

Avaliação da capacidade de adsorção do Al_2O_3 na remoção de benzeno

Nayonara Karolynne Costa de Araújo* (Mestranda em Ciência e Engenharia do Petróleo na Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN);

Débora Karina da Silva Guimarães (Mestranda em Ciência e Engenharia do Petróleo na Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN);

Amanda Duarte Gondim (Profa. do Instituto de Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN);

Djalma Ribeiro da Silva (Prof. do Instituto de Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN).

* Email: nayonara@hotmail.com

Resumo:

A contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas. Este tipo de contaminação deve-se, fundamentalmente, a pequenos e contínuos vazamentos em postos de combustíveis, provocando graves problemas a saúde pública e ao meio ambiente. O potencial poluente da gasolina está diretamente relacionado com os hidrocarbonetos aromáticos de maior solubilidade em água, isto é, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Em função destes antecedentes, a busca de novas alternativas para tratamento de águas contaminadas mostra-se absolutamente essencial. Por isso, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção de benzeno através de processos de adsorção, empregando a alumina (Al_2O_3) como catalisador heterogêneo. Prepararam-se uma solução padrão, 0,1% de gasolina e água destilada para simular uma amostra real. Foram realizados vários ensaios, onde foi colocado 1 litro desta solução padrão para reagir em presença do Al_2O_3 em um sistema fechado e agitação mecânica. A cada 10, 20, 40 e 60 minutos, foram retiradas alíquotas dessa amostra, e levadas para análise através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) com extração por headspace. O procedimento adotado permite a detecção de concentrações da ordem de ppb ($\mu\text{g/L}$) de benzeno. Os resultados indicaram que os testes de adsorção do Al_2O_3 apresentaram uma boa eficiência de retenção de benzeno, sendo a capacidade de retenção de benzeno maior no ensaio onde a concentração do adsorvente foi de 12g/L e o tempo de reação de 60 minutos, resultando em uma eficiência de 40,51% de remoção de benzeno.

Palavras-chave: Adsorção; alumina; benzeno; tratamento de água.

1. Introdução

Nos últimos anos, com o crescimento da população e o aumento das atividades industriais agravaram-se os problemas ambientais, despertando então a preocupação com a qualidade e preservação das águas subterrâneas. Entre as principais fontes de contaminação das águas subterrâneas podem-se citar os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível, atividades de mineração e uso de agroquímicos. (ALABURDA & NISHIHARA, 1998; REBOUÇAS, 1996).

Os contaminantes orgânicos típicos, das águas subterrâneas, são os solventes clorados, como tricloroeteno e percloroeteno, e especialmente os hidrocarbonetos de petróleo. (SCHNEIDER, 2011).

Os hidrocarbonetos de petróleo em contaminações como as causadas por vazamentos de dutos e tanques de combustíveis, por serem poluentes hidrofóbicos e menos densos que a água, forma uma pluma (fase livre) sobre a parte superior do lençol freático. E, a gasolina se dissolve parcialmente quando em contato com a água subterrânea, sendo que os hidrocarbonetos

monoaromáticos, os chamados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e por este motivo são os primeiros a atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1992).

O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica. Enquanto o padrão de potabilidade do benzeno estabelecido pelo Ministério da Saúde é de $5\mu\text{g.L}^{-1}$, sua concentração dissolvida na água em contato com gasolina pode chegar a $3 \times 10^4 \mu\text{g.L}^{-1}$ (MENDES, 1993; OLIVEIRA & LOUREIRO, 1998).

Atualmente, diversas alternativas tecnológicas para tratamento de águas subterrâneas têm sido utilizadas, com diferentes índices de eficiência no controle da poluição das águas, tais como: precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização e filtração, além das etapas de pré-tratamento.

Dentre os vários processos existentes, a adsorção tem sido destaque nas últimas décadas principalmente devido a sua viabilidade econômica. Desta forma, tem-se estimulado o desenvolvimento de pesquisas para se empregar adsorventes que sejam de alta eficiência, baixo custo e passivos de regeneração (LINS, 2003)

A alumina (Al_2O_3) é um material estrutural importante, com a ampla aplicação técnica e de enorme importância no campo da catálise heterogênea (KNOZINGER E RATNASAMY, 1978). É muito usada como suporte de catalisadores devido a suas propriedades texturais favoráveis e características intrínsecas ácido-base. Particularmente, α -alumina, que apresenta grande área de superfície, estrutura porosa e acidez superficial, é um importante suporte catalítico nas indústrias automobilísticas e petrolíferas (MA E ZHU, 2009; WANG ET AL., 2009).

Pensando nesta problemática o trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação da alumina (Al_2O_3) na remoção de compostos orgânicos voláteis, em especial, o benzeno, a fim de tentar minimizar os efeitos provocados por este contaminante no meio ambiente.

2. Metodologia Experimental

2.1 Ensaios de adsorção

Foi preparada uma amostra padrão de 0,1% de gasolina em 1 litro de água destilada, com o objetivo de reproduzir um efluente real. Os testes foram realizados com pH = 7,0 e temperatura em torno de 22°C . Os experimentos de adsorção foram realizados variando a concentração do adsorvente (4 g/L, 8 g/L e 12 g/L) e o tempo de contato Al_2O_3 /amostra. As amostras foram mantidas sob agitação mecânica de 100 rpm por um período de 1 hora, onde a cada 0, 10, 20, 40 e 60 minutos foram retiradas alíquotas dessa amostra, e levadas para análise no CG-EM para avaliar a diminuição da concentração do benzeno em tempos de contato diferentes da amostra com o adsorvente.

2.2 Controles analíticos

A concentração de benzeno foi determinada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) com extração por headspace. As análises foram realizadas em cromatógrafo modelo Clarus marca 600. Curvas analíticas foram elaboradas na faixa de concentração compreendida entre 5 e $220 \mu\text{g.L}^{-1}$, a partir de um padrão certificado contendo a mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em metanol. O limite de quantificação foi estabelecido em $5\mu\text{g.L}^{-1}$.

3. Resultados e Discussões

Com o objetivo de avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção, foram realizados testes cinéticos de adsorção. O gráfico 1 apresenta

os resultados cinéticos, onde se observa a diminuição da concentração, em fase aquosa, do benzeno em função do tempo, para as três concentrações de Al_2O_3 utilizados neste trabalho.

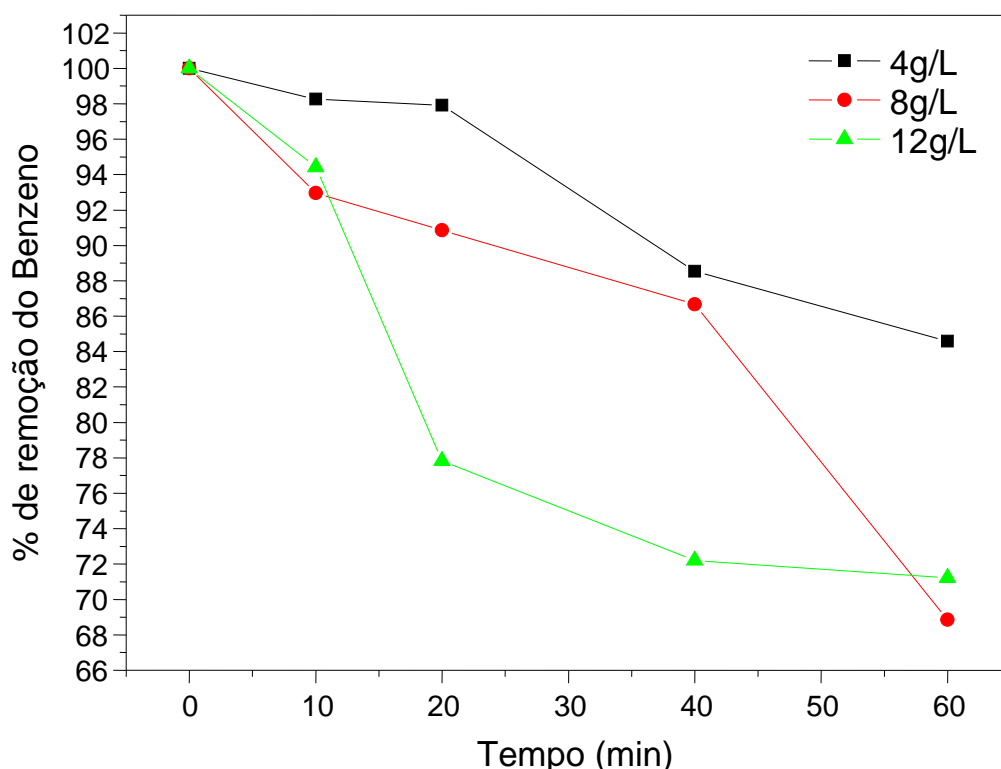


Figura 1: Ensaio de adsorção nas concentrações de 4, 8 e 12 g/L de solução padrão.

Os ensaios de adsorção realizados em batelada possibilitaram uma avaliação do parâmetro concentração do benzeno sobre a remoção do mesmo em solução.

De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que todos os sistemas apresentaram praticamente o mesmo comportamento, podendo ser classificadas como favoráveis, uma vez que atingiu uma eficiência de remoção mais efetiva quando atinge o tempo máximo de reação, ou seja, quando o sistema benzeno/ Al_2O_3 passou mais tempo de agitação e de contato (60 minutos).

Observou-se ainda que a capacidade de retenção do sistema benzeno/ Al_2O_3 foi maior no ensaio onde a concentração do adsorvente foi de 12g/L do que em 8g/ L e este maior que 4g/L, estas observações têm aqui mais caráter qualitativo do que quantitativo.

Por fim, avaliou-se capacidade de adsorção da alumina, calculando a eficiência de remoção (E.R) em porcentagem, dada em função das concentrações iniciais e finais do benzeno em meio aquoso, de acordo com a equação 1.

$$\text{E.R (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Realizado os cálculos, os resultados foram listados na tabela 1. Portanto, o sistema contendo 12 g de alumina apresentou uma eficiência de remoção do benzeno maior que os demais, e a variação da massa do material adsorvente influenciaram de forma significativa no resultado.

Massa do Al_2O_3 (g)	Benzeno – C_0	Benzeno –	E.R (%)
--------------------------------------	-----------------	-----------	---------

	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
4	113.00	97.20	15,42
8	92.44	63.64	31,5
12	145.99	86.85	40,51

Tabela 1: Índices de eficiência de remoção do benzeno.

4. Conclusão

Os resultados indicaram que os testes de adsorção do Al_2O_3 apresentaram uma boa eficiência de retenção de benzeno, sendo a capacidade de retenção de benzeno maior no ensaio onde a concentração do adsorvente foi de 12g/L e o tempo de reação de 60 minutos, resultando em uma eficiência de 40,51% de remoção de benzeno.

O tempo de agitação foi um fator determinante no processo de adsorção, uma vez que proporciona maior tempo de contato entre a alumina e o benzeno, permitindo desta forma, que um maior número de sítios de adsorção sejam ocupado.

Agradecimentos

Agradecemos a CNPq pela bolsa concedida, e ao NUPPRAR (Núcleo de Processamento Primário e Reuso da Água Produzida e Resíduos), pelo apoio na execução deste trabalho.

Adsorption Al_2O_3 capacity rating of the benzene removal

Abstract:

Contamination of groundwater by volatile organic compounds has been featured in recent decades. This type of contamination is due primarily to small and continuous leaks at gas stations, causing serious problems to public health and the environment. The pollution potential gasoline is directly linked to the aromatic hydrocarbon higher solubility in water, benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). Based on these antecedents, the search for new alternatives for treating contaminated water is shown to be absolutely essential. Therefore, this study aimed to evaluate the efficiency of removal of benzene by adsorption processes employing alumina (Al_2O_3) as heterogeneous catalyst. It was prepared by a standard solution, 0.1% gasoline and distilled water to simulate an actual sample. Several trials, where he was placed 1 liter of this standard solution to react in the presence of Al_2O_3 in a closed, mechanical stirring system were performed. Every 10, 20, 40 and 60 minutes, aliquots of this sample were taken and brought to analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) with headspace extraction. The adopted procedure allows the detection of concentrations of the order of ppb ($\mu\text{g/L}$) benzene. The results showed good benzene retention efficiency for the Al_2O_3 adsorption, the largest benzene holding capacity in the test where the concentration of the adsorbent was 12 g/L and the 60 minutes reaction time, resulting in an efficiency of 40.51 % benzene removal

Keywords: adsorption; alumina; benzene; water treatment.

Referências bibliográficas

ALABURDA, J. & NISHIHARA, L. **Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços**. Revista de Saúde Pública, v. 32, n. 2: 1998.

CORSEUIL X. H. **Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors**. Ph.D. dissertation, Ann Arbor, University of Michigan, EUA, 1992.

COSTA, Marco Antonio Ferreira da; COSTA, M. de Fátima Barrozo da. **Benzeno: uma questão de saúde pública**. Interciência, v. 27, n. 4: 2002.

LINS, F. A. **Remoção de Níquel e Zinco utilizando zeólita natural estilbita através do processo de troca iônica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 118: 2003.

MA, Ming-Guo; ZHU, Jie-Fang. **A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies**. Materials Letters, v. 63, n. 11: 2009.

MENDES, R., **Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores**. Revista da Associação Médica do Brasil, v. 39, n. 4: 1993.

OLIVEIRA, L. I. & LOUREIRO, C. O. **Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar**, in: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Subterrâneas. São Paulo: 1998.

REBOUÇAS, A. C. **Diagnóstico do setor de hidrologia**. Caderno Técnico, v. 2, 1996. .

SCHNEIDER, J. B., Fernandes, I. J., Kieling, A. G., Caetano, M. O., & Brehm, F. A. **Caracterização de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos como etapa inicial para sua remediação**. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre/RS, 2011.