett, Joyner e Halenda (1951) e área superficial específica determinada pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller [Brunauer

et al (1938)] - Temperatura de 77K (-196 ºC) - Analisador por adsorção gasosa do modelo *Surface area and porosity analyzer* (Micromeritis ASAP 2020).

- Termogravimetria - A curva termogravimétrica foi obtida aquecendo a amostra em porta-amostra de platina, na faixa de temperatura de 0-1000 ºC, em atmosfera de ar realizada com auxílio de uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu, utilizando massa de aproximadamente 10 mg da amostra.
- O potencial zeta - Nano Zetasizer da malvern modelo ZEN 3500.

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, depois foi centrifugado, e o sobrenadante foi armazenado para análises posteriores. Este procedimento foi repetido cinco 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% (equação 1) e subseqüente titulação com solução de ácido clorídrico 0,01N com e verde de bromocresol como indicador (equação 2).

$$H_3BO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2BO_3 \quad (1)$$

$$NH_4H_2BO_3 + HCl \rightarrow H_2BO_3 + NH_4Cl \quad (2)$$

Os valores de 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 3 para o calculo da CTC.

$$CTC = \frac{V_{HCl} \; x \; M_{HCl}}{M} \quad (3)$$

Onde: MHCl é a molaridade do ácido clorídrico (mmol/L); VHCl é o volume de ácido clorídrico titulado (L); M é a massa de zeólita (g).

Determinação do BTEX por cromatografia gasosa acoplada por espectrômetro de massas.

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 μL, 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 μm . A rampa de aquecimento foi programada de 40 ºC (mantida por 1 minuto) para 70 ºC a 5 ºC/min até 200 ºC a 20 ºC/min.

Adsorção em batelada

Efeito da cobertura do surfactante

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 50 mL de 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. Após filtração, o excesso do surfactante foi eliminado por centrifugação e lavagens com água deionizada.

Os experimentos de adsorção dos BTEX foram submetidos as três zeólitas modificadas com surfactantes (ZMS-50; ZMS-100 e ZMS-200) e o controle (zeólita sem adição de surfactante) e foram realizados em duplicata em frascos de vidro (50 mL), em mesa agitadora (Marconi, Brasil) operando a 300 rpm e temperatura de 28 ± 1 ºC durante 24 horas. Em cada frasco foi adicionado 300 mg do adsorvente e 10 mL de solução mista dos seis analitos, em concentração de 10 $mg.L^{-1}$. Alíquotas de 1 μL do sobrenadante foram coletadas e imediatamente analisadas por GC-MS.

Cinética de adsorção

Frascos fechados de 50 mL contendo 300 mg do adsorvente modificado foi colocado em contato com 10 mL da solução multi (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) na concentração de 10 $mg.L^{-1}$, em pH natural sob agitação de 300 rpm. Durante a agitação, 1 μL do sobrenadante foi coletado nos intervalos de tempo de 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1140 e 2880 min. Logo depois de coletadas, as amostras foram imediatamente analisadas em CG-MS. Os experimentos foram realizados em duplicata. Os dados experimentais obtidos neste ensaio cinético foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem (equação 4), pseudo-segunda ordem (equação5) e difusão intrapartícula (equação 6).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2{,}303}\right)t \qquad (4)$$

Sendo: q_e a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg BTEX/ g adsorvente), q_t aquantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg BTEX/ g adsorvente).e K_1 a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (1/min).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 . {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Sendo q_e e q_t têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem e K_2 a constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)

$$q_t = K_f . t^{0,5} \quad (6)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida quando o gráfico de q_t *versus* $t^{0,5}$ é linear e passa pela origem. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção [Mackay (1996)]. A equação 06 considera um transporte difusivo, onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (K_f) em g/mg $mim^{0,5}$.

Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionadas a concentração do soluto na fase sólida Q (mg.g-1) em função da concentração do soluto na fase líquida Ce (mg.L-1) foram descritas utilizando os modelos de Langmuir (equação 7), Freundlich (equação 8), Temkin (equação 9) e Redlich-Peterson (equação 10).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido inicialmente por Langmuir para representar o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido [Langmuir (1916)]. Este modelo assume que existe um número definido de sítios, e estes por sua vez têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} C_e + \frac{1}{q_{máx} K_L} \quad (7)$$

Onde *qe* quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{max} capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração no equilíbrio (mg/L) e K_L constante de equilíbrio (L/mg). A representação gráfica de C_e/q_e versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{max}$ e a intersecção com o eixo C_e/q_e é igual a $(1/ q_{max}K_L)$.

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros modelos a equacionar a relação entre a quantidade do material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada [Ruthven (1984), Mackay (1996), Cooney (1999)]. Pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$q_e = K_f {C_e}^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido (mg/g); C_e a concentração de equilíbrio em solução (mg/L); 1/n a Constante de Freundlich; K_f a constante de adsorção de Freundlich (L/mg).

Temkin e Pyzhev consideraram efeitos de algumas interações indiretas adsorvato/adsorvato nas isotermas de adsorção, sugerindo que por causa destas interações o calor de adsorção de todas as moléculas decai linearmente com a cobertura.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (9)$$

Onde: A é a constante de Temkin ($g.L^{-1}$); b a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção ($kJ.mol^{-1}$); R a constante dos gases (0,0083 $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$); T a temperatura absoluta (K). Os dados podem ser analisados plotando-se q_e versus $\ln C_e$ para determinar as constantes A e b.

A equação de Redlich-Peterson é uma equação empírica de três parâmetros que pode ser utilizada para representar equilíbrio de adsorção em uma larga faixa de concentração. A equação de Redlich-Peterson pode ser representada por:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{\beta}} \quad (10)$$

Onde K_{RP}, β são os parâmetros de Redlich-Peterson. Quando β=1 a equação se reduz a Langmuir, e quando β=0 se reduz a lei de Henry [Redlich e Peterson (1959)]. Esta equação se reduz a uma forma de Freundlich para altas concentrações.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 300 mg de adsorvente em frascos de vidro de 50 ml contendo de 10 mL da solução multicomponente (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e monocomponente na concentração de 10 $mg.L^{-1}$, em pH natural sob agitação de 300 rpm numa faixa de concentração de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 30 e 60 $mg.L^{-1}$. Os frascos foram mantidos sob agitação durante 11 horas até atingirem o equilíbrio sob temperatura ambiente (28 + 2 ºC) e em seguida analisadas. Os testes foram realizados em duplicatas.

Regeneração do adsorvente

Foi realizado estudo de regeneração do material a fim de verificar a eficiência do mesmo ao passar por ciclos de adsorção. A ZMS-100 pré-concentrada com BTEX foi levada a estufa e mantida sob temperatura de 100 ºC durante 6 horas, a fim de volatilizar os BTEX. Essa temperatura foi escolhida com base nos dados da análise termogravimétrica, a qual mostrou que a partir dessa temperatura o material já sofre degradação. Foram estudados 5 ciclos de adsorção em batelada e para cada ciclo, foram utilizados 10 mL de solução aquosa dos BTEX (multicomponente) em concentração de 10 mg.L-1, utilizando 300 mg do material, em mesa agitadora durante 24 horas a 300 rpm. Por meio da determinação das concentrações dos compostos no final do tempo, determinou-se a percentagem de remoção para cada ciclo. Os testes foram realizados em duplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do material

Fluorescência de Raio X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada com o propósito de identificar e determinar os elementos presentes na zeólita e na ZMS-100. As relações de Si/Al, obtidas a partir dos dados de percentagem em massa (tabela 1) da zeólita e ZMS-100, foram 2,04 e 2,20, respectivamente. Essa faixa de valor é típica de zeólitas do tipo Y, as quais possuem relação Si/Al acima de 2 [Chandrasekhar e Pramada (2004)]. Houve também, como esperado, aumento na perda de sódio na ZMS-100 em relação à zeólita, devido à troca catiônica do sódio pelo surfactante.

Tabela 1 - Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados da zeólita.

Elementos	Zeólita	ZMS-100
Si	55,37	59,83
Al	27,09	27,14
Na	14,20	9,01
K	2,94	3,37
Fe	0,12	0,33
Cl	0,28	0,32

Difração de Raio X

A Figura 1 apresenta o espectro de absorção de raios-X dos materiais estudados, onde podem ser verificadas as fases cristalográficas e observam-se picos bem definidos e finos indicando que as zeólitas obtidas caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza [Rigo *et al* (2009)].

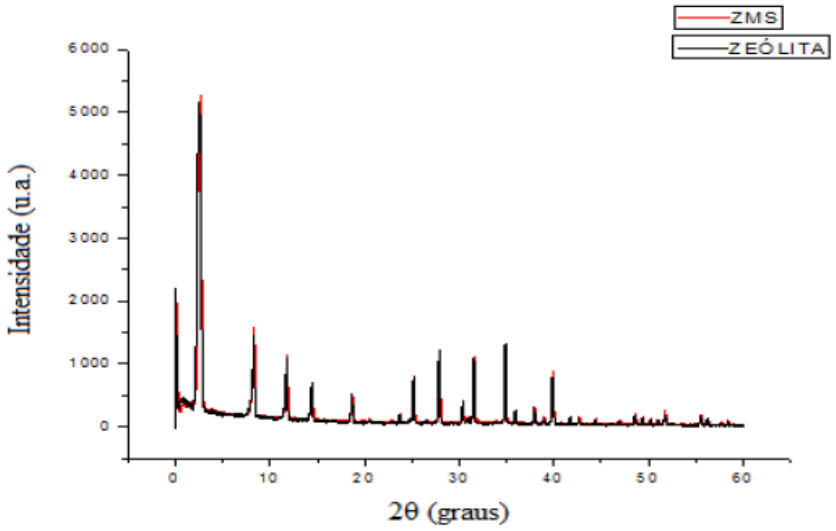

Figura 1 - Difratograma de raios-x da zeólita e ZMS-100.

Espectrofotometria no Infravermelho

Com objetivo de identificar os grupos funcionais constituintes da zeólita antes e após a modificação com surfactante obtiveram-se os espectros de absorção dos materiais na região do infravermelho. O adsorvente é um aluminossilicato, constituído de silício e alumimínio na proporção de 2,04 (Figura 2). Verificam-se vários grupos funcionais característicos entre as regiões de 500-4000 cm-1. Para zeólita sintética, a maior banda de aluminossilicato aparece na faixa de 500-1300 cm-1. Essas bandas estão associadas com Si-O-Si e Si-O-Al. Como estas vibrações estão dentro da estrutura cristalina, o surfactante adsorvido não altera as bandas de ligações Si-O e Al-O [Taffarel e Rubio (2010)].

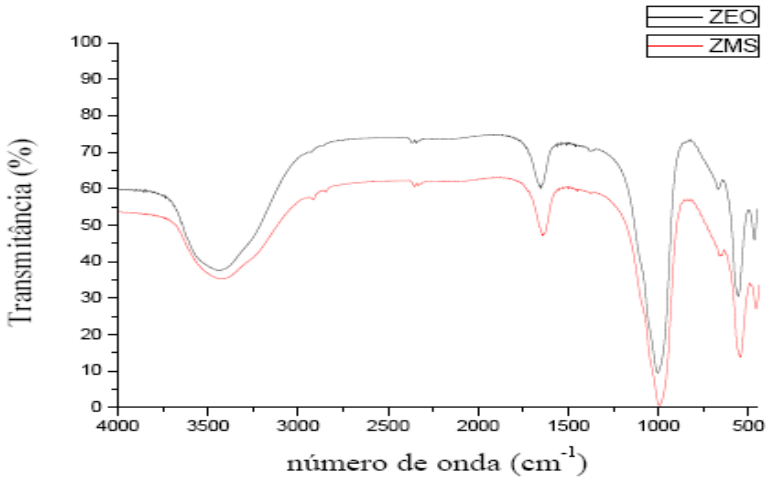

Figura 2: Espectros no infravermelho da zeólita e da ZMS-100.

MEV

A morfologia e a superfície das partículas da zeólita natural e ZMS foram avaliadas usando MEV. A Figura 3 mostra as micrografias da zeólita sintética bruta (A) e da ZMS modificada com 100% da CTC (B). Uma análise macroscópica revela alguns detalhes da morfologia da superfície e agregação das partículas. A imagem mostra também, que tanto o material zeolítico sintético quanto a ZMS-100 ocorrem predominantemente na forma de cristais.

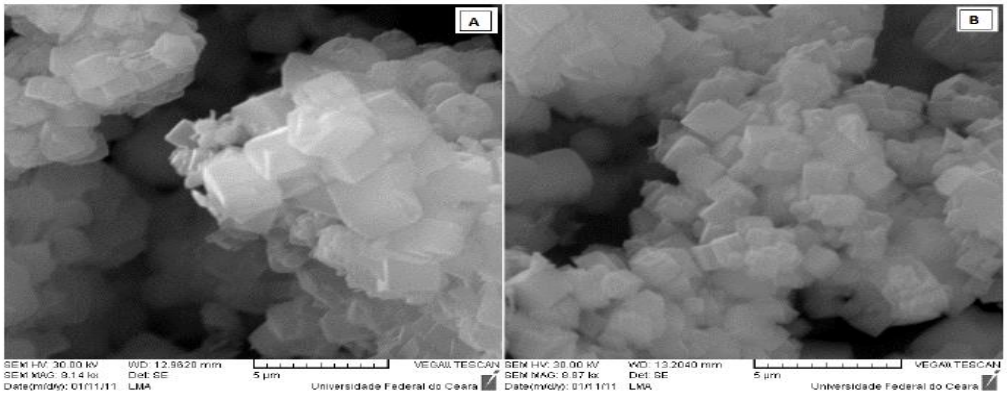

Figura 3 - Micrografias da zeólita sintética bruta (A) e da ZMS modificada com 100% da CTC (B).

Isotermas de adsorção-dessorção de N2

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 tanto para zeólita sintética (Figura 4A) quanto para ZMS-100 seguem isoterma BET tipo I (Figura 4B), indicando que o material é uniformemente microporoso com diâmetro de 7,4 Å, para as duas amostras, calculado pelo método BJH e área superficial BET de 650,3 m2/g e 652,3 m2/g para zeólita sintética e ZMS-100, respectivamente.

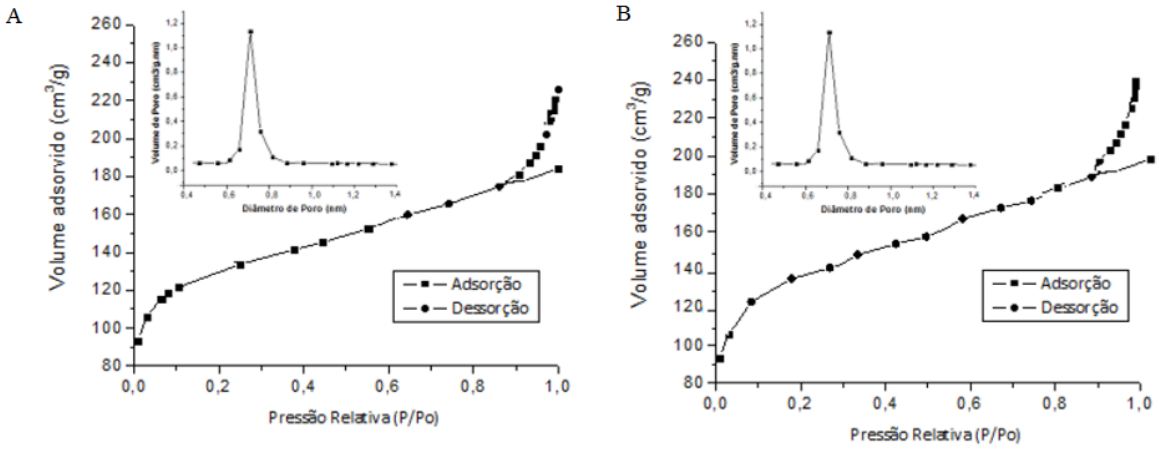

Figura 4 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita (A) e ZMS-100 (B).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir da análise termogravimétrica é possível notar modificações estruturais na ZMS-100 principalmente a partir da temperatura de 100 ºC, sendo que antes desta temperatura a perda de massa foi em torno de 6,7 % a qual foi atribuída a presença da água na estrutura da zeólita (Figura 5). Com base nos dados foi utilizada temperatura de 100 ºC para teste de recuperação do material, o qual foi dito anteriormente.

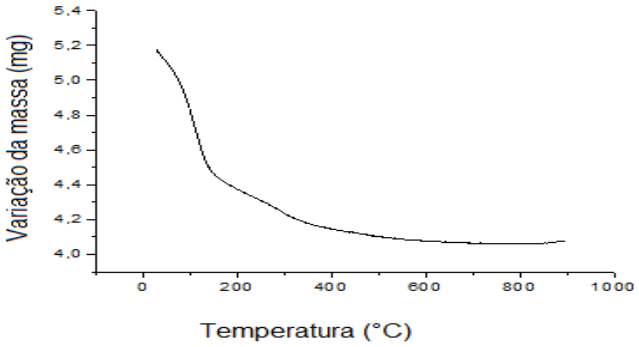

Figura 5 - Curva de TGA para ZMS-100.

Potencial Zeta

Os resultados do potencial zeta da zeólita (0% da CTC) e das ZMS (50, 100 e 200% da CTC) são apresentados na Figura 7. A zeólita apresenta carga negativa em sua superfície. A modificação superficial da zeólita com surfactante em diferentes concentrações resultou na mudança do potencial zeta das partículas de negativo para positivo o que reflete a transição entre monocamada e dupla camada sobre a ZMS [Li e Bowman (2001)].

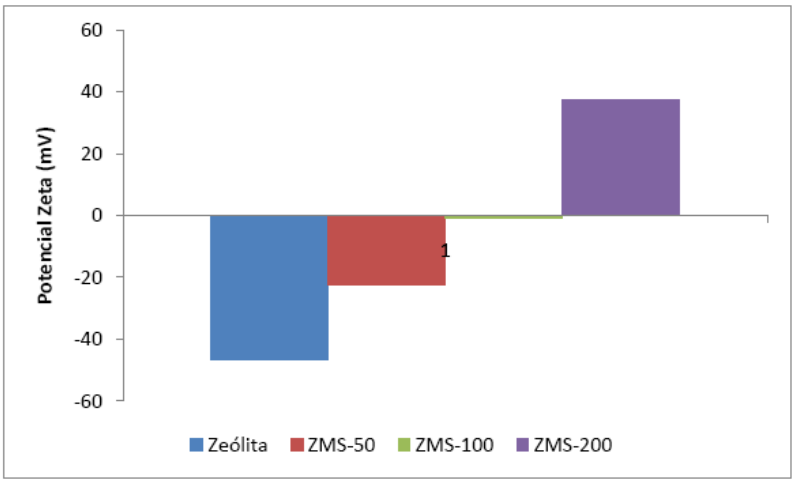

Figura 6 - Potencial zeta da zeólita e ZMS.

As zeólitas modificadas com surfactante com concentrações abaixo da CTC apresentam carga negativa, provavelmente devido à formação de uma sub-monocamada em relação ao numero de sítios ativos trocáveis na superfície externa da zeólita. A superfície da zeólita diminui, progressivamente, sua carga negativa com o aumento da carga de surfactante, tornando-se mais hidrofóbica à medida que se aproxima do ponto isoelétrico (Potencial zeta = 0). Na modificação com 100% da CTC os cátions da superfície da zeólita foram substituídos pelas moléculas catiônicas do surfactante, deixando-a sem carga e mais hidrofóbica. O ponto isoelétrico no qual a concentração

de surfactante adsorvida corresponde a CTC da zeólita (2,9 mmol g-1), que corresponde a uma completa formação da monocamada superficial de surfactante e é um bom indicador para uma superfície exibindo uma hidrofobicidade máxima [Li & Bowman (2001)]. Para valores acima do ponto isoelétrico, uma segunda camada ou uma incompleta segunda camada de moléculas de surfactante inverte a carga superficial e a superfície torna-se novamente hidrofílica [Haggerty e Bowman (1994); Li e Bowman (2001)].

Antes da análise do potencial zeta, foi verificado o pH das soluções contendo as amostras e verificou-se os valores de 7,25; 7,52; 7,68; 8,05 para zeólita, ZMS-50, ZMS-100 e ZMS-200, respectivamente. Esses valores são atribuídos aos sítios básicos das zeólitas associados aos ânions oxigênio pertencentes à rede, logo por serem intrísecos (ou estruturais), o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. A força desses sítios depende, dentre outros fatores, da acidez do cátion neutralizando a carga do oxigênio [Martins e Cardoso (2006)].

Barthomeuf realizou medidas de comparação de acidez e basicidade, verificando que zeólitas do tipo faujasita (FAU) apresentam sítios ácido-básicos conjugados, sendo que a força de um aumenta com a diminuição de força do outro [Martins e Cardoso (2006), Sivaguru *et al* (2003)]. Portanto quanto menor a acidez do cátion, maior a basicidade do ânion oxigênio. A acidez do cátion, por sua vez diminui quando seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menor eletronegatividade). Para metais alcalinos presentes na zeólita, a basicidade do oxigênio da rede aumenta na seguinte ordem Li> Na> K> Rb> Cs [Martins e Cardoso (2006)].

Su et al, 2010 realizaram estudo da variação do pH durante a adsorção dos BTEX em nanotubos de carbono oxidados com NaOCl e observaram que não houve alteração sifgnificativa na capacidade de adsorção em relação ao pH.

Neste trabalho, a zeólita apresentou-se inicialmente na forma sódica, tendo os valores de pH revelado que os materiais encontravam-se próximos a neutralidade tendendo à basicidade tanto para a zeólita-Na como para as zeólitas já modificadas com o surfactante.

Efeito da cobertura do surfactante na zeólita

As zeólitas possuem cargas negativas em suas superfícies, tornado-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* (1999)].

O surfactante catiônico Brometo de hexadeciltrimetilamônio, um dos grupos dos compotos quarternário de amônio, é comumente utilizado para modificações de superfícies. As trocas acontecem entre o surfactante e os cátions trocáveis da zeólita, no caso Na^+. Como as moléculas do

surfactante são grandes demais para penetrar nos poros da zeólita, logo é provável que o processo de adsorção entre a zeólita e o surfactante seja quimissorção [Li *et al* (1999)].

No presente estudo a capacidade de troca catiônica da zeólita estudada foi calculada pela equação 3, onde se obteve o valor 2,9 mmol.g-1 de CTC. A partir deste dado foram realizados testes de adsorção com a zeólita modificada com surfactante nas concentrações de 50%, 100% e 200% da CTC a fim de estudar o efeito da concentração do surfactante na remoção de BTEX.

Dentre as três zeólitas funcionalizadas, a ZMS-100 se mostrou mais eficiente na remoção dos BTEX (Figura 7). 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 para 80% m, p – xileno. Os compostos p-xileno e m-xileno não se separam, apresentando-se coeluídos [Ranck *et al* (2005)].

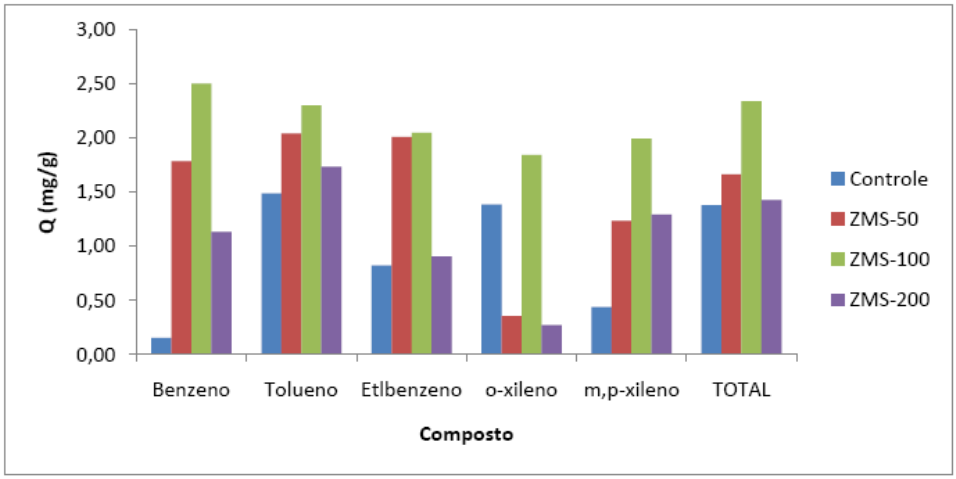

Figura 7 - Eficiência de remoção dos BTEX nas três zeólitas funcionalizadas. Condições: C_0: 10 mg.L-1, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 + 2 ºC.

Analisando os compostos na mistura, podemos perceber que a ordem decrescente de eficiência de remoção de BTEX nos materiais testado foi ZMS-100> ZMS-50> ZMS-200> controle. Podemos concluir que a concentração de 50% da CTC adicionada a zeólita não foi suficiente para neutralizar toda a superfície da zeólita, logo a mesma tinha grupos hidrofílicos predominantes em sua estrutura. Já para 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 com 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 na zeólita.

Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado para verificar o tempo necessário até o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. A partir dos resultados obtidos no ensaio cinético para adsorção dos BTEX em solução pelo ZMS-100 foi verificado que o tempo de equilíbrio foi de 6 horas para todos os BTEX (figura 8). 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.

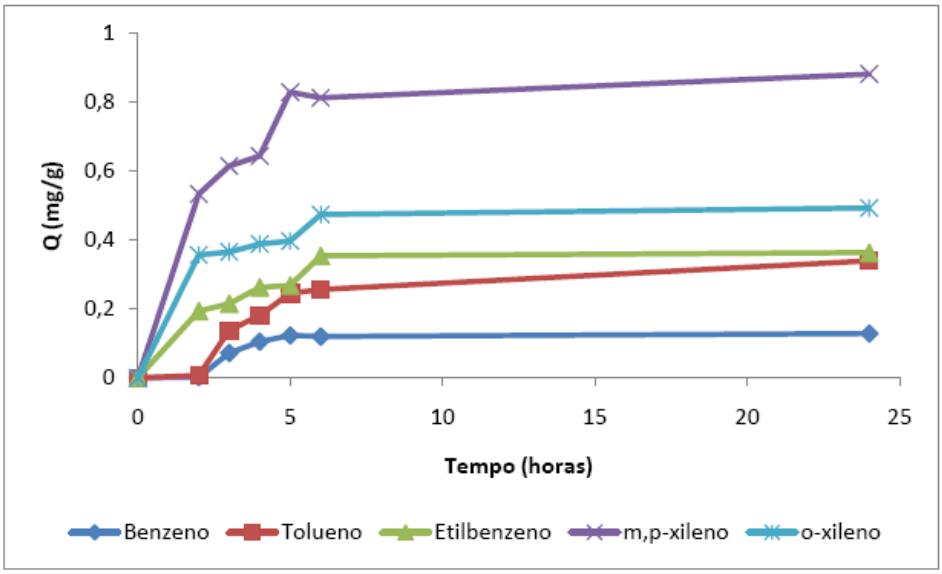

Figura 8 - Cinética de adsorção multicomponente dos BTEX. Condições: C0: 10 mg.L^{-1}, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 + 2 ºC.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticula foram testados com objetivo de determinar o comportamento cinético do processo, bem como o mecanismo que controla a adsorção.

As constantes K_1 e K_2 mostradas respectivamente na Tabela 2 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 (Qe) apresentaram concordância com os valores da capacidade de adsorção teórica (Qc) calculados para o modelo pseudo-segunda ordem. Fato corroborado pelos valores de R^2 e função do erro, que justificam a representação dos dados pelo modelo de segunda ordem, indicando assim que as interações químicas estão presentes nos mecanismos de adsorção dos BTEX na zeólita (figura 9).

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 representa melhor os dados experimentais.

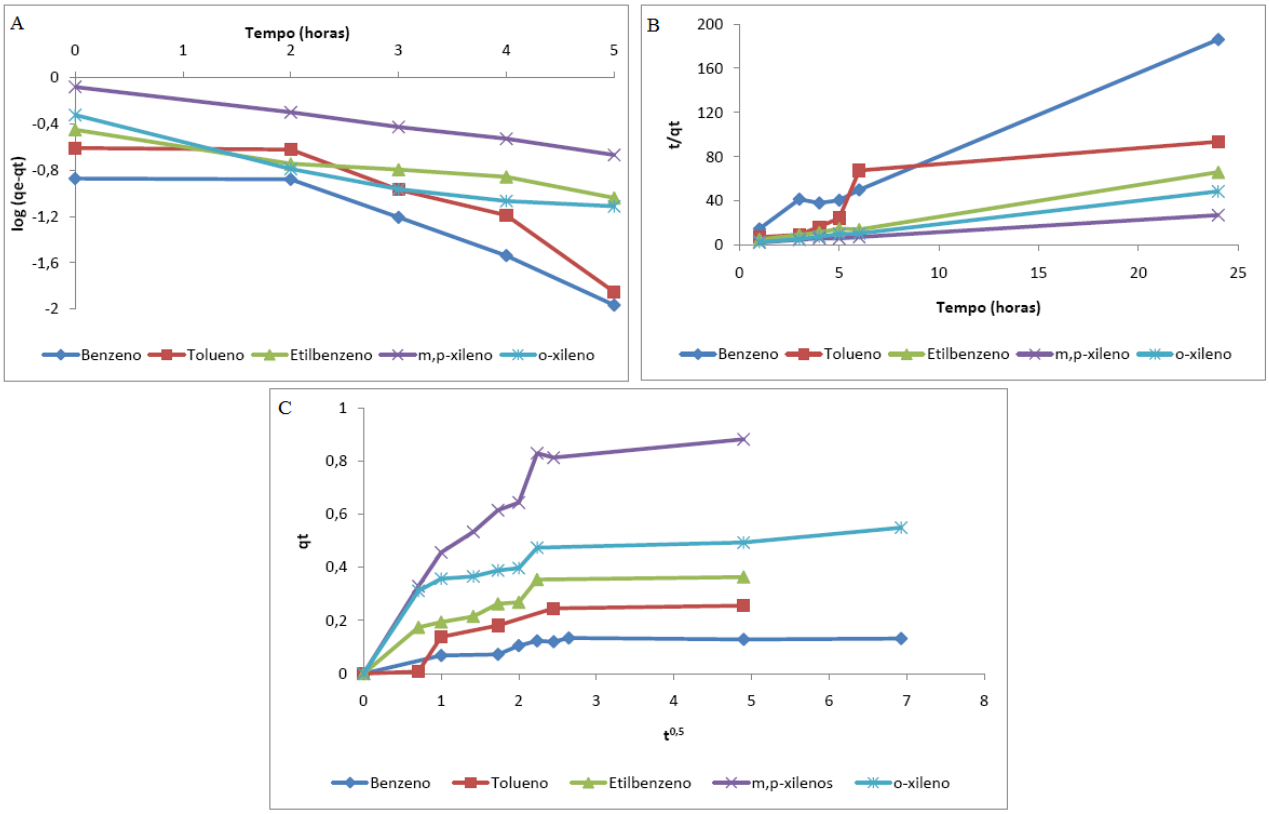

Figura 9 - Pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C). Condições: C0: 10 mg.L-1, massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 10 mL, Temperatura: 28 + 2 ºC.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção.

			Pseudo-primeira-ordem				Pseudo-segunda-ordem				Intrapartícula		
BTEX	Co (mg/L)	Qe (mg/g)	Qc (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	ERRSQ	Qc (mg/g)	K_2 (min^{-1})	R^2	ERRSQ	K_f	R^2	ERRSQ
Benzeno	10	0,134	0,160	0,432	0,819	0,346	0,141	7,114	0,998	0,301	0,042	0,644	0,021
Tolueno	10	0,256	0,240	0,463	0,864	0,201	0,270	3,825	0,999	0,193	0,105	0,724	0,037
Etilbenzeno	10	0,354	0,262	0,311	0,849	0,347	0,382	1,891	0,997	0,254	0,152	0,688	0,105
m,p- xileno	10	0,830	0,640	0,340	0,909	0,479	0,810	1,460	0,997	0,406	0,355	0,719	0,002
o-xileno	10	0,474	0,291	0,388	0,776	0,279	0,510	2,092	0,998	0,145	0,224	0,562	0,167

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, o qual é o mecanismo limitante. 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. No processo de difusão intra-partícula, a primeira etapa é instantânea e a adsorção ocorre na superfície externa do adorvente. 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)].

Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos compostos orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m-xileno e p-xileno) na zeólita modificada com surfactante em 100% da CTC da zeólita foram obtidas construindo-se as curvas de concentração do composto na fase sólida (Q) em função da concentração do composto na fase líquida (Ce) à temperatura ambiente. Os dados experimentais foram aplicados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redilich-Peterson, em isotema monocomponente, para melhor avaliação teórica dos mecanismos de adsorção. Os parâmetros determinados de cada modelo encontram-se na tabela 3.

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela que a isoterma de Temkin descreve adequadamente o mecanismo de adsorção em sistema monocomponente para todos os compostos estudados, como pode ser observado pelos valores do coeficiente de determinação R^2 e função do erro apresentados. A capacidade de adsorção Qmáx dos compostos estudados seguiu a seguinte ordem: m, p-xilenos> o-xileno> etilbenzeno > tolueno> benzeno.

Daifullah e Girbs, (2003) estudaram adsorção de BTEX em carvão ativado e obtiveram resultados similares quanto a ordem de adsorção dos compostos e associaram ao aumento da solubilidade e decréscimo do peso molecular dos mesmos.

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos. Segundo a literatura os dados experimentais usualmente para baixos valores de Ce ajustam-se melhor a isoterma de Langmuir [Vidal *et al* (2011)]. Porém, para este trabalho, o modelo não representou bem os dados em nenhuma faixa de concentração, exceto para etilbenzeno, o qual mostrou bem ajustado ao modelo para concentrações baixas.

O modelo de Freundlich considera que os sítios de adsorção têm diferentes afinidades pelo adsorvato, ou seja, a adsorção é feita numa superfície heterogênea, os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiro. Para valores de "1/n" entre 0,1 e 1 o fenômeno de adsorção é favorável [Febrianto *et al* (2009), Han *et al* (2009)]. Para este trabalho, os valores não se encontraram nessa

faixa, exceto para etilbenzeno, sugerindo que a adsorção do etilbenzeno na zeólita modificada com surfactante é favorável (Tabela 4).

Redlich-Peterson é um modelo empírico com três parâmetros, sendo possível representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração. O modelo incorpora características das isotermas de Langmuir e Freundlich. Quando a constante b é igual a 1 e quando b igual a 0 a equação torna-se igual a lei de Henry [Redlich e Peterson (1959)]. No presente trabalho, os valores de b se aproximaram de 0 para todos os compostos exceto para etilbenzeno, indicando novamente, segundo a Lei de Henry, que o adsorvatos, com exceção para etilbenzeno, não interagem fortemente com o adsorvente em questão.

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorvato-adsorvato na isoterma de adsorção e por causa destas interações, o calor de adsorção tende mais a decrescer do que crescer com o aumento da cobertura. A derivação da isoterma de Temkin é baseado no pressuposto que o decaimento do calor de adsorção em função da temperatura é linear ao invés de logarítmica, como implica a equação de Freundlich.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção multicomponente.

		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-xileno	o-xileno
Langmuir	$Q_{máx}$	150,420	152,413	162,219	175,322	164,579
	K_L	0,000	0,015	0,392	0,105	0,145
	R^2	0,918	0,829	0,771	0,764	0,717
	ERRSQ	0,828	0,588	1,923	0,922	1,598
Freundlich	K_f	0,251	0,189	0,900	0,322	0,496
	1/n	1,274	0,909	0,253	0,524	0,452
	R^2	0,969	0,900	0,603	0,656	0,662
	ERRSQ	0,317	0,613	2,102	0,937	1,747
Temkin	**B**	2,848	1,362	0,429	0,554	0,694
	Kt	0,463	0,368	5,125	0,869	0,924
	R^2	0,990	0,982	0,830	0,769	0,725
	ERRSQ	0,102	0,406	1,031	0,904	1,275
Redlich-Peterson	K_{rp}	0,740	0,173	0,430	0,180	0,252
	a	0,776	0,000	0,000	0,000	0,000
	b	0,000	0,730	4,308	0,165	0,304
	R^2	0,919	0,911	0,679	0,574	0,630
	ERRSQ	0,818	0,548	1,373	0,905	1,288

Regeneração do material

A regeneração e reutilização do adsorvente é um fator importante, pois possibilita a redução dos custos do tratamento e minimiza a geração de resíduos. Verificou-se que o adsorvente para o composto benzeno da solução multielementar apresentou percentual de remoção máximo no primeiro ciclo de 100% perdendo eficiência no segundo ciclo (56%). Os outros compostos tolueno, etilbenzeno, m,p-xilenos e o-xileno apresentaram percentual de remoção máximo no primeiro ciclo

de 92%, 89%, 77% e 87%, respectivamente, porém só há perda significativa (abaixo de 60%) no quinto ciclo (Figura 10). Dessa Forma, verificou-se que o adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção na remoção do benzeno, para os outros é possível realizar quatro ciclos de adsorção.

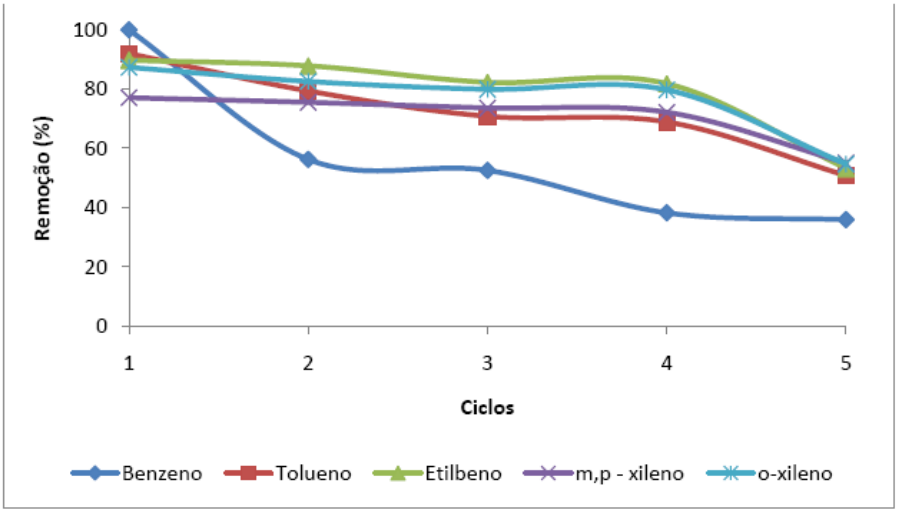

Figura 10 - Eficiência de remoção dos compostos em função do número de ciclos de utilização do adsorvente. Condições: solução multicomponente Co = 10 mg.L-1, temperatura ambiente.

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).

As técnicas utilizadas para caracterização da zeólitas antes e depois da modificação com o surfactante revelaram que, em geral, a zeólita não sofreu alteração estrutural depois de realizada modificação com o tensoativo.

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^2 e função do erro.

As isotermas obtidas apresentaram formas favoráveis e lineares para adsorção dos compostos orgânicos. Os dados de equilíbrio do sistema multicomponente, mostraram que o mecanismo de adsorção para os BTEX segue modelo de Temkin.

Os estudos dos ciclos de regeneração da ZMS-100 mostraram que o adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção na remoção do benzeno, para os outros compostos é possível realizar quatro ciclos de adsorção.

BIBLIOGRAFIA

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. (2005). *"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.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. (1938). Journal of the American Chemical Society, 3, pp. 60.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. (2004). *"Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics"*. Applied Clay Science, 27, pp.187-198.

COONEY, D.O. (1999). *"Adsorption Design for Waste water Treatment"*. Editoras CRC Press LLC, Boca Raton, Flórida.

DAIFULLAH, A. A. M., GIRGIS, B. S. (2003). *"Impact of surface characteristics of active carbon on adsorption of BTEX"*. Colloids and Surfaces A. 214, pp. 181-193.

FEBRIANTO, J; KOSASIH, A.N; SUNARSO, J.; JU, Y; INDRASWATI, N; ISMADJI, S. (2009) *"Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies"*. Journal of Hazardous Materials, 162, pp.616-645.

FERNANDES, R. (2005). "*Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa"*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

FINOTTI, A. R., CAICEDO, N. O. L., RODRIGUEZ, M. T. R.(2001). *"Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira"*. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, 6, pp. 29-46.

FORTE, E. J; AZEVEDO, M. S; OLIVEIRA, R. C, ALMEIDA, R. (2007). *"Contaminação de aqüífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na vila tupi, porto velho – Rondônia"*. Química Nova, 30, pp. 1539-1544.

HAGGERTY, G. M.; BOWMAN, R. S. (1994). *"Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite"*. Environmental Science & Technology, 28, pp. 452–458.

HAN, R., ZHANG, J., HAN, P., WANG, Y., ZHAO, Z., THANG, M. (2009). *"Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natual zeolite"*. Chemical Engineering Journal, 145, pp.496-504.

LANGMUIR, I. (1916). *"The dissociation of hydrogen into atoms. Iii. The mechanism of the reaction"*. Journal of the American Chemical Society, 38, pp.1145-1156.

LI, Z., BOWMAN, R. S. (2001). *"Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene"*. Water Research, 35, pp.322-326.

LI, Z.; ROY , S .; ZOU, Y .; BOWMAN, R. S .(1999). *"Long-Term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite"*. Environ Environmental Science & Technology, 32, pp.2628-2632.

LOIOLA, A. R. (2006). *"Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas"*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará.

LOURENÇO, E. S. O. (2006). *"Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX"*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola),m Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

MARTINS, L., CARDOSO, D. (2006). *"Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas"*. Química Nova, 29, pp.358-364.

MACKAY, G. (1996). *"Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters"*. Editora CRC Press, Flórida.

RANCK, J. M.; BOWMAN, R. S.; WEEBER, J. L.; KATZ, L. E.; SULLIVAN, E. J. BTEX (2005). *"Removal from produced water using surfactant-modified zeolite"*. Journal of environmental engineering, 131(3), pp.434-442.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. (1959). *"A useful adsorption isotherm"*. Journal of Chemical Physics, 63, pp.1024-1024.

RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C., PETKOWICZ, D. I., dos SANTOS, J. H. Z. (2009). *"Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais"*. Química Nova, 32, pp.21-25.

RUTHVEN, D. M. (1984). *"Principles of adsorption & adsorption process"*. Editora John Wiley & Sons, New York.

SEIFI, L., TORABIAN, A., KAZEMIAN, H., BIDHENDI, G. N., AZIMI, A. A., FARHADI, F., NAZMARA, S. (2010). *"Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles"*. Watter Air Soil Pollunt, published online.

SIVAGURU, J., SHAILAJA, J., RAMAMURTHY, V. (2003). *"Organic photochemistry within zeolites: selectivity through confinement"*. Handbook of zeolite science and technology. Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutra, P. K. eds., Editora Marcel Dekker, Nova York.

TAFFAREL, S. R., RUBIO, J. (2010). *"Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB"*. Minerals Engineering, 23, pp.771-779.

VIDAL, C.B., BARROS, A. L., MOURA, C. P., DE LIMA, A. C. A., DIAS, F. S., VASCONCELLOS, L. C.G., FECHINE, P. B. A., NASCIMENTO, R. F. (2011). *"Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica"*. Journal of Colloid Interface Science, 357, pp.466-473.

WU, F. C., TSENG, R. L, JUANG, R. S. (2005). *"Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH"*. Journal of colloid and interface science, 283, pp. 49-56.

XU, S., BOYD, S. A. (1995). *"Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates"*. Environmental Science & Technology, 29, pp. 3022-3028.

ZHANG, G.; SHEN, K.; ZHAO, D.; YUAN, Y.; WANG, G. (2008). Materials Letters, 62, pp. 219.