



## Estudo da Capacidade Adsorptiva de Compostos Orgânicos em Xisto

*Rosalvo Stachiw<sup>1</sup>, Tânia M. Centeno<sup>1</sup>, Flávio Neves Junior<sup>1</sup>, Livia M. Assis<sup>2</sup>*

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, <sup>1</sup>Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, <sup>2</sup>Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, Curitiba-PR, Brasil, CEP: 80230-901, Fax (41) 3310-4683, e-mail: [rosalvo@cpgei.cefetpr.br](mailto:rosalvo@cpgei.cefetpr.br).

**Resumo:** O alto custo do carvão ativo comercial tem motivado o estudo de novos materiais adsorvedores como forma de reduzir gastos com o tratamento das águas residuárias através do processo de adsorção. O xisto de diversas formações tem sido estudado como material adsorvedor para remoção de poluentes em águas residuárias. Entretanto, ainda não há registro na literatura de estudos das propriedades de adsorção do xisto brasileiro ou da Formação Irati, nem do subproduto do processo PETROSIX, o xisto retortado. Este trabalho apresenta um estudo sobre a capacidade do xisto em reter substâncias orgânicas, no qual empregou-se procedimentos adaptados da ASTM D2652-76, que trata da determinação da capacidade adsorptiva de carvões empregando o corante azul de metileno. Os valores obtidos da constante de Langmuir indicam capacidade de adsorção superior do xisto ( $XC = 227,3$  mg/g,  $XR = 196,1$  mg/g e  $XRL = 166,8$  mg/g) em relação ao carvão ativo em pó comercial (149,2 mg/g).

**Abstract:** The high cost of commercial active carbon has motivated the study of new adsorbents materials with the aim to reduce costs of the residuary waters treatment by means of adsorption process. Shale of different formations has been studied as adsorbent material for pollutants removal in residuary waters. However, studies of the adsorption properties of the Brazilian shale or the Irati Formation have not been reported in the literature, neither the PETROSIX process product, the pyrolyzed shale. This work presents a study about shale organic composite adsorption capacity, based on adapted ASTM D2652-76 procedures, which is related to carbon adsorption capacity using the methylene blue dye. The numerical results of Langmuir constant indicate a superior capacity of adsorption of the shale ( $XC = 227,3$  mg/g,  $XR = 196,1$  mg/g e  $XRL = 166,8$  mg/g) in relation to the commercially powered active carbon (149,2 mg/g).

### Introdução

A poluição das águas que recebem rejeitos líquidos (denominadas de “Corpos Receptores” pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, resolução nº 357 de 17 de Março de 2005), particularmente os rejeitos industriais, tem aumentado significativamente. A poluição, uma vez ocorrida, além de gerar graves problemas ambientais, com reflexo na qualidade de vida e na saúde da população, torna este recurso natural ainda mais escasso.

Os rejeitos líquidos, ou águas residuárias precisam ter condições adequadas para poderem ser lançados em corpos receptores, necessitando o emprego de tecnologias variadas, que empregam processos físicos, químicos e biológicos, dentre outros (Braile e Cavalcanti, 1993).

Dentre os métodos de tratamento de águas residuárias industriais, a adsorção em carvão ativo é a tecnologia que apresenta o maior potencial de aplicação e tem sido comprovadamente a melhor técnica para remoção de produtos orgânicos de líquidos (Sleiko, 1985, Metcalf e Eddy, 2003). Entretanto, desde a década de 80, o alto custo do carvão ativo tem motivado, pesquisas de novos materiais adsorvedores objetivando a redução de custos (Panday *et al.*, 1985, Zhu *et al.*, 1995, Banat e Al-Asheh, 2000, Denizli *et al.*, 2002). Desta forma, alguns subprodutos industriais estão sendo pesquisados para atuarem como possíveis materiais adsorvedores (Ricou *et al.*, 1999, Banat e Al-Asheh, 2000, Ortiz, 2000). Dentre estes subprodutos industriais está o xisto retortado.

O xisto retornado é um subproduto do processo de pirólise do xisto que é realizado na SIX (Superintendência de Industrialização do Xisto), conhecido comercialmente como processo PETROSIX/PETROBRAS.

O xisto retornado tem sido estudado como adsorvente desde a década de 80, com os trabalhos pioneiros de Fox *et al.* (1980) e Bell *et al.* (1984). Posteriormente surgiram outros trabalhos de aplicação do xisto com os mesmos propósitos (Charlesworth, 1986, Zhu *et al.*, 1995, Darwish *et al.*, 1996, Tütem *et al.*, 1998, Al-Qodah, 2000, Al-Asheh *et al.*, 2003, Al-Asheh *et al.*, 2004).

A potencialidade adsorvedora do xisto retornado sem qualquer tipo de ativação foi demonstrada no estudo de adsorção do fenol em solução aquosa (Darwish *et al.*, 1996) e na adsorção de metais pesados (Gharaibeh *et al.* 1998). Quando ativado quimicamente, o xisto retornado demonstrou bons resultados na adsorção de clorofenóis (Tütem *et al.*, 1998) e a ativação física e química mostrou ser uma boa matriz adsorvedora de compostos fenólicos (Al-Asheh *et al.*, 2003, Al-Asheh *et al.*, 2004).

Este trabalho apresenta um estudo preliminar sobre a capacidade do xisto em adsorver compostos orgânicos, utilizando o teste padrão do corante azul de metileno. Empregou-se finos de xisto, anterior ao processo de retortagem, xisto retornado, subproduto do processo PETROSIX/PETROBRAS e xisto retornado com dosagem de pneus, o qual é dosado, no processo de retortagem do xisto, cerca de 5% de pneu triturado.

## **Experimental**

### *Materiais*

As amostras utilizadas neste estudo foram fornecidas pela unidade de negócios da PETROBRAS, SIX e são os finos de xisto (XC), anterior ao processo de retortagem, xisto retornado (XR), subproduto do processo PETROSIX/PETROBRAS, xisto retornado com dosagem de pneus (XRP), o qual é dosado, no processo de retortagem do xisto, cerca de 5% de pneu triturado e xisto retornado no laboratório (XRL), obtido em condições de trabalho controladas. As amostras foram secas, trituradas e passadas em peneiras de granulometria 100 mesh (diâmetro para partículas menores que 0,149 milímetros). Para fins de controle interno de metodologia e comparação de resultados foi incluído nos testes de adsorção uma amostra de carvão ativado em pó (CAP), com código do fabricante CAP 106/90, fornecido pela empresa Indústrias Químicas Carbomafra S.A. As amostras foram secas a 110 °C por 24 horas e acondicionadas em frascos sob vácuo, protegidos da luz, para uso posterior. O reagente Azul de Metileno utilizado no presente estudo foi de grau analítico P.A.

### *Métodos*

Inicialmente foram realizados testes pontuais para avaliar o desempenho das amostras XR, XRL, XRP, XC e CAP frente à redução da concentração do corante azul de metileno em solução aquosa. Estabelecidas as melhores condições, realizaram-se os testes de adsorção em batelada, tendo como base a norma ASTM D2652-76 e os trabalhos de Sleiko (1985), Darwish *et al.* (1996), Ghraibeh *et al.* (1998), Roostaei (1999) e Oumam *et al.* (2003).

Os ensaios foram realizados empregando-se soluções de azul de metileno com concentração 120 mg/L para as amostras XR, XRL e XRP e 600 mg/L para as amostras XC e CAP.

Alíquotas de 100mL de soluções de azul de metileno em ácido acético glacial a 5% v/v foram adicionadas às amostras relacionadas anteriormente, cujas massas variaram de 0,05 a 3,0g. O objetivo da utilização destas duas concentrações de corante foi adequar o maior número possível de estados de equilíbrio obtidos às massas utilizadas.

Os frascos contendo as amostras em contato com o corante foram fechados com tampa de vidro esmerilhado e dispostos em mesa agitadora de fluxo orbital (tipo shaker) em agitação constante durante 24 horas, de modo que o equilíbrio pudesse ser atingido entre as concentrações do adsorvato na fase líquida e fase sólida. A temperatura foi mantida constante em 25°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

Após 24 horas procedeu-se a filtração do volume de cada frasco de modo que fosse possível a separação das partículas do adsorvente da fase líquida. O volume filtrado foi coletado em frascos kitassato de capacidade igual a 500 mL sendo, a seguir, retirado 1 mL e disposto em balão volumétrico de 100 mL, que foi avolumado com solução de ácido acético glacial 0,25 % (v/v). A

concentração de corante na solução foi determinada usando um Espectrômetro de Ultra Violeta, região do visível, marca Cary 50, no comprimento de onda de 624nm.

### *Obtenção das Isotermas de adsorção em batelada*

Os modelos teóricos de adsorção utilizados neste estudo são os de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é representado pela forma linearizada na Eq. 1.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left( \frac{1}{q_m b} \right) \frac{1}{C} \quad (1)$$

Onde  $q$  é a capacidade de adsorção do material em estudo, em mg do adsorvente por g do material adsorvedor (mg/g);  $q_m$  e  $b$  são as constantes de Langmuir que indicam a capacidade de adsorção máxima do material (mg/g) e energia de adsorção respectivamente e  $C$  é a concentração de equilíbrio (mg/L). As isotermas do modelo de Langmuir foram obtidas graficamente colocando os termos  $1/q$  versus  $1/C$ . As constantes de adsorção foram calculadas com a equação da reta obtida, através do coeficiente linear, sendo igual a  $1/q_m$  e angular, sendo igual a  $1/q_m b$ .

O modelo de Freundlich é dado pela Eq. 2.

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde  $q_e$  é quantidade de adsorvato adsorvido por material adsorvedor (mg/g);  $K$  e  $n$  são as constantes de adsorção de Freundlich que indicam a capacidade de adsorção do material adsorvedor (mg/g) e a eficiência do processo de adsorção respectivamente e  $C_e$  é concentração do adsorvato na condição de equilíbrio (mg/L).

As isotermas do modelo de Freundlich foram obtidas graficamente, com o artifício de linearização, colocando os termos  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ . As constantes de adsorção foram calculadas com a equação da reta obtida, através do coeficiente linear, sendo igual a  $\log$  de  $K$  e angular, sendo igual a  $1/n$ .

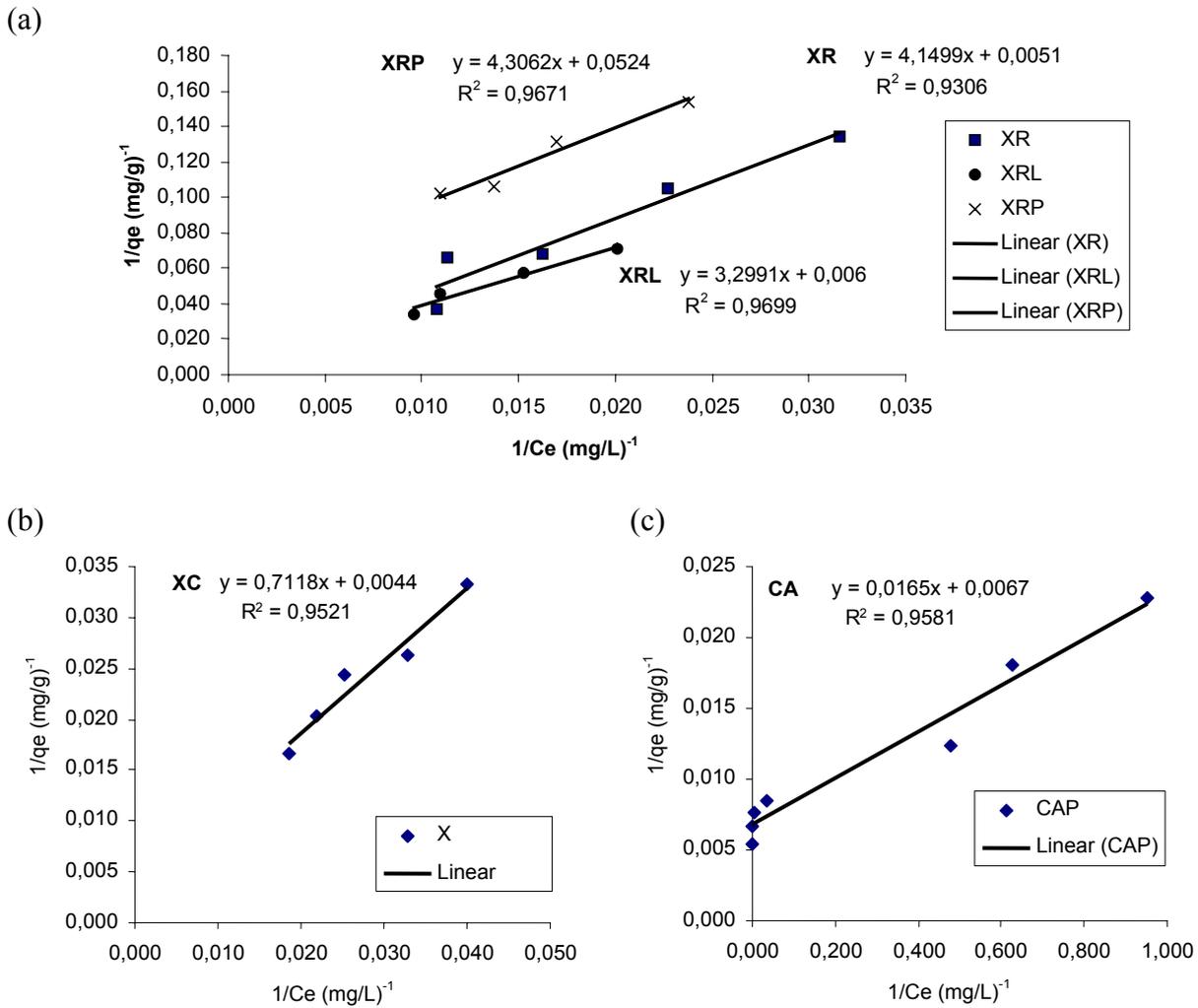
### **Resultados e Discussão**

A Figura 1 mostra as isotermas linearizadas de Langmuir para as amostras de xisto e CAP, sendo: (a) XRP, XR e XRL, para concentração do adsorvato de 120 mg/L e (b) XC e (c) CAP para concentração do adsorvato de 600 mg/L.

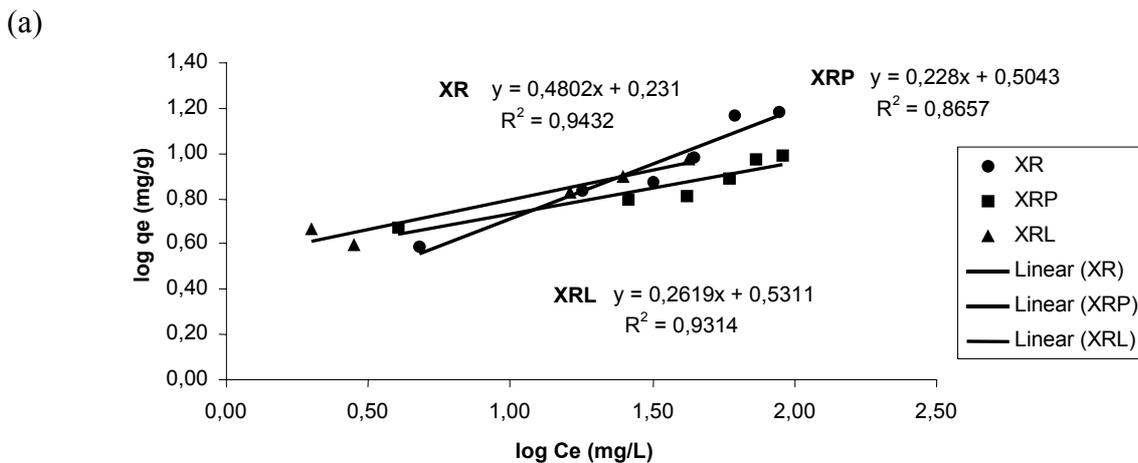
As isotermas linearizadas de Freundlich para as amostras de xisto e CAP são apresentadas na Figura 2, sendo: (a) XRP, XR e XRL, para concentração do adsorvato de 120 mg/L e (b) XC e (c) CAP para concentração do adsorvato de 600 mg/L.

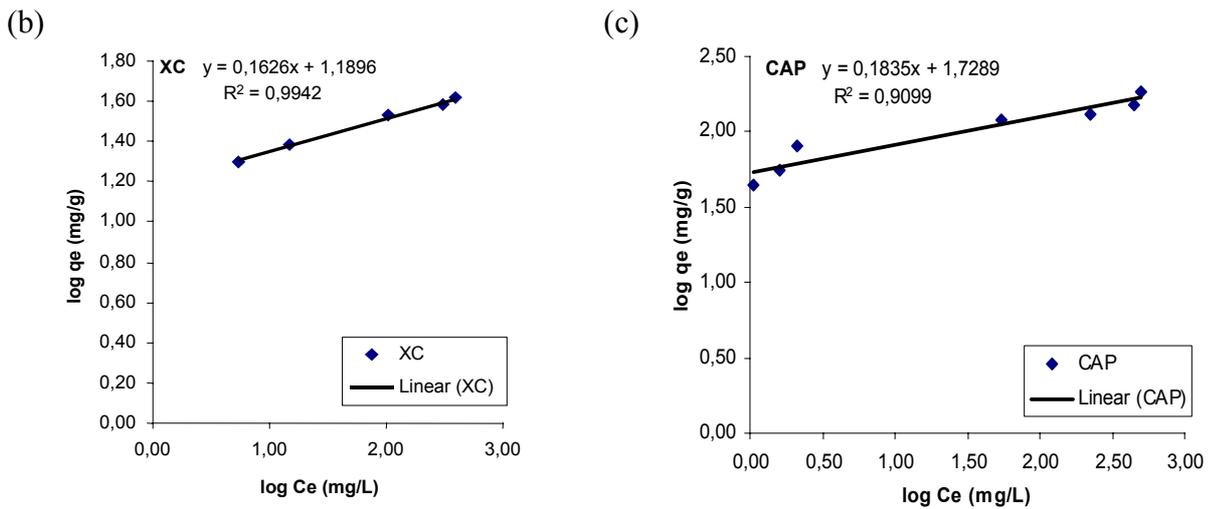
Na Figura 3 são apresentadas algumas isotermas obtidas com os ensaios para o xisto e seus respectivos valores estimados para os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo: (a) XR, (b) XRP.

As constantes de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich para as diversas amostras de xisto e CAP foram calculadas a partir das equações das retas dadas nas Figuras 1 a 2 e estão listadas na Tabela 1.

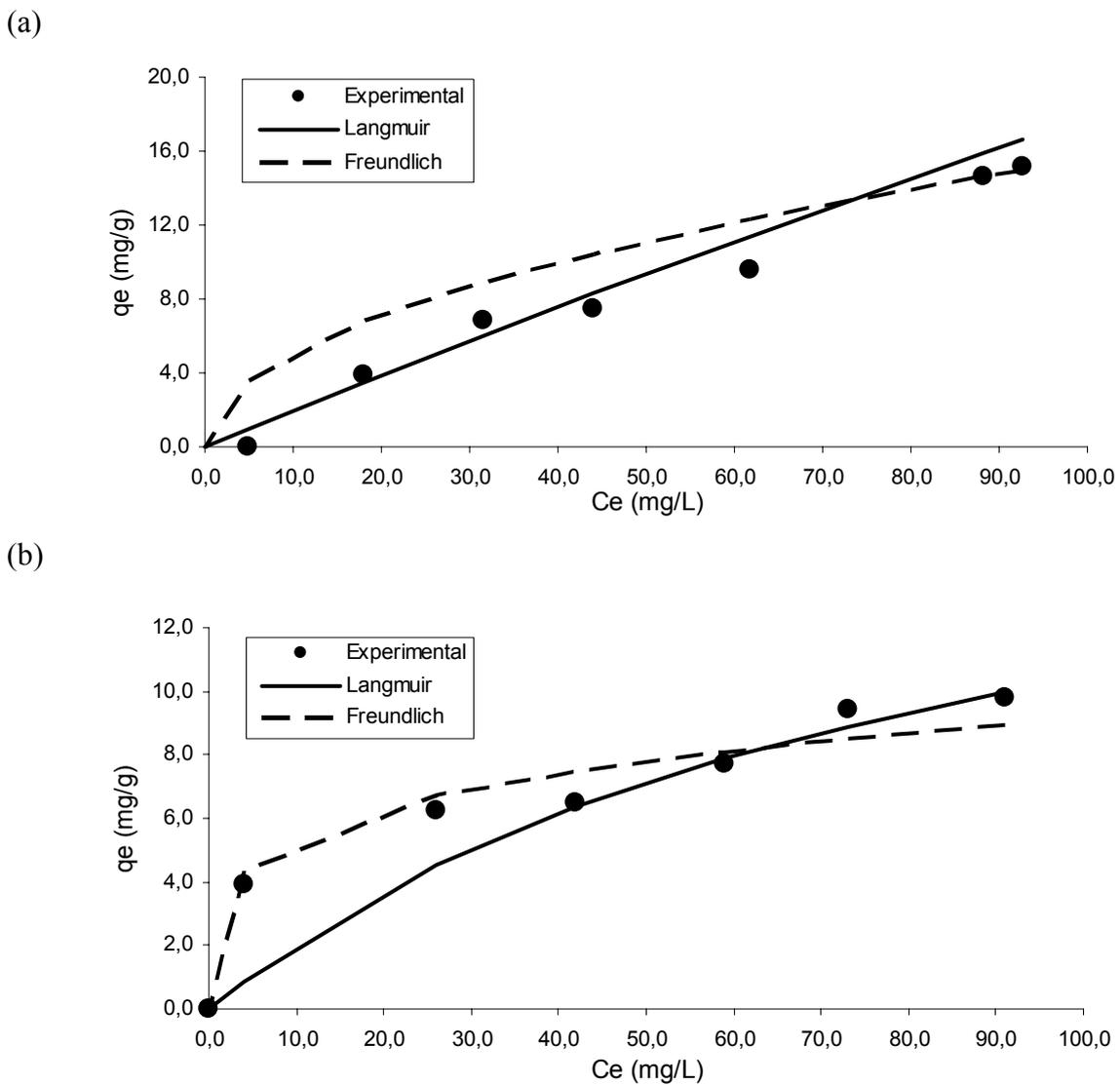


**Figura 1** – Isotermas de Langmuir para: (a) XRP, XR e XRL, para concentração do adsorvato igual a 120 mg/L; (b) XC e CAP, para concentração do adsorvato igual a 600 mg/L.





**Figura 2** - Isotermas de Freundlich para: (a) XRP, XR e XRL, para concentração do adsorvato de 120 mg/L; (b) XC e (c) CAP para concentração do adsorvato de 600 mg/L.



**Figura 3** - Isotermas experimentais e teóricas para: (a) XR, (b) XRP.

**Tabela 1** – Constantes de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich

		Langmuir		Freundlich		
		$q_m$	$b$	$K$	$n$	
Concentração do adsorvato (mg/L)	120	XR	196,1	0,001	2,1	1,70
		XRL	166,8	0,012	1,3	0,65
		XRP	19,1	0,012	3,2	4,37
	600	XC	227,3	0,310	15,5	6,15
		CAP	149,2	0,406	53,6	5,45

Os dados da Tabela 1, obtidos dos cálculos com as isotermas de adsorção das Figuras 1 e 2, mostram que os adsorventes de xisto estudados possuem elevada capacidade de adsorção e se adequaram melhor ao modelo de Langmuir do que ao de Freundlich, com exceção ao XRP que apresentou baixa capacidade de adsorção e melhor adequação ao modelo de Freundlich (Figura 3).

Os melhores resultados para o XC e CAP foram obtidos em concentração de 600 mg/L, onde as capacidades de adsorção foram de 227,3 e 149,2 mg/L, respectivamente, quando avaliados pela constante de Langmuir e, 15,5 e 53,6 mg/L, respectivamente, quando avaliados pela constante de Freundlich. Observa-se que o modelo de Freundlich foi o mais adequado.

As amostras de XC e CAP também foram avaliadas em uma solução de corante com concentração igual a 120 mg/L e apresentaram resultados diferentes dos encontrados com a concentração de 600 mg/L, provavelmente devido a poucos estados de equilíbrios obtidos com as massas dos adsorventes utilizadas, prejudicando a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich e a obtenção destas constantes de adsorção.

O XRP foi o único valor disperso em relação aos demais para a constante de Langmuir, contudo apresentou-se coerente quando na avaliação pelo modelo de Freundlich. Este adsorvente é proveniente da retortagem conjunta de xisto e pneus, e deste modo, acredita-se que o carbono da pirólise de pneus esteja interferindo na adsorção do corante.

A constante  $n$  indica a eficiência do processo de adsorção, e deve ser sempre maior que 1, e quanto mais próximo de 10 for este valor, mais favorável será o processo, deste modo, verifica-se que o XC apresentou maior  $n$  do que o CAP (6,15 contra 5,45).

### Conclusões

Os resultados obtidos nos testes de adsorção em batelada com o azul de metileno indicam que o xisto possui boa capacidade de adsorção em relação ao carvão ativo em pó comercial (CAP), dada pelos melhores resultados da constante de Langmuir: CAP igual a 149,2, XC igual a 227,3, XR igual a 196,1, XRL igual a 166,8 mg/g. Apenas os adsorventes XC e CAP apresentaram melhores resultados em relação às demais amostras com o modelo de Freundlich, sendo  $K$  igual a 14,5 e 53,6 mg/g respectivamente.

Os resultados encontrados neste estudo para o xisto retortado e os finos de xisto, que são subprodutos industriais sem valor agregado, mostram que existe potencial de aplicação destes materiais como adsorventes de contaminantes no tratamento de águas residuárias.

### Agradecimentos

Os autores agradem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo - ANP - e da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-CEFET-PR). Indústrias Químicas Carbomafra S.A. e SIX/PETROBRAS pelo fornecimento do carvão ativo e do xisto respectivamente.

## Referências

- Al-Asheh, S., Banat, F., Masad, A. *Environmental Geology*, 44, 333-342, 2003.
- Al-Asheh S., Banat F., Masad, A. *Environmental Geology*, 45, 1109-1117, 2004.
- Al-Qodah, Z. *Water Resources*, 34, 4295-4303, 2000.
- ASTM - *American Society for Testing and Materials*. ASTM 2652, 1976.
- Banat F., Al-Asheh S. *Environmental Engineering and Policy*, 2, 85-90, 2000.
- Bell, P.R.F., Greenfield, P.F., Corney, M.W., Taylor, T., Moore, A.J. Effectiveness of Raw and Spent Shales as Adsorbents. in *Proceeding do 2nd Australian Workshop on Oil Shale*, Brisbane, p. 282-287, 1984.
- Braile, P.M., Cavalcanti, J.E.W.A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. CETESB, São Paulo, 1993.
- Charlesworth, J. M. *Fuel*, 65, 1159-1163, 1986.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente, *CONAMA*, 357, Brasília, 2005.
- Darwish, N., Halhouli, K., Al-Dhoun, N. *Separation Science and Technology*, 31, 705-714, 1996.
- Denizli, A., Okan, G., Ucar, M. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 2411-2418, 2002.
- Fox, J.P., Jackson, D.E., Sakaji, R.H. in *Proceeding do Colorado School of Mines*, Colorado, p. 311-320, 1980.
- Gharaibeh, S.H., Abu-El-Sha'r, W.Y., Al-Kofahi, M.M. *Environmental Geology*, 39, 113-116, 1998.
- Metcalf e Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, Ed., Boston, 2003.
- Ortiz, N. Tese de Doutorado. IPEN/USP, São Paulo-SP, Brasil, 2000.
- Oumam, M., Abourriche, A., Adil, A., Hannache, H., Pailler, R., Naslain, R. Birot, M., Pillot, J-P. *Ann. Chim.Sci.Mat*, 28, 59-74, 2003.
- Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N. *Water Research*, 19, 869-873, 1985.
- Ricou, P., Lécuyer, I., Le Cloirec, P. *Water Science and Technology*, 39, 239-247, 1999.
- Roostaei, N. Master Degree. University of Ottawa. Canada, 1999.
- Sleiko, F.L. *Adsorption Tecnology*. Marcel Decker, New York, 1985.
- Tütem, E., Apak, R., Ünal, Ç.F. *Water Resources*, 32, 2315-2324, 1998.
- Zhu, S., Bell, P.R.F., Greenfield, P.F. *Water Resources*, 29, 1393-1400, 1995.