

## AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE VERMICULITA ATIVADA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA PARA REMOÇÃO DE BTX EM ÁGUA

Débora Karina da Silva Guimarães<sup>1</sup>; Nayonara Karolynne Costa de Araújo<sup>2</sup>; Amanda Duarte Gondim<sup>3</sup>; Djalma Ribeiro da Silva<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciência e Engenharia do Petróleo - [debora\\_ksg@hotmail.com](mailto:debora_ksg@hotmail.com).

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciência e Engenharia do Petróleo - [nayonara@hotmail.com](mailto:nayonara@hotmail.com).

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - [amandagondim.ufrn@gmail.com](mailto:amandagondim.ufrn@gmail.com).

<sup>4</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - [djalma@ccet.ufrn.br](mailto:djalma@ccet.ufrn.br).

### RESUMO

A técnica de adsorção utilizando argilas para remoção de orgânicos constitui um dos principais métodos de tratamento de efluentes, pois envolve materiais considerados eficientes, de grande área superficial, baixo custo, alta disponibilidade no mercado, além de serem, em geral, regeneráveis. O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção de BTX por processo de adsorção utilizando a vermiculita modificada por lixiviação ácida (VA). Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura média de 20 °C, com pH 6,0 e variando-se a concentração da argila em 5, 10 e 20 g.L<sup>-1</sup>, num tempo de reação de 120 minutos. Os resultados mostraram que para todos os ensaios, VA apresentou boa capacidade de remoção dos BTX. Considerando-se, a concentração de 5 g.L<sup>-1</sup>, como sendo a condição mais efetiva nesse estudo de adsorção, com remoção próxima a 90% para o tolueno e xilenos, e em torno de 80% para o benzeno.

**PALAVRAS-CHAVE:** vermiculita; adsorção; BTX.

### 1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional e a busca pelo suprimento da demanda mundial vêm causando o aumento das atividades industriais, contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Nos últimos anos, têm sido cada vez mais freqüentes relatos de grandes quantidades de rejeitos gasosos, líquidos e

sólidos considerados extremamente nocivos ao meio ambiente (Freire *et al.*, 2000).

Uma importante parcela do processo de contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos que podem causar sérios problemas à saúde pública pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (Tiburtius *et al.*, 2004).



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Esse tipo de contaminação também provém de atividades de agricultura (agrotóxicos e fertilizantes), fossas sépticas, aterros sanitários, acúmulo de produtos químicos e vazamentos de combustíveis (Kulkamp *et al.*, 2002).

A contaminação decorrente dos vazamentos em tanques de estocagens de postos de combustíveis tem sido preocupação mundial e vem sendo bastante discutida por pesquisadores por estarem diretamente ligados a prestação de serviços, onde se tem o manuseio de compostos, como os BTXs (benzeno, tolueno e xilenos). Estes compostos apresentam grande mobilidade, solubilidade em água e propriedades tóxicas que contaminam os poços com agressividade (Usepa, 1996).

A presença desses constituintes e de altas concentrações de sal torna difícil seu tratamento e descarte. Por isso, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter alternativas capazes de minimizar e extrair o máximo possível de contaminantes de águas naturais.

Dentre as técnicas convencionais utilizadas em tratamento de águas subterrâneas para a remoção de contaminantes orgânicos destacam-se os processos de adsorção, bioventilação, fitorremediação, biorremediação, tratamento *pump and treat*,

injeção de ar, oxidação catalítica, entre outros (Júnior, 2013).

Em comparação a outros processos de separação, a adsorção possui algumas vantagens, dentre elas pode-se destacar a alta seletividade molecular, simplicidade, eficiência e o baixo custo do processo. Uma das etapas fundamentais desse processo é a escolha adequada do adsorvente, sua estrutura deve ser altamente porosa, com microporos responsáveis pelo alcance de uma alta área superficial, seletividade elevada, resistência mecânica, estabilidade térmica, perda de carga, inércia química, entre outros (Ruthven, 1984).

Adsorventes considerados eficientes em um processo de remediação de contaminantes de água, de baixo custo e que possuam alta disponibilidade no mercado, são as argilas naturais. O adsorvente que terá sua eficiência testada nesse trabalho para remoção de BTX é a vermiculita. Baseando-se em seu espaço interlamelar, esse argilomineral apresenta um elevado poder adsorvente, devido uma significativa área superficial específica reativa, poder descorante e facilidade de troca iônica (França; Luz, 2002).

Devido ao arranjo estrutural da vermiculita, é ocasionado um desequilíbrio de cargas em sua estrutura, que é compensado pela presença dos cátions trocáveis. Esse fato torna difícil a troca de íons por componentes

**[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)**

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

orgânicos, sendo necessária, em alguns casos, a busca por alternativas que aumentem a capacidade de adsorção da argila por esses contaminantes (Fernández *et al.*, 2013).

Um dos processos de modificação que tem se mostrado eficaz no que diz respeito à melhoria das propriedades da vermiculita é a ativação da argila por lixiviação ácida. O tratamento ácido consiste em aplicar soluções ácidas inorgânicas nas argilas, em geral, HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com o objetivo de alterar suas estruturas e assim aumentar consideravelmente o poder adsorvente do material (Foletto *et al.*, 2001). Durante a ativação ácida, os cátions trocáveis das lamelas são substituídos por prótons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenientes do ácido, e os íons das camadas octaédricas e tetraédricas da argila são removidos da estrutura, por reação de dissolução, causando alterações na composição e geometria da superfície, com destruição parcial ou total da estrutura do argilomineral, à medida que mais solução ácida é adicionada ao meio reacional (Pentrák *et al.*, 2012).

Após a ativação, a vermiculita passa a apresentar microporos, estabilidade térmica e hidrotérmica, e sua área superficial específica se torna maior que a do mineral em seu estado natural.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência de remoção dos BTX presentes em uma solução preparada a

partir de uma amostra de gasolina do tipo C pertencente a um posto de combustível de Natal/RN, a fim de simular uma amostra real de água contaminada por vazamentos de tanques de estocagem, utilizando a vermiculita após tratamento por lixiviação ácida.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Adsorvente e adsorvato

Os adsorvatos utilizados nos ensaios de remoção foram os compostos orgânicos

benzeno, tolueno e xilenos presentes em amostras de solução sintética de uma amostra de gasolina do tipo C, pertencente a um posto de combustível de Natal/RN, em água. A concentração ideal encontrada foi de 18 µL de combustível por litro de solução.

Nesse estudo, o adsorvente utilizado foi a vermiculita. Amostras da argila natural foram adquiridas no município de Santa Luzia, no estado da Paraíba.

### 2.2 Purificação da argila

Realizou-se um pré-tratamento na argila com intuito de remover os materiais orgânicos e impurezas. Lavou-se 400 g de vermiculita com água destilada, deixando-a secar em

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

seguida, à temperatura ambiente por 96 h. Adicionou-se 250 mL de uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio de pH 5, mantendo o sistema sob agitação mecânica e aquecido à 40 °C. As condições foram mantidas ao serem adicionados 240 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, durante um período de 72 h. No final do processo a mistura foi filtrada, lavada três vezes com água destilada e seca a 90 °C durante 72 h (Alves, 2009).

### 2.3 Obtenção da argila monoîônica (VNa<sup>+</sup>)

Reagiu-se 200g do material proveniente da etapa anterior com 500 mL de uma solução de NaCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, por um período de 12 h, mantendo agitação constante e temperatura de 40 °C. Repetiu-se o procedimento por mais duas vezes. A argila foi lavada com água destilada e seca à vácuo à temperatura ambiente (Alves, 2009).

### 2.4 Ativação ácida da vermiculita

Essa etapa foi baseada num estudo realizado por Temuujin, Okada e MacKenzie (2003). Lixiviou-se 200 g do material monoîônico com 10 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 2 mol.L<sup>-1</sup>, por grama de argila limpa. O sistema foi mantido sob agitação, à 80 °C, durante 2 h. Após a ativação, pôs-se a mistura para decantar, lavando o

sólido obtido exaustivamente com água destilada. Em seguida, foi seco à 110 °C durante 16 h.

Nesse trabalho, a argila ácida recebeu a denominação de VA.

### 2.5 Ensaios de adsorção

O estudo de adsorção dos compostos orgânicos pela vermiculita ativada (VA), para verificar a influência do tempo de contato na remoção dos monoaromáticos, se deu através da realização de diferentes reações, variando-se a concentração da argila em 5 g.L<sup>-1</sup>, 10 g.L<sup>-1</sup> e 20 g.L<sup>-1</sup>, colocadas em contato com 0,6 L de solução de gasolina.

As reações ocorreram à temperatura em torno de 22 °C, mantido sob agitação mecânica a 100 rpm, com tempo de duração de 120 min para cada ensaio. Alíquotas de 10 mL foram retiradas, em tempos de 0, 10, 30, 60, 90 e 120 min e levados para análise no cromatógrafo a gás.

### 2.6 Quantificação dos BTX

A identificação e quantificação dos BTXs foram obtidas através da análise realizada em um cromatógrafo a gás de marca SHIMADZU, modelo GC-2010, com detector de ionização em chama (FID). As análises foram gerenciadas pelo *software* GC Solution®.



A determinação quantitativa foi realizada por padronização externa utilizando uma curva de calibração com sete soluções padrões de concentrações de BTX entre 5 e 200 ppb, analisadas em triplicata, a partir da

diluição de diferentes alíquotas de uma solução comum contendo a mistura dos contaminantes em metanol, cuja concentração era de 100 ppm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Identificação dos picos cromatográficos e curva de calibração

A sequência de eluição foi dada de acordo com os tempos de retenção de cada composto (Tabela 1), determinada pela ordem crescente de volatilidade.

Tabela 1: Tempos de retenção dos BTX

Composto	Tempos de retenção (min)
----------	--------------------------

Benzeno	5.220
Tolueno	7.953
<i>m,p</i> Xileno	11.143
<i>o</i> Xileno	11.441

A Tabela 2 fornece informações a respeito das equações das retas das curvas de calibração e seus respectivos fatores de correlação ( $R^2$ ) da regressão linear. As correlações obtidas apresentam valores acima de 0,99 conferindo confiabilidade aos ajustes aplicados na faixa de concentração de 5 a 200 ppb.

#### 3.2 Influência do tempo de reação e concentração da vermiculita

Para verificar a capacidade de adsorção de VA, calculou-se a eficiência de remoção (R) (%), dada em função das concentrações iniciais e finais dos BTX em meio aquoso, depois de decorridos os 120 minutos. O cálculo, representado pela Equação (1), foi aplicado nos resultados obtidos utilizando as diferentes concentrações das argilas estudadas.

$$R = (C_i - C_f) / C_i * 100\% \quad (1)$$

Onde:

R: Remoção (%);

$C_i$ : Concentração inicial dos BTX ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ );

$C_f$ : Concentração final dos BTX ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

A Tabela 3 apresenta os valores percentuais de remoção dos contaminantes para VA, após os 120 min de reação, trabalhando-se com concentrações de 5, 10 e 20 g.L<sup>-1</sup> da vermiculita. O pH natural das soluções manteve-se constante e igual a 6,0 durante todo o tempo de reação.

De acordo com os dados fornecidos pela Tabela 3, é possível observar que a argila lixiviada apresentou boa capacidade de adsorção para todos os compostos, tendo em vista que conseguiu adsorver, em média, mais de 70% dos contaminantes. Esse efeito era o esperado, devido à lixiviação dos cátions presentes nas camadas tetraédricas, octaédricas e interlamelares, que provocou um aumento na porosidade e na área superficial específica, causando, conseqüentemente, um aumento na capacidade de adsorção do material. Observa-se que o sistema contendo 5 g.L<sup>-1</sup> de VA foi o que apresentou melhor resultado de remoção para todos os compostos, com eficiências superiores a 80%, e uma diferença mínima, em

média, de mais 10% dentre as demais concentrações do adsorvente.

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram a evolução da quantidade removida de BTX relativa de Cf/Ci em função do tempo de reação, avaliada durante 120 min, para os ensaios de adsorção utilizando VA nas diferentes concentrações. Observa-se que ao longo do tempo ocorre uma diminuição significativa da quantidade dos adsorvatos presentes na solução de gasolina, após o contato com as três concentrações de VA.

**Tabela 2:** Equações da inclinação das curvas e os respectivos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>)

Composto	Equação	R <sup>2</sup>
Benzeno	$y = 1,381138e-004x + 5,803294$	0,99816
Tolueno	$y = 1,420427e-004x + 6,892945$	0,99478
<i>m,p</i> Xileno	$y = 1,386427e-004x + 0,9943163$	0,99432



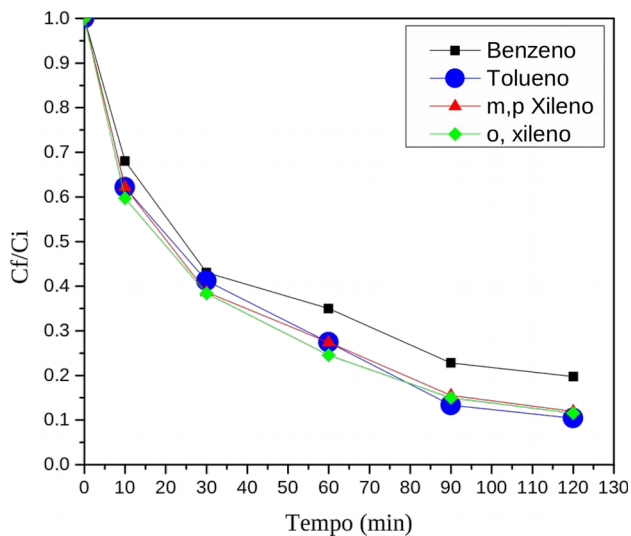
---

<i>o</i> Xileno	$y = 6,657445e-005x + 7,965572$	0,99459
-----------------	---------------------------------	---------

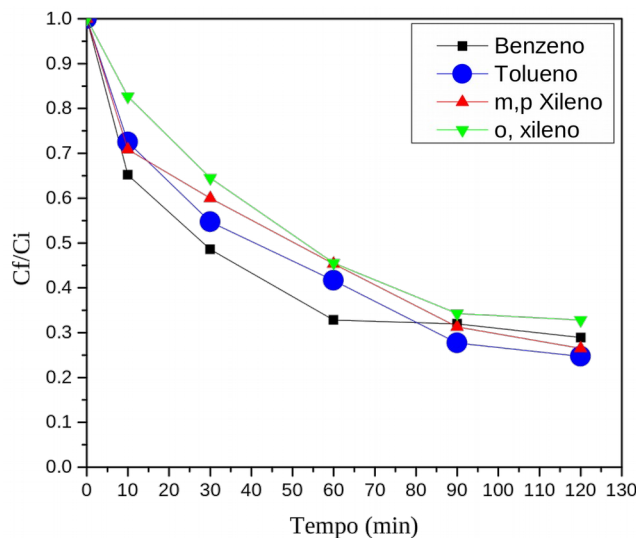
---

**Tabela 3:** Eficiência de remoção dos contaminantes em função da concentração de VA, após 120 min

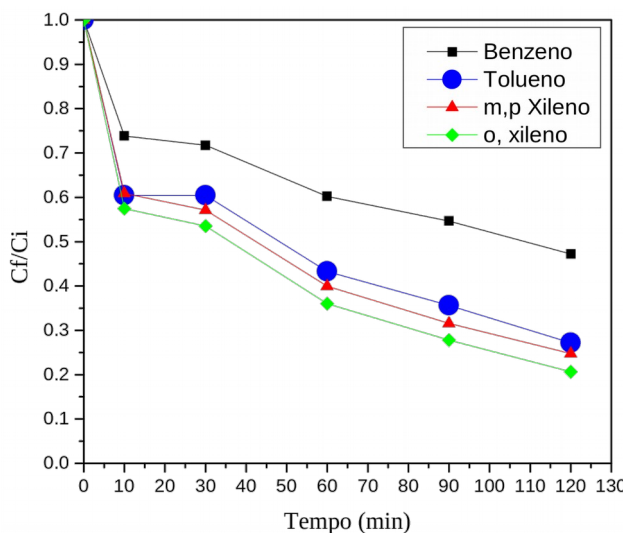
Concentração VA (g.L <sup>-1</sup> )	R (%)			
	Benzeno	Tolueno	<i>m,p</i> Xileno	<i>o</i> Xileno
5	80,3	89,6	88,1	88,5
10	52,8	72,8	75,2	79,3
20	71,2	76,7	74,6	69,8



**Figura 1:** Estudo de adsorção dos BTX por VA: 5 g.L<sup>-1</sup>



**Figura 3:** Estudo de adsorção dos BTX por VA: 20 g.L<sup>-1</sup>



**Figura 2:** Estudo de adsorção dos BTX por VA: 10 g.L<sup>-1</sup>

Verifica-se que o sistema contendo 5 g.L<sup>-1</sup> foi o que apresentou capacidade de adsorção bem como níveis de eficiência de remoção mais significativos, quando comparado as outras concentrações da vermiculita ácida, confirmando o que já foi discutido pela Tabela 3. Observa-se que ao atingir 90 min de reação, os ensaios realizados utilizando 5 e 20 g.L<sup>-1</sup> da argila, apresentam uma condição de equilíbrio de adsorção para praticamente todos os compostos, não havendo, portanto, variação significativa na quantidade adsorvida até o final da reação, com exceção do benzeno, que para a concentração de 20 g.L<sup>-1</sup> atinge essa situação



de equilíbrio com apenas 60 min. Por outro lado, ao utilizar 10 g.L<sup>-1</sup> de VA, as quantidades adsorvidas de benzeno, tolueno e xilenos apresentaram aumento considerável até os 120 min. Nos últimos 30 min de reação ainda se consegue remover em torno de 5-8 % dos contaminantes, e diferentemente dos demais, o equilíbrio nesse instante ainda não foi atingido, sendo necessário um período ainda maior para a ocorrência desse equilíbrio.

Com as informações obtidas nessa etapa, podemos considerar que os tempos de equilíbrios de adsorção dos BTX ocorrem rapidamente, quando comparado a outros materiais utilizados na adsorção desses monoaromáticos, como, por exemplo, o carvão ativado, estudado por Souza *et al.*, (2012), que apresentou estado de equilíbrio em aproximadamente 800 min de reação. Esse fato pode ser explicado, devido à rápida adsorção que ocorre predominantemente na superfície externa do material, tornando-se mais lenta à medida que se difunde ao longo dos poros do adsorvente, geralmente, em materiais com menores graus de microporosidade.

Considerou-se a vermiculita ácida, na concentração de 5 g.L<sup>-1</sup>, como sendo a condição mais efetiva nesse estudo de adsorção dos BTXs, apresentando remoção próxima a 90% para o tolueno e xilenos, e

80% para o benzeno, composto considerado de maior risco à saúde humana. O emprego de concentrações superiores não promoveu eficiências adicionais relevantes. O tempo de reação de 120 min foi escolhido como sendo ótimo, a fim de se garantir a adsorção máxima de todos os compostos, já que o tempo mínimo para que se estabelecesse o equilíbrio foi de 90 min.

#### 4. CONCLUSÃO

O ensaio que obteve melhor eficiência no resultado foi o de concentração 5 g.L<sup>-1</sup> de VA, com uma porcentagem máxima de remoção de 80,3%, 89,6%, 88,1% e 88,5% para o benzeno, tolueno, *m,p* xileno e *o* xileno, respectivamente, em relação as suas concentrações iniciais.

Na utilização de VA como adsorvente para BTX não foi observado uma diferença significativa nos resultados dos ensaios variando-se a concentração do adsorvente de 10 g.L<sup>-1</sup> para 20 g.L<sup>-1</sup>.

Os dados de remoção em função do tempo de contato da argila com a solução sintética de gasolina mostraram que a remoção dos BTX ocorre rapidamente, necessitando de apenas 90 minutos para atingir o equilíbrio.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN e ao CNPq pelo investimento financeiro concedido.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. P. M. *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas*. 2009. 124f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba-PB.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Poly(L-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. *European Polymer Journal*. v. 49, n. 6, p. 1257 – 1267, 2013.

FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Utilização de vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: XIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALÚRGICA EXTRATIVA, 2002, Recife – Pernambuco. **Trabalhos Técnicos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002, p. 1-8.

FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

JÚNIOR, A. C. G. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. *Inclusão Social*, v. 6, n. 2, p.105-113, 2013.

KULKAMP, M. S.; CORSEUIL, H. X.; JR. AMORIM, C., J. Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, p. 1-11, 2002.

PENTRÁK, M.; [CZÍMEROVÁ, A.](#); [MADEJOVÁ, J.](#); [KOMADEL, P.](#) Changes in layer charge of clay minerals upon acid

treatment as obtained from their interactions with methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 55, p. 100-107, 2012.

RUTHVEN, D. M. Principals of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SOUZA, S. M. A. G. U.; LUZ, A. D.; SILVA, A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.51, p.6461–6469, 2012.

TEMUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K. J. D. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. *Applied Clay Science*, vol. 22, p. 187– 195, 2003.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

USEPA – Environmental Protection Agency. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tanks sites – a guild for state regulators**. Washington, 1996. 165 p. (EPA-510-R-96-01).