



ESTUDO PRELIMINAR DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM XISTO RETORTADO

Rosalvo Stachiw* (CPGEI/UTFPR/PG),
Tânia Mezzadri Centeno (CPGEI/UTFPR, PD),
Flávio Neves Junior (CPGEI/UTFPR, PD),
Dirce M. Golin (PPGQ/UFPR, PG),
Lívia Mari Assis (PPGEM/UTFPR, PD)
rosalvo@cpgei.cefetpr.br

RESUMO

Os subprodutos de processos industriais têm sido estudados como material adsorvedor para remoção de poluentes em águas residuárias como alternativa ao uso do carvão ativo comercial. O presente trabalho traz um estudo preliminar da capacidade de adsorção em xisto retortado, subproduto do processo PETROSIX/PETROBRAS, através das análises de microporosidade e mesoporosidade. Os resultados preliminares mostram que o xisto retortado pode ser empregado na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos.

ABSTRACT

By-products of industrial processes have been studied as adsorbent material for removal of pollutants in residuary waters as alternative to the use of commercial active carbon. The objective of this work is a preliminary study of adsorption capacity in pyrolyzed shale oil, by-product of the PETROSIX/PETROBRAS process, through the analyses of microporosity and mesoporosity. Preliminary results indicate that the pyrolyzed shale oil can be used in the adsorption of organic and inorganic composites.

INTRODUÇÃO

Os processos de adsorção são eficientes para o tratamento de águas residuárias, entretanto o alto custo do adsorvente convencional, como o carvão ativado, restringe a sua aplicação.

A pesquisa de novos materiais tem contribuído para o aproveitamento de uma grande quantidade de resíduos, potencialmente poluidores, conferindo valor a estes e reduzindo o custo do adsorvente usado no tratamento de águas residuárias.

As cinzas, provenientes da combustão de biomassa, têm demonstrado bom potencial para a retenção de íons metálicos em meios aquosos. As cinzas de plantas podem remover cobre de um meio aquoso com uma eficiência de até 70% (Panday et al., 1985) e quando usadas cinzas de lodo de esgoto, a remoção do metal pode ser superior a 98% (Pan et al., 2003). As cinzas de bagaço de cana também demonstraram um bom potencial para a remoção de metais pesados (Ricou et al., 1999).



O xisto também tem sido estudado como material adsorvedor, sendo os estudos de Fox et al. (1980) e Bell et al. (1984) alguns dos trabalhos pioneiros. Posteriormente as potencialidades de adsorção em xisto foram estudadas por Charlesworth (1986), Darwish et al. (1996), Tütem et al. (1998), Al-Qodah (2000) e Al-Asheh et al. (2004), entre outros.

O xisto, sem qualquer tratamento prévio, pode ser empregado para a remoção de compostos fenólicos presentes em meios aquosos, observando-se uma capacidade máxima de adsorção de 5 *mg/g* (Darwish et al., 1996).

O xisto ativado com ácido clorídrico foi usado para a remoção de clorofenóis (2-clorofenol e 2,4-diclorefenol). A retenção obtida foi de 9,2 *mg/g* para o 2,4 diclorefenol e de 9,2 *mg/g* para o 2-clorofenol (Tütem et al., 1998). Na remoção de compostos nitrogenados (piridina, quinolina e 2,6-dimetilperidina) de óleo de xisto, uma amostra de xisto ativado com ácido removeu 90% dos contaminantes nitrogenados (Charlesworth, 1986).

O xisto pirolisado e ativado (com ativação física, através do CO₂ e química, através do ZnCl₂) pode reter até 6,03 *mg/g* de 4-nitrofenol em soluções aquosas (Al-Asheh et al, 2004).

As cinzas de xisto também podem ser utilizadas para a remoção de corantes de meios aquosos com eficiência de até 90% (Al-Qodah, 2000).

Este trabalho apresenta um estudo preliminar sobre a potencialidade do uso do xisto retornado como material adsorvedor.

OBJETIVOS

Com a tendência observada na literatura, o xisto pode ser encarado como um material adsorvedor em potencial. Neste sentido, este trabalho apresenta um estudo preliminar da capacidade adsorvedora do xisto retornado, subproduto do processo PETROSIX/PETROBRAS. Os ensaios realizados são para a microporosidade, com o índice de iodo, e mesoporosidade, com o corante azul de metileno.

METODOLOGIA



Materiais

As amostras utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela SIX (Superintendência da Industrialização do Xisto), unidade de negócios da PETROBRAS, e são os finos de xisto (XC), anterior ao processo de retortagem, xisto retortado (XR), subproduto do processo PETROSIX/PETROBRAS e xisto retortado no laboratório (XRL), obtido em condições de trabalho controladas.

Para 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.

Métodos

A determinação se um adsorvente é bom ou não vai depender muito dos objetivos que se quer atingir com seu emprego. Os ensaios realizados com as amostras de xisto, em especial o xisto retortado, objetivam determinar a capacidade deste adsorvente em reter adsorvatos orgânicos e inorgânicos. Desta maneira, são empregados testes para avaliar a microporosidade, através do índice de iodo, e mesoporosidade, com o teste padrão de azul de metileno.

Os testes realizados são normalizados pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e normalmente empregados para adsorventes como o carvão ativo comercial.

A microporosidade de um adsorvente é determinada com o índice de iodo, que é expresso como o peso do iodo em miligramas que podem ser adsorvidos em uma grama do adsorvente. A molécula do iodo é relativamente pequena e assim fornece uma medida da área microporosa, disponível aos pequenos adsorvatos, tal como adsorvatos inorgânicos. O método empregado para a quantificação do índice de iodo segue a norma ASTM 2652 (1976).

A determinação da mesoporosidade do xisto foi baseada na norma ASTM D3860 (1979). Os resultados expressos por esta determinação são freqüentemente externados para uma medida da área superficial disponível aos adsorvatos orgânicos (moléculas orgânicas) com tamanho molecular semelhantes às do azul de metileno.

A capacidade máxima de adsorção é obtida com o modelo de adsorção de Langmuir, cuja forma linearizada é dada a seguir:

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

Onde q é a capacidade de adsorção do material em estudo, 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.

Os testes de adsorção em batelada foram realizadas com solução de azul de metileno nas concentrações de 120 e 600 mg/L , sendo esta determinada na solução, após o tempo de equilíbrio com o adsorvente, com um Espectrômetro de Ultra Violeta, região do visível, marca Cary 50, no comprimento de onda de 624nm.

RESULTADOS

A FIG.1 mostra a concentração do azul de metileno (120 mg/L) remanescente na solução após a adição das massas dos adsorventes, na FIG.2 a concentração inicial é de 600 mg/L , ambos para o ensaio da mesoporosidade. A TAB.1 mostra resumidamente os ensaios para a microporosidade (índice de iodo) e mesoporosidade (capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno).

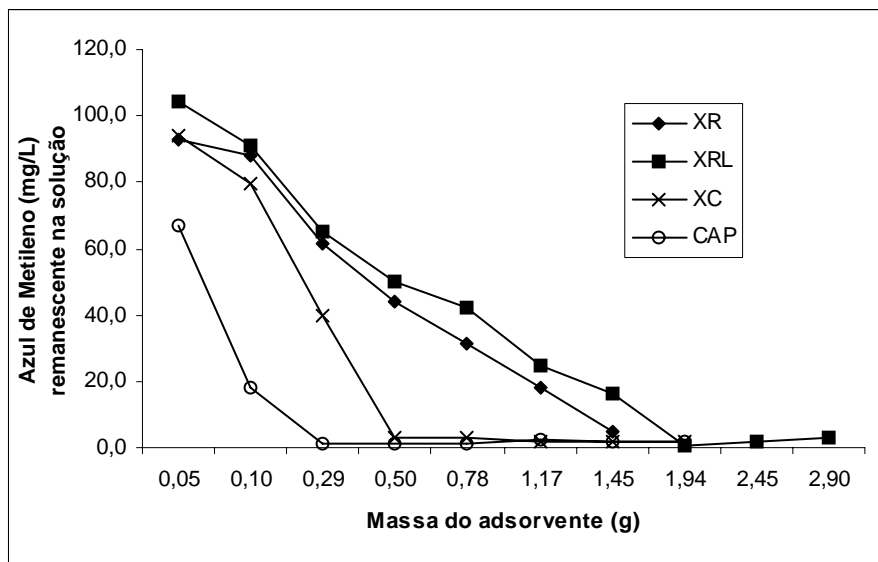


FIG. 1 – Ensaio para a mesoporosidade: Azul de metileno (120 mg/L) remanescente na solução após o estado de equilíbrio para XR, XRL, XC e CAP.

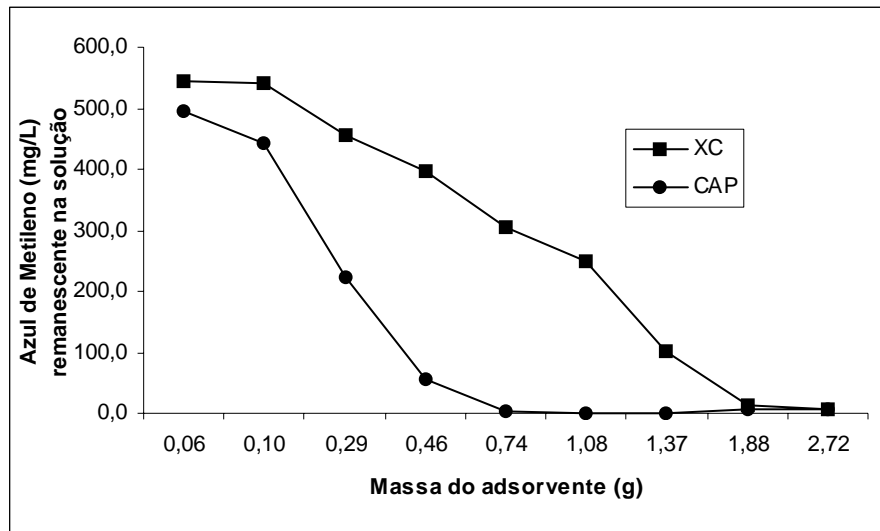


FIG. 2 – Ensaio para a mesoporosidade: Azul de metileno (600 mg/L) remanescente na solução após o estado de equilíbrio para XC e CAP.

TAB. 1 – Resumo dos dados obtidos para as amostras de xisto e carvão ativo em pó.

Amostras	Parâmetros analisados	
	Mesoporosidade Azul de metileno (mg/g)	Microporosidade Índice de iodo (mg/g)
XR	196,1	55
XRL	166,8	72
XC	227,3	72
CAP	149,2	630

DISCUSSÃO

As concentrações remanescentes do corante azul de metileno nas soluções aquosas tratadas com as amostras de xisto e carvão ativado são mostradas na FIG.1. Observa-se que a amostra XC, de xisto e a amostra CAP, do carvão ativo, foram as que demonstraram maior capacidade de retenção do corante. Devido a isto, um novo teste foi realizado para estas duas amostras, empregando uma solução de corante de concentração igual a 600 mg/L para estas duas amostras (FIG.2).

Apesar da redução da concentração do adsorvato ser mais pronunciada com o CAP em relação às amostras de xisto, verificadas na FIG.1 e FIG. 2, todas as amostras de xisto apresentaram melhor desempenho para o teste de mesoporosidade, representadas pelas melhores capacidades máximas de adsorção do corante azul de metileno (TAB.1).



Os valores para a mesoporosidade ($CAP= 149,2 \text{ mg/g}$, $XR= 196,1 \text{ mg/g}$, $XRL= 166,38 \text{ mg/g}$ e $XC= 227,3 \text{ mg/g}$) foram calculados com os dados obtidos, mostrados nas FIG.1 e FIG.2, e com a ajuda das isotermas de adsorção (não apresentadas neste estudo), utilizando o modelo de Langmuir (Equação 1).

O índice de iodo obtido para as diversas amostras de xisto foram relativamente baixos ($XR = 55 \text{ mg/g}$, $XRL = 72 \text{ mg/g}$ e $XC = 72 \text{ mg/g}$) em relação ao carvão ativo comercial (630 mg/g). Isto é justificável quando se analisa a procedência dos materiais em estudo: o carvão ativo comercial é produzido cujo índice de iodo acima de 600 mg/g é um parâmetro de qualidade que precisa ser atingido; já o xisto, trata-se de material de ocorrência natural, no caso do XC ou um subproduto industrial, no caso do XRL e XR.

CONCLUSÃO

A mesoporosidade expressa pela adsorção do corante azul de metileno foi mais significativa nas amostras de xisto do que no carvão ativo em pó comercial. Já para a microporosidade, as amostras de xisto ficaram bem abaixo do carvão ativo.

A microporosidade é importante na retenção de moléculas pequenas, tais como os gases. Para meios líquidos normalmente exige adsorvatos mesoporosos, para a retenção de moléculas orgânicas.

Desta maneira, pode-se dizer que as amostras de xisto possuem maior área disponível a grandes do que a pequenos adsorvatos. Sendo assim indicado como um adsorvente, principalmente o xisto retornado, por ser um subproduto industrial de baixo valor agregado, em substituição ao carvão ativo comercial. A indicação se refere a moléculas de tamanho semelhantes às do azul de metileno (orgânicas), e, em menor grau, mas não menos importante, para adsorvatos semelhantes aos do iodo (inorgânicas).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem 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).



REFERÊNCIAS

1. AL-ASHEH S., BANAT F., MASAD, A. Kinetics and Equilibrium Sorption Studies of 4-Nitrophenol on Pyrolyzed and Activated Oil Shale Residue. In: **Environmental Geology**, v. 45, n. 8, p. 1109-1117, 2004.
2. AL-QODAH, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. In: **Water Resources**, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, 2000.
3. ASTM - American Society for Testing and Materials: Norma para Análise de Carvão Ativado Comercial - ASTM 2652/76.
4. ASTM - American Society for Testing and Materials: Adsorptive Capacity of Carbon by Isotherm Technique – ASTM D3860/79.
5. 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: **2nd Australian Workshop on Oil Shale**, Brisbane, Australia, p. 282-287, 1984.
6. CHARLESWORTH, J. M. Removal of Nitrogen Compounds from Shale Oil by Adsorption on to Acid-Treated Shale Ash. In: **Fuel**, v. 65, n. 8, p. 1159-1163, 1986.
7. DARWISH N., HALHOULI K. E AL-DHOON N. Adsorption of Phenol from Aqueous Systems onto Spent Oil Shale. In: **Separation Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 705-714, 1996.
8. FOX J.P., JACKSON D.E. E SAKAJI R.H. Potential Uses of Spent Shale in the Treatment of Oil Shale Retort Water. 13th Oil Shale Syrup. In: Proceeding: **Colorado School of Mines**, Golden, Colorado, p. 311-320, 1980.
9. PAN, S-C., LIN, C-C., TSENG, D-H. Reusing Sewage Sludge Ash as Adsorbent for Copper Removal from Wastewater. In: **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, n. 1, p. 79-90, 2003.
10. PANDAY, K.K., PRASAD, G. E SINGH, V.N. Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash. In: **Water Research**, v. 19, n. 7, p. 869-873, 1985.
11. RICOU, P., LÉCUYER, I, LE CLOIREC, P. Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} by Adsorption onto Fly Ash and Fly Ash/Lime Mixing. In: **Water Science and Technology**, v. 39, n. 10-11, p. 239-247, 1999.
12. TÜTEM, E., APAK, R. E ÜNAL, Ç.F. Adsorptive Removal of Chlorophenols from Water by Bituminous Shale. In: **Water Resources**, v. 32, n. 8, p. 2315-2324, 1998.