

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial
utilizando xisto retornado**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Machado Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Luiz Fernando Schettino

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Antônio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-38-9

STA -49

Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retortado

Patrícia Ferreira Prado

Química, M.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ

Cláudia Duarte da Cunha

Engenheira Química, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, Pesquisadora/Bolsista Funcate – CETEM/MCT

Selma Gomes Ferreira Leite

Engenheira Química, D.Sc., Professora Titular da EQ/UFRJ

Fernando Jorge Santos Oliveira

Engenheiro Químico, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Petróleo Brasileiro S.A

CETEM/MCT

2008

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Cláudia Duarte da Cunha

Editoração Eletrônica

Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado / Patrícia Ferreira Prado et al. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

57p. (Série Tecnologia Ambiental, 49)

1. Resíduos industriais. 2. Aproveitamento de resíduos. 3. Remoção de arsênio. 4. Xisto retornado. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Prado, Patrícia Teixeira. III. Cunha, Cláudia Duarte. IV. Leite, Selma Gomes Ferreira. V. Oliveira, Fernando Jorge Santos. VI. Série.

CDD – 628.43

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Arsênio	14
2.2 Petróleo	19
2.3 Xisto	21
2.4 Sorção	25
3 EXPERIMENTAL	30
3.1 Material sorvente	30
3.2 Experimentos de sorção (sistema batelada)	30
3.3 Experimentos de sorção (sistema contínuo)	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Sistema em batelada	36
4.2 Sistema contínuo	39
5 CONCLUSÕES	50
BIBLIOGRAFIA	51

RESUMO

O uso de sistemas sortivos na remoção de metais pesados de efluentes industriais surge como uma boa alternativa aos métodos convencionais de tratamento. Neste trabalho foi demonstrado o potencial de uso do xisto retornado como material sorvente de óleo e arsênio provenientes de um efluente real de uma Unidade de Beneficiamento de Minério de Xisto.

Isotermas foram construídas com o objetivo de estudar o comportamento de sorção de arsênio em sistema em batelada, nas condições de equilíbrio, e os pontos experimentais foram ajustados de acordo com a equação de Langmuir. Esse procedimento é útil para avaliação do desempenho de materiais sortivos. O xisto retornado obteve um valor de captação máximo (q_{max}) para arsênio de 4,39 mg/g, superando as capacidades previamente divulgadas para outros materiais sorventes.

Os experimentos de sorção em sistema contínuo, utilizando colunas de leito fixo contendo o xisto retornado como recheio, foram realizados de duas formas: o primeiro utilizando uma única coluna e o segundo utilizando duas colunas ligadas em série.

O sistema com uma coluna atingiu o ponto de ruptura para o arsênio com 3,5 horas de tratamento, e nesse ponto houve uma remoção de 90% do arsênio presente em solução. A concentração de óleo nesse sistema atingiu o nível permitido para descarte de óleo (CONAMA), também com 3,5 horas de tratamento, alcançando um percentual de remoção de 80% do óleo em solução.

O outro sistema proposto, com duas colunas em série, atingiu o seu ponto de ruptura para arsênio com aproximadamente 8 horas de tratamento, apresentando um percentual de remoção de 93%, aumentando em 100% o tempo de serviço desse sistema em relação ao anterior.

Com relação à remoção de óleo, esse sistema se mostrou eficiente, pois, no período de 24 horas, a concentração ainda estava abaixo dos limites permitidos pela legislação.

Palavras-chave

Sorção, xisto retortado, arsênio, óleo

ABSTRACT

The use of sorbent materials in removing oil and heavy metals from industrial effluents emerges as an alternative method to conventional treatments. The present work evaluated the reuse of retorted shale as a potential sorbent material for arsenic and oil from an industrial effluent.

Isotherms were raised in order to study the arsenic sorption in batch system, in equilibrium conditions, and the experimental data were fitted to the Langmuir model. This procedure is useful to evaluate sorbent materials performance. The retorted shale tested exhibited a good metal uptake capacity for arsenic ($q_{\max} = 4.39 \text{ mg/g}$) in relation to other materials mentioned in the literature.

The sorption experiments in continuous system using fixed-bed column were accomplished with retorted shale. The following two systems were tested: The first one using one fixed-bed column and the second using two serial fixed-bed columns.

The system containing one fixed bed column reached the breakthrough point for arsenic in 3.5 hours of treatment, and at this point, 90% of soluble arsenic removal was reached. The oil concentration in this system reached the limit value recommended for oil by CONAMA (Environmental National Council) in the same period of time, obtaining 80% of oil removal from solution.

The other proposed system containing two fixed-bed serial columns reached the breakthrough point for arsenic in approximately 8 hours of treatment (93% of arsenic removal), showing a 93% arsenic removal, increasing 100% the service time in comparison with the previous one. Regarding the oil removal, this system had an efficient performance, showing values of oil concentration below the recommended threshold limit in a contact time of 24 hours.

Keywords

Sorption, retorted shale, arsenic, oil

1 | INTRODUÇÃO

O aumento mundial das atividades industriais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de ecossistemas com o acúmulo de poluentes tais como: metais pesados, compostos sintéticos e resíduos provenientes de várias fontes. Em consequência, crescente atenção de todos os setores da sociedade vem sendo dada aos perigos contra a saúde e danos ocasionados por poluentes, em especial pelos metais pesados, no meio ambiente (Silva, 2006).

Devido aos grandes avanços tecnológicos e conseqüentemente à geração de resíduos e o seu lançamento indiscriminado no meio ambiente sem tratamento prévio adequado, causando a contaminação do solo e da água do nosso planeta, faz-se necessário inovadoras linhas de pesquisa para o tratamento desses resíduos, intensificando os estudos relativos ao tratamento desses agentes poluidores e ao desenvolvimento de tecnologias “limpas”.

Técnicas convencionais como precipitação química, troca iônica e processos de separação por membranas, podem apresentar limitações na remoção de metais pesados de rejeitos industriais. O resultado da precipitação química é a produção de uma lama tóxica que torna difícil a recuperação do metal. A aplicação da troca iônica e processos de separação por membrana apresentam um alto custo, especialmente quando as concentrações de metal no rejeito são baixas (Seky e Suzuki, 2002).

Recentemente, processos de sorção têm atraído grande atenção devido a sua capacidade de tratar águas e/ou soluções contaminadas com baixas concentrações de metal pesado. Este processo, usado como uma alternativa para o tratamento

de efluentes contaminados com metais pesados, objetiva minimizar os efeitos nocivos da disposição inadequada desses elementos no meio ambiente (Hayashi, 2001). Vários materiais sorventes têm sido testados para determinar a capacidade de remoção das duas espécies inorgânicas de arsênio (As^{3+} e As^{5+}) comumente encontradas em águas tanto residuais como as de consumo humano (Gupta *et al.*, 2005).

A biossorção, sorção por via biológica, pode ser realizada com algas, fungos, bactérias entre outros biomateriais. Diversas espécies de algas são conhecidas pela sua capacidade de retenção de metais em soluções aquosas e têm sido utilizadas como biosorventes em efluentes industriais para remoção de metais pesados (Kuyukak e Volesky, 1998).

Um método de reaproveitamento de resíduos agroindustriais também tem sido proposto para remoção de metais pesados. Segundo Pino *et al.* (2006), a utilização de biomassas residuais de origem agrícola, devido ao baixo custo, pode significar eficiência na remoção de metal. Dentre as biomassas utilizadas podemos citar: bagaço de cana, pó da casca de coco, palha da casca de coco e *Sargassum* sp..

Atualmente têm-se estudado, também, a utilização do xisto retornado, resíduo sólido proveniente da pirólise do minério de xisto, para obtenção do óleo de xisto, como um material sorvente não convencional e de baixo custo para remoção de óleo e/ou metais pesados. O desenvolvimento dessa tecnologia se faz necessário devido ao fato do Brasil ter uma das maiores reservas de minério de xisto no mundo (Pimentel *et al.*, 2007).

A investigação do desempenho do material sorvente é fundamental para sua aplicação industrial e para o projeto de equipamentos. Portanto, para o emprego eficiente desses materiais

na purificação de águas e recuperação de metais, torna-se importante a compreensão da interação desses com o metal. Normalmente esta análise é realizada através de estudos de equilíbrio do sistema em batelada (Cetinkaya *et al.*, 1999).

Devido à grande eficiência dos processos de sorção, geralmente a preferência ocorre pela utilização de processos contínuos em reatores de leito fixo. A vantagem está no fato de se ter uma alta densidade do sorvente no leito permitindo tratar elevados volumes de efluentes (Volesky *et al.*, 2003).

Considerando a necessidade de soluções para o problema de poluição por metais pesados, este projeto foi desenvolvido para estudar o processo de remoção de arsênio e óleo presentes em um efluente real, proveniente de uma unidade de beneficiamento de minério de xisto, utilizando xisto retornado como material sorvente.

Para atingir este propósito foi construída a isoterma de sorção para o arsênio utilizando o modelo de Langmuir.

Posteriormente foi feita a avaliação do desempenho do xisto retornado na remoção de óleo e arsênio de efluente industrial, utilizando colunas de leito fixo em regime contínuo, em diferentes configurações (1 e 2 colunas em série).

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 | Arsênio

O arsênio elementar foi descrito pela primeira vez por Paracelso, por volta de 1520 d.C., tendo sido obtido pela redução de compostos de arsênio. A palavra arsênio ao longo da história sempre esteve associada as suas propriedades mortais, sendo considerado um veneno em potencial (Windholz, 1976).

O arsênio é um metalóide sólido, cristalino e acinzentado, que pode existir em 4 estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e arsênio elementar (0). As espécies solúveis ocorrem, geralmente, nos estados de oxidação 3+ e 5+ (Viraraghavan, 1999), e o arsênio elementar não ocorre naturalmente no ambiente (Gorby, 1994 *apud* Sakuma, 2004).

Na crosta terrestre, o arsênio é pouco abundante e raros minerais deste elemento são encontrados. Geralmente estão sob a forma de arsenitos, arseniatos e alguns óxidos que podem estar associados como elemento constituinte em alguns sulfetos como, por exemplo, na arsenopirita (FeAsS) que é o mineral de arsênio mais comumente encontrado em áreas de mineração (Smedley e Kinniburgh, 2002).

As fontes antropogênicas incluem atividades relacionadas à utilização de pesticidas, aos rejeitos provenientes da mineração, ricos em arsênio, efluentes industriais da manufatura de vidros e cerâmicas e em efluentes derivados do refino de petróleo. Na agricultura, o arsênio encontra-se nos herbicidas e fertilizantes (Anirudhan e Unnithan, 2007).

De acordo com Silva (1997), o arsênio sofre vários tipos de reações, tais como: oxido-redução, precipitação-dissolução,

adsorção-dessorção e metilação, que controlam a sua mobilização e bioacumulação no ambiente. Teores de arsênio na água ou a sua disponibilidade no organismo de seres vivos é influenciada mais pela sua especiação do que pela quantidade total presente

Nos monitoramentos ambientais ou biológicos é importante conhecer as espécies químicas presentes, principalmente no caso de ingestão de água contaminada com arsênio, pois é muito importante conhecer as formas químicas envolvidas. Para isso é necessário fazer a especiação, que é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento na matriz, sendo que estas espécies juntas constituem a concentração total do elemento na amostra (Barra *et al.*, 2000). Este tipo de análise, portanto, desempenha um relevante papel na avaliação da toxicidade do arsênio em diferentes matrizes.

A especiação do arsênio é observada à partir do comportamento das suas espécies. Em certos ambientes as espécies de arsênio se apresentam da seguinte forma:

- **As³⁺**: É o estado reduzido do arsênio, sendo mais solúvel e móvel do que a forma oxidada **As⁵⁺**. Combina-se com grupo –SH (sulfidril) e é a espécie mais tóxica do arsênio.
- **As⁵⁺**: É o estado oxidado do arsênio, sendo geralmente menos móvel do que a espécie **As³⁺**. Possui semelhanças químicas com o fosfato e é a forma menos tóxica do arsênio.

2.1.1 | Toxicidade

O arsênio permanece como a fonte mais comum de contaminação e envenenamento por metalóide ou metal pesado na ingestão crônica, perdendo somente para o chumbo. A toxicidade aguda do arsênio inorgânico ingerido pelo homem aumenta com a solubilidade do composto, e a ingestão crônica do elemento tem sido associada a efeitos adversos à saúde (Sakuma, 2004).

Os altos níveis de toxicidade de arsênio são bem conhecidos, pois compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente quanto por inalação, sendo a extensão da absorção dependente da solubilidade do composto e da espécie. A maior parte do arsênio ingerido é absorvida pelo estômago e intestino, entrando em contato com a corrente sanguínea. Uma vez inalado, o arsênio também pode ser, através do pulmão, levado até a corrente sanguínea, porém em menor proporção. O grau de toxicidade do arsênio depende de sua forma química, estado de oxidação, estado físico do elemento, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação, natureza do substituinte, entre outros, não dependendo exclusivamente da sua concentração no meio (Mandal e Suzuki, 2002).

A maior parte do arsênio absorvido pelo corpo humano é convertida no fígado para a sua forma menos tóxica (espécie orgânica) sendo eliminado pela urina. Sendo assim, o arsênio não possui o comportamento de se acumular no corpo humano, salvo em casos de exposição aguda (Sakuma, 2004).

Dentre os vários efeitos sobre a saúde humana, associados a um longo período de exposição e ingestão acentuada de arsênio, que ocorre principalmente pelo consumo de águas ricas

neste elemento, citam-se disfunções cardiovasculares, desordens neurológicas, diabetes, desordens hematológicas, câncer em diferentes órgãos (fígado, pele e rins), arterosclerose, além da formação de ceratoses, que consistem no crescimento anormal da camada córnea da epiderme, semelhantes a grandes calosidades. A intoxicação por arsênio pode ocasionar a arsenicose e induzir a distúrbios gastrointestinais, entre outros problemas (Rahman *et al.*, 2001).

Conforme descrito por Viraraghavan *et al.* (1999), a ordem decrescente de toxicidade dos compostos de As é a seguinte: arsina (AsH_3) > arsenito (AsO_3^{3-}) > arseniato (AsO_4^{3-}) > ácidos alquil arsênicos > compostos orgânicos de arsênio > arsênio elementar (As^0). Para o ser humano, o arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (ácido monometilarsônico, MMA e ácido dimetilarsínico, DMA). Devido à alta toxicidade, a concentração de arsênio é regulamentada por órgãos competentes, onde se define limites baixíssimos para águas de consumo humano (Dembitsky e Rezanka, 2003).

A contaminação de águas por arsênio tem gerado sérios problemas por todo o mundo, com destaque para Índia e Bangladesh, onde os níveis de contaminação dessas águas por arsênio atingem níveis de 1000 $\mu\text{g/L}$. Alguns países da Europa, como Grécia, Finlândia, Itália, Hungria, por exemplo, convivem com o problema da contaminação por arsênio nas reservas de águas utilizadas para consumo humano (Nordstrom, 2002). Considerando o impacto letal do arsênio na

saúde humana, autoridades ambientais têm tomado atitudes mais severas quanto à presença de arsênio na água. Várias organizações como a *World Health Organization* (WHO) e a *National Health and Medical Research Committee* (NHMRC) da Austrália, em 1996, recomendaram a concentração de 10 µg/l como limite máximo de contaminante (LMC) para arsênio em água para consumo; porém, somente em 2003, o LMC para arsênio foi reduzido de 50 para 10 µg/L, pela Comissão Européia (Mondal *et al.*, 2007).

Em decorrência do risco de intoxicação por exposição a baixas concentrações por tempo prolongado, os limites máximos permitidos de arsênio e de outros elementos potencialmente tóxicos em água potável vêm diminuindo ao longo do tempo. Dessa forma, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), a Organização Mundial de Saúde (WHO) e o Ministério da Saúde, através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde do Brasil (ANVISA), vêm diminuindo os valores de concentrações de arsênio permitidos em águas potáveis e outras matrizes. A atual compreensão dos problemas provocados pela ingestão de arsênio via água potável, levou o Ministério da Saúde do Brasil a reduzir o limite da concentração máxima permitida de arsênio em águas potáveis para 10 µg/l (Portaria 518/2004 – Ministério da Saúde) e o mesmo valor para águas de superfície e subterrânea, através da Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), portanto, cinco vezes inferior ao limite anterior que era de 50 µg/l (Resolução 20/1986). Para despejo de efluentes, a concentração máxima permitida de arsênio é de 500 µg/l, segundo a Resolução 357/2005 do CONAMA.

2.2 | Petróleo

2.2.1 | Composição

O petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) é uma mistura de hidrocarbonetos, apresentando coloração variando de castanho escuro até o negro. Apresenta em sua composição fração sólida, líquida e gasosa. A fração líquida é denominada óleo cru, que é formada, basicamente, por moléculas constituídas por átomos de carbono e de hidrogênio, denominados de hidrocarbonetos. Além dos hidrocarbonetos, o óleo cru apresenta, em menor proporção, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos sulfurados, água e metais pesados (Fontana, 2004).

De acordo com a origem do petróleo, a composição química e as propriedades físicas do óleo cru podem variar demasiadamente, e é devido a esses fatores (complexidade e variabilidade na composição) que se encontram dificuldades para o tratamento de áreas contaminadas por tal substância .

O petróleo apresenta vários graus de toxicidade, sendo os compostos aromáticos os mais tóxicos, seguidos pelos cicloalcanos e alcanos (Zhu *et al.*, 2001).

2.2.2 | Utilização e meio ambiente

Os registros mais antigos da utilização do petróleo datam de períodos anteriores à Era Cristã onde este era obtido de exudações naturais encontradas em todos os continentes e usado para diversos fins (Thomas, 2001).

Mais recentemente, a utilização dos derivados do petróleo, para a obtenção de combustíveis e polímeros sintéticos, contribuiu para a expansão do mercado do petróleo. A ampliação das atividades e a utilização de grandes aportes de matérias-primas e insumos pela indústria do petróleo vêm aumentando o número de casos de contaminação ambiental. Esses fatores têm gerado pressão por parte da sociedade e dos órgãos ambientais competentes para um controle dessa contaminação (Silva, 2005).

A poluição causada por petróleo e seus derivados têm sido um dos principais problemas ambientais das últimas décadas. Diversas técnicas físicas, químicas e biológicas vêm sendo desenvolvidas para a remoção de óleo ou redução dos seus efeitos sobre o ecossistema.

Dentre as tecnologias desenvolvidas para reduzir ou eliminar esses contaminantes podemos citar os processos de sorção, que tem despertado bastante interesse. Esses processos se mostram eficazes para serem associados ao tratamento de efluentes contendo metais pesados e até mesmo contaminantes orgânicos.

Atualmente, há um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de processos para o tratamento de água visando redução da contaminação a níveis aceitáveis para o descarte. Para despejo de efluentes contendo óleo mineral, a concentração máxima permitida pelo órgão ambiental para descarte em corpos receptores é de 20 ppm, segundo a Resolução 357/2005 do CONAMA.

2.3 | Xisto

O xisto betuminoso é uma rocha silto-argilosa, denominada “folhelho oleígeno”, que apresenta um conteúdo apreciável de hidrocarbonetos disseminados em seu meio mineral. Os agentes químicos e microrganismos transformam, ao longo de milhões de anos, a matéria orgânica presente nessas rochas em um complexo orgânico de composição indefinida, denominado querogênio (gerador de cêra), que, quando convenientemente aquecido, produz um óleo semelhante ao petróleo (Pimentel *et al.*, 2007).

As reservas de xisto existente são extremamente abundantes e estima-se que a quantidade de óleo seja muitas vezes superior à obtida em alguns poços de petróleo (Pimentel, 2007).

A segunda maior reserva de xisto conhecida no mundo, encontra-se no Brasil e sua exploração teve início em 1970. Atualmente, apenas quatro países no mundo possuem em atividade unidades que fazem o aproveitamento comercial dos recursos do xisto para obtenção de óleo e produção de energia (Figura 1). Dentre esses países, o Brasil se destaca como detentor da tecnologia mais avançada (Pimentel *et al.*, 2008).

A Unidade de Industrialização de Xisto no Brasil está localizada em São Mateus do Sul, no estado do Paraná. Esta unidade está sob a maior reserva brasileira de xisto, que é a Formação Irati, da qual são extraídas diariamente 7.800 toneladas de xisto. Em consequência, há geração de um rejeito sólido (xisto retornado) que representa 80 a 90% da matéria prima de alimentação do processo (Pimentel *et al.*, 2008). A Figura 2 apresenta a ocorrência de xisto no Brasil.



Fonte: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/index.asp>

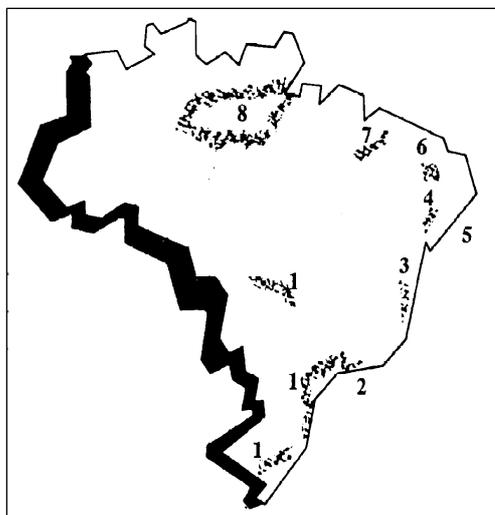
Figura 1. Maiores reservas de rochas oleíferas do mundo

O volume de óleo contido no xisto compreende cerca de 7% do volume da rocha. Esse óleo não é facilmente separado e extraído pelos solventes comuns. Os métodos mais utilizados para separá-lo são retortagem, combustão ou liquefação (Pimentel *et al.*, 2007).

A disposição no ambiente do xisto retornado, que é um subproduto natural do beneficiamento do xisto betuminoso, é considerado o principal problema para a indústria de beneficiamento do minério. O xisto retornado tem, em sua composição, elevado teor de silício (57%) dentre outros elementos, como fósforo, cálcio, magnésio e enxofre. Ele é rico em micronutrientes e possui cadeias carbônicas fossilizadas, tratando-se de um material quelatizado naturalmente.

Atualmente, devido às pressões sociais que visam conter os desequilíbrios ecológicos provocados pelo descarte de resíduos industriais, têm-se desenvolvido pesquisas no sentido de

buscar soluções para a utilização econômica desses resíduos (Prado e Fernandes, 2001; Carvalho, 2000; Prado *et al.*, 2001).



Fonte: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/processo/index.asp>

Figura 2. Ocorrência de xisto no Brasil: 1) Formação Irati; 2) Vale do Paraíba – São Paulo; 3) Maraú – Bahia; 4) Formação Santa Brígida – Bahia; 5) Alagoas; 6) Ceará; 7) Formação Codó-Maranhão; 8) Formação Curuá-Pará, Amazonas e Amapá

Segundo Pimentel e colaboradores (2007), o xisto retornado possui vários grupos funcionais que possuem alto potencial de adsorção de metais pesados. Assim, um conjunto de análises químicas e físicas encontradas na literatura (Tabelas 1 e 2), referente a amostras provenientes dessa unidade de processamento do xisto, nos mostra parte da composição química do xisto retornado, que é formado, em sua maioria, por óxidos ácidos, básicos e anfóteros, e que garantem na superfície do

mesmo a presença de grupos ativos com habilidade para reter metais pesados (Pimentel *et al.*, 2007).

Além disso, o xisto retortado apresenta aluminossilicatos (argilominerais), como principais constituintes. Esses minerais, além dos característicos sítios de troca iônica, possuem os grupos superficiais aluminol (Al-OH) e silanol (Si-OH). Esses grupos desprotonados ($\equiv\text{Si-O}^-$ e $\equiv\text{Al-O}^-$) se ligam a metais pesados na forma de estáveis complexos superficiais (Bradl, 2004).

Tabela 1. Propriedades físicas do xisto retortado

Propriedades Físicas	Valores
Densidade aparente (g/cm ³)	0,972
Densidade real (g/cm ³)	1,139
Área superficial específica (m ² /g)	65,080
Volume total do poro (cm ³ /g)	0,058
Diâmetro médio de partícula (µm)	35,920

Fonte: Pimentel *et al.*, 2007.

Tabela 2. Composição química do xisto retortado

Composição Química (%)
SiO ₂ (55,60%)
Al ₂ O ₃ (11,40%)
Fe ₂ O ₃ (8,60%)
CaO (3,50%)
K ₂ O (2,85%)

Fonte: Pimentel *et al.*, 2007.

2.4 | Sorção

2.4.1 | Mecanismos de sorção

O termo “sorção” e seus derivados, como por exemplo, biosorção, têm origem latina no verbo “sorbere”, cuja tradução é absorver. Isso levou ao significado científico atual de “sorção”, um termo coletivo para a captação de substância gasosa ou dissolvida (sorbato) normalmente por um sólido (sorvente), sem o conhecimento exato dos mecanismos envolvidos (Pumpel e Schinner, 1997).

O processo de sorção depende de alguns fatores, tais como: natureza do sorvente, do sorbato e das condições operacionais. As características do sorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais presentes na superfície. Por outro lado, a natureza do sorbato, depende da polaridade e solubilidade. Os parâmetros que mais influenciam no mecanismo de sorção são a temperatura e o pH, e no caso da presença de outras espécies diferentes do sorbato, pode haver competição pelo sítio de sorção (Milhone, 2006).

Os efeitos negativos da geração de resíduos e seu lançamento indiscriminado no meio ambiente sem tratamento prévio adequado têm intensificado os estudos relativos ao tratamento desses agentes poluidores e ao desenvolvimento de tecnologias “limpas”.

Diferentes técnicas têm sido descobertas e estão sendo testadas para a remoção de arsênio e outros metais tóxicos de águas residuais. Das várias técnicas existentes podemos citar: floculação ou co-precipitação, troca iônica, filtração em membrana e sorção, podendo ser ou não por via biológica (biossorção).

A pesquisa para desenvolvimento dessas novas tecnologias, envolvendo a remoção de metais tóxicos de águas residuárias, tem chamado ou dirigido a atenção para a sorção/ biossorção, como uma das alternativas. O processo de sorção, utilizando diferentes materiais sorventes como o xisto retornado, se apresenta, então, como uma das alternativas atuais para o tratamento destes efluentes industriais contendo metais pesados

2.4.2 | Sistemas de sorção

Existem dois diferentes tipos de sistemas de sorção que envolve o contato apropriado entre a solução e o material sorvente: sistema em batelada e utilização de colunas de leito fixo em sistema contínuo.

Batelada

A sorção pode ser experimentalmente analisada através de processos em batelada, onde o material sorvente entra em contato com o líquido e essa mistura é submetida a uma determinada agitação de modo a promover uma melhor homogeneização e uma boa transferência de massa entre as fases sólida e líquida. O tempo de contato depende da cinética do processo de captação metálica para o material utilizado (Ferreira, 1998). Esse método possui a vantagem de apresentar operação simples, fácil e de baixo custo (Carmona, 2000).

Contínuo

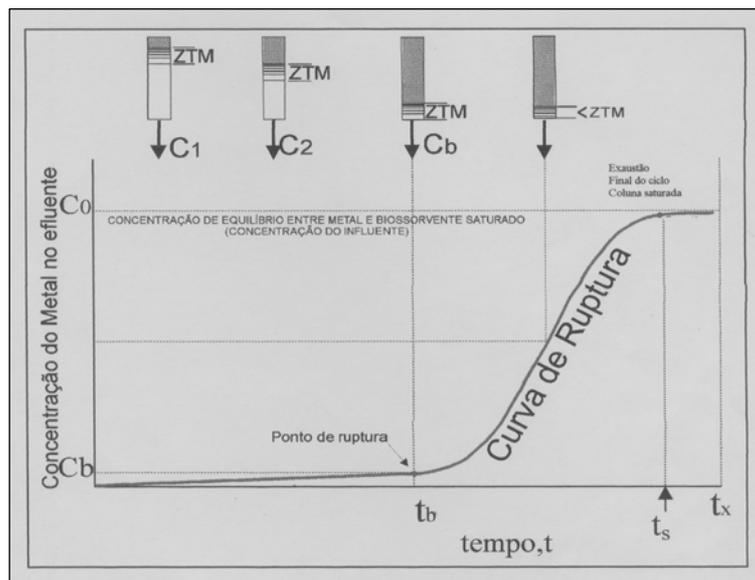
Para a remoção contínua de metais pesados, a configuração mais eficaz é a de coluna em leito fixo, também utilizada para a troca-iônica (Volesky *et al.*, 2003).

Esse sistema é representado por um arranjo em colunas onde o material sorvente é empacotado, apresentando uma granulometria que pode variar de 4 a 250 mesh. Normalmente estão em uma disposição fixa, de modo que não se movam com a percolação do líquido (leito restrito), que pode apresentar fluxo descendente ou ascendente, sendo este último o melhor método de contato líquido-sólido (Volesky, 1990).

Após a saturação, a coluna é retirada do processo operacional e o seu material sorvente será regenerado ou substituído para utilização em novos ciclos de sorção. Duas ou mais colunas poderão ser utilizadas para um melhor desempenho e aumento da capacidade do sistema (Volesky, 2001).

O desempenho geral de uma coluna de leito fixo operando a uma vazão constante está relacionado ao comprimento e a largura da zona de sorção. (Volesky *et al.*, 2003). Esta região de sorção é formada entre a seção da coluna que se encontra saturada de metal pesado e a seção que ainda apresenta material sorvente “não saturado”. Durante o progresso de saturação do material sorvente, esta região se move ao longo da coluna na direção da vazão do líquido. Quando a região de saturação do sorvente alcança o fim da coluna, a concentração do metal na corrente de saída rapidamente aumenta e o tempo útil da coluna chega ao fim. Este é o ponto de ruptura, e o tempo antes de ocorrer à ruptura é o chamado tempo de serviço da coluna (Figura 3) (Padilha, 2003).

De acordo com Valdman (2000), a sorção contínua em coluna de leito fixo oferece várias vantagens, dentre elas altos rendimentos de operação e uma relativa facilidade no aumento de escala através de testes preliminares de bancada.



Fonte: Ferreira, 1998.

Figura 3. Curva de ruptura (*breakthrough*) típica para o processo de sorção em leito fixo, mostrando o movimento da zona de transferência de massa

2.4.3 | Isotermas

As isotermas de equilíbrio são geralmente classificadas em equações empíricas e modelos mecanísticos, baseados no processo de sorção do íon metálico. Modelos de mecanismos podem ser usados não somente para representação, mas também para explicar e prever o comportamento experimental (Liu *et al.*, 2002). Assim, os modelos de isotermas propõem não somente a representação do comportamento experimental como também explica e ilustra o comportamento de sorção em

outros sistemas, baseado no entendimento do mecanismo (Wang e Chen, 2006).

Os modelos empíricos mais usados para a descrição do equilíbrio de sorção em sistema de apenas um soluto são os modelos de Langmuir e o de Freundlich (Pagnanelli *et al.*, 2002).

Isotermas de Langmuir

As isotermas de Langmuir são extensamente aceitas como um método prático de integração dos dados experimentais do processo de sorção (Hansen *et al.*, 2006). A equação do modelo de Langmuir é representada por:

$$q = q_{\max} * b * C_f / 1+b*C_f$$

Onde:

b: Constante relacionada com a energia de sorção/dessorção, (l/mg de metal).

q: Captação das espécies (mg de metal / g de sorvente).

q_{max}: Captação máxima na completa saturação da superfície (mg de metal / g de sorvente).

C_f: Concentração final do metal em solução no equilíbrio (mg/l)

Esse modelo é usado para estimar a capacidade máxima de captação do metal pelo material sorvente, através de um mecanismo simples do processo de sorção resultando em uma expressão matemática simples.

3 | EXPERIMENTAL

3.1 | Material sorvente

Foi utilizado como material sorvente, o xisto retornado, cedido por uma Unidade de beneficiamento do minério de xisto.

3.2 | Experimentos de sorção (sistema batelada)

3.2.1 | Construção da isoterma de sorção

Para a construção da isotermas de sorção, utilizou-se uma série de frascos Erlenmeyer de 500 ml contendo 100 ml da solução sintética de arsênio (III) em diferentes concentrações (0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm e 100 ppm). Posteriormente, adicionou-se a esses frascos 2,0 g/l do material sorvente (xisto retornado), na granulometria de 1,68-0,84 mm (10-20 mesh), de acordo com a metodologia descrita por Valdman (2000).

Os frascos foram agitados em agitador rotatório (NEW BRUNSWICK SCIENTIFIC) a 150 rpm, 30°C, durante 17 horas (Padilha, 2003).

Após as 17 horas de contato, a solução foi separada do material sorvente, filtrada em membrana Millipore, de 0,45µm de diâmetro de poro, e armazenada em frascos de vidro na geladeira para a análise da concentração residual do metal em questão. As amostras contendo o metal foram aciduladas com solução de HNO₃ para a sua preservação e posterior análise. Esses testes foram feitos em duplicata para cada tipo de material citado acima.

Isotermas de sorção de Langmuir

A capacidade de captação do metal pelo material sorvente pôde ser avaliada a partir de experimentos a uma dada temperatura sob condições de equilíbrio, onde o sorbato (metal) sequestrado pelo sorvente se encontrava em equilíbrio com o metal livre em solução. As isotermas de equilíbrio de sorção (curvas relacionando a concentração do sorbato na fase sólida em função da concentração do sorbato na fase líquida) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir.

Utilizando o programa computacional STATISTICA 6.0 FOR WINDOWS, os dados experimentais puderam ser ajustados para essas equações do Modelo de sorção de Langmuir ($q = q_{\max} * b * C / (1 + b * C_i)$), que fornece as estimativas das constantes de Langmuir (b e q_{\max}). O método escolhido foi o *Quasi-Newton* para o modelo de estimação de parâmetros. Essas constantes devem ser calculadas para que se possa comparar a eficiência da captação do arsênio para todos os materiais sorventes testados. Um ponto importante a ser avaliado é a constante q_{\max} da isoterma de Langmuir que representa a captação máxima de metal para uma dada quantidade de sorvente.

3.3 | Experimentos de sorção (sistema contínuo)

3.3.1 | Preparo das colunas de leito fixo

Colunas utilizando frascos do tipo Mariotte, de vidro Pyrex de 2 L, com dimensões de 19,0 cm de altura por 12,0 cm de diâmetro, foram preenchidas com uma proporção de 80% em massa

de minério de xisto retornado, numa faixa granulométrica de 1,68 a 0,84 mm (10-20 mesh), e 20% de areia, o que corresponde à 2,26 kg e 0,57 kg, respectivamente. O xisto retornado foi umedecido no interior da coluna, para melhor acomodação, não gerando formação de bolhas de ar, o que poderia causar a formação de caminhos preferenciais na passagem do efluente pelo leito sortivo.

Sistema utilizando uma coluna

Nessa primeira fase foi avaliado um sistema constituído de uma coluna, contendo como material sorvente o xisto retornado.

Foi utilizando um frasco Mariotte de 2L, conforme descrição no ítem anterior, tendo na base um sistema de entrada de líquido que passa através de um “distribuidor”, montado com pérolas de vidro, acondicionadas no interior de um frasco coberto por uma tela de aço inox.

Na montagem do recheio da coluna, foi colocada, inicialmente, uma camada de areia, seguida do material sorvente (xisto retornado) e, finalmente, mais uma fina camada de areia para dar um suporte ao recheio. A parte superior do frasco foi fechada com uma tela de aço inox para evitar arraste das frações sólidas. O sistema foi alimentado com o efluente oriundo da unidade de beneficiamento do minério de xisto retornado contendo arsênio e óleo. Foi utilizado fluxo ascendente, com o auxílio de uma bomba peristáltica, com uma vazão de 15,0 ml/min, durante 24 horas. Uma caracterização básica do efluente utilizado, relatando alguns parâmetros importantes, é mostrada na Tabela 3 e o esquema descrito acima é mostrado na Figura 4.

Alíquotas foram coletadas após percolação pelo sistema contínuo. Essa coleta foi feita pelo topo da coluna, por ser esta ope-

rada com fluxo ascendente, em intervalos de uma hora, por um período de seis horas. Nessas amostras foram feitas análises das concentrações do arsênio e do teor de óleos e graxas.

Tabela 3. Caracterização básica do efluente utilizado

PARAMÊTROS	VALORES MÉDIOS
Fenóis (mg/l)	13,70
Sulfetos (mg/l)	434,00
Óleos e Graxas Totais(mg/l)	32,50 - 137,20
DQO (mg/l)	3505,00
Fosfato Total (mg/l)	19,10
Nitrogênio Total (mg/l)	668,40
Nitrogênio Orgânico (mg/l)	78,29
Nitrogênio Amoniacal (mg/l)	590,10
Sólidos Totais (mg/l)	2174,00
Sólidos suspensos totais (mg/l)	154,00
Sólidos dissolvidos totais (mg/l)	2020,00
Sólidos sedimentáveis (ml/l)	<0,10
pH	7,30
Especiação do arsênio	As (III) 20% e As(V)80%

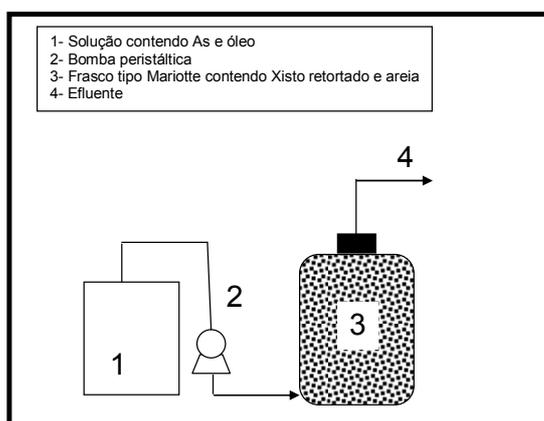


Figura 4. Esquema do sistema contínuo de uma coluna

Sistema utilizando duas colunas em série

Foram utilizadas duas colunas que operaram interligadas em série, de modo que a coluna posterior pudesse fazer o tratamento da solução efluente da coluna anterior. O sistema contínuo, conforme projetado, foi alimentado com um efluente oriundo da unidade de beneficiamento do minério de xisto retornado contendo arsênio e óleo, em fluxo ascendente, com o auxílio de uma bomba peristáltica com uma vazão de 15,0 ml/min, a partir da primeira coluna. O esquema descrito acima é mostrado na Figuras 5.

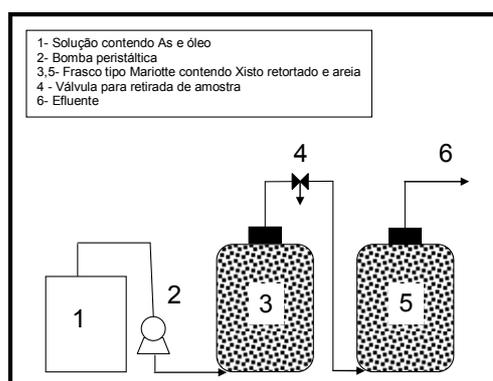


Figura 5. Esquema do sistema contínuo de duas colunas em série

Amostras do efluente tratado foram coletadas em pontos entre as colunas e no final do sistema, em intervalos de 1 hora para quantificação de arsênio e em intervalos de duas horas para a quantificação de óleo, por um período de oito horas. O tempo total de operação do sistema em todos os experimentos foi de 24 horas, baseado nos resultados obtidos nos ensaios preliminares. Todas as amostras foram armazenadas na geladeira em frascos de vidro âmbar para determinação da concentração de

arsênio e de óleo residual. As amostras para análise de arsênio foram acidificadas com HNO_3 . Foi feito um acompanhamento do pH, ao longo do processo, a fim de determinar possíveis variações significativas.

Através da avaliação das curvas de ruptura obtidas para cada coluna, em função do tratamento do efluente, foi possível avaliar o desempenho do sistema contínuo. Foram levantadas curvas da concentração residual de arsênio e óleo presentes no efluente processado pelo sistema contínuo em função do intervalo de tempo determinado.

3.3.2 | Determinações analíticas

Arsênio

A determinação quantitativa das concentrações de arsênio no efluente, antes e após a realização dos experimentos, foi realizada por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com geração de hidreto (HG-GF/ASS) e retenção no tubo de grafite tratado com irídio depositado termicamente. Essas determinações quantitativas foram feitas pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Óleos e graxas

O método EPA 9071-B (método gravimétrico) foi utilizado para a determinação do teor de óleos e graxas residuais nas amostras.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sorção, denominada como a ligação de metais pesados a materiais sorventes, tem sido extensivamente explorada pelo seu potencial na remoção de metais pesados tóxicos de soluções aquosas e é reconhecida como uma alternativa em potencial para as tecnologias existentes para recuperação de correntes residuárias industriais e águas. O uso de materiais residuais, ou subprodutos industriais, na remoção de íons metálicos tem recebido uma considerável atenção, devido a eficiência e o menor custo (Volesky, 1998).

O sucesso da aplicação industrial da sorção requer tanto a existência de sorventes com alta capacidade e propriedades físicas adequadas como o conhecimento minucioso do comportamento desses sorventes sob condições dinâmicas (Valdman, 2000).

4.1 | Sistema em batelada

As isotermas de sorção em sistemas de batelada têm sido utilizadas para as investigações preliminares na determinação, por exemplo, de alguns parâmetros, como q_{max} . Porém, somente através desse parâmetro não podemos ter dados precisos para o aumento de escala em sistemas de leito fixo (Gupta *et al.*, 2005).

Já os contaminantes orgânicos (hidrocarbonetos), mesmo em pequenas quantidades, são difíceis de serem removidos, (Braga *et al.*, 2005). Por isso, vários processos de separação já são empregados pelas indústrias de produção de petróleo e refinarias. Dentre os processos de separação utilizados, a sorção tem começado a despertar o interesse de pesquisadores,

por ser um processo eficaz para tratamento de efluentes orgânicos e metais pesados, utilizando, por exemplo, materiais sintéticos como as zeólitas (Dallago e Smaniotto, 2005). Vários outros materiais sorventes têm sido utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos e metais pesados, provenientes do petróleo. O carvão ativado tem sido um dos mais empregados por apresentar, principalmente, grande capacidade de adsorção. Possui, contudo, um elevado custo, abrindo espaço para novas pesquisas em torno de materiais sorventes inéditos (Jimenez *et al.*, 2004).

4.1.1 | Construção e avaliação das isotermas

O desempenho do xisto como material sorvente foi avaliado através da construção da isoterma de sorção para arsênio. As isotermas são muito utilizadas para descrever resultados experimentais de captação de íons metálicos por materiais sorventes e biomassas (Volesky *et al.*, 1998).

O equilíbrio de sorção tem por objetivo estudar a condição ideal do processo na qual o material sorvente apresenta sua melhor condição de remoção do metal que pode ser verificada através da capacidade de retenção do metal pesado pelo sorvente. O cálculo dos parâmetros q_{max} e b , foram feitos através da equação de Langmuir .

Sob certas condições, a forma da isoterma de Langmuir é bastante empregada. A abrangência do seu uso, no ajuste de dados experimentais em estudos de sorção, é devido às aplicações rotineiras e sua conveniência na determinação da capacidade de sorção máxima (q_{max}). É também uma maneira de sistematizar dados à altas concentrações. O problema com o

modelo é que ele não mostra o processo químico envolvido (Ferreira, 1998).

A constante b serve como um indicador da ascensão da isoterma na região de baixas concentrações residuais que refletem a força ou afinidade do material sorvente pelo soluto. Quanto maior o valor de b , mais inclinada será a isoterma na região de baixas concentrações indicando alta afinidade pela espécie a ser sorvida (Davis *et al.*, 2000).

A Tabela 4 apresenta o valor de q_{\max} obtido através da equação de Langmuir para o xisto retornado, assim como para outros materiais sorventes citados na literatura. O valor da constante b obtido foi de 0,014 e o coeficiente de correlação (R^2) foi 0,985, acenando para a adequação do modelo clássico de Langmuir na avaliação desse material adsorvente.

Tabela 4. Sorção de arsênio por alguns materiais sorventes ajustados pelo modelo de Langmuir e seus respectivos q_{\max}

MATERIAIS ADSORVENTES	q_{\max} (mg/g)	REFERÊNCIAS
Areia com óxido de ferro	2,86	Gupta <i>et al.</i> , 2005
<i>Lessonia nigrescens</i>	28,20	Hansen <i>et al.</i> , 2006
Carvão ativado	1,02	Bunnaul <i>et al.</i> , 1999
Hematita	0,40	Zhang <i>et al.</i> , 2004
Sorgo	3,60	Haque <i>et al.</i> , 2007
Mistura de óxido de terras raras	2,94	Raichur e Panvekar, 2002
Minério de ferro	11,30	Zhang <i>et al.</i> , 2004
<i>Active Bauxalol</i>	2,14	Fuhrman <i>et al.</i> , 2005
Xisto retornado	4,39	Presente trabalho

A solução utilizada nesse experimento, para a construção das isotermas, foi uma solução sintética de arsênio (III) por ser essa a espécie mais tóxica desse elemento, e por este íon apresentar, também, menor sorção, utilizando então a condi-

ção mais limitante para avaliação da captação por parte dos materiais sorventes.

O valor de q_{\max} obtido para o xisto retornado, mostrado neste trabalho, quando comparado com os valores de q_{\max} obtidos na literatura, superam, em alguns casos, as capacidades previamente divulgadas para os outros materiais sorventes (Tabela 4). Este fato indica que o xisto retornado possui capacidade de reter arsênio, atendendo ao objetivo deste trabalho, que é maximizar o uso do xisto retornado no sistema contínuo. O xisto retornado é um resíduo de baixo custo, abundante na Unidade de beneficiamento do minério de xisto, justificando, dessa forma, a maximização do uso desse resíduo no tratamento em questão.

De acordo com Pimentel *et al.* (2007), o xisto retornado pode ser usado como um eficiente material sorvente para íons de cobre e chumbo, pois em experimentos em batelada, utilizando soluções sintéticas com concentração inicial de 200 ppm de cada um desses íons metálicos, isoladamente, foi detectada a remoção de até 55% dos mesmos.

4.2 | Sistema contínuo

Uma forma de avaliar o desempenho do material utilizado como sorvente em leito fixo é através da variação da concentração da solução efluente em função do tempo. Os perfis das curvas de concentração de arsênio e óleo residual *versus* tempo foram obtidos para uma concentração inicial de arsênio na faixa de 1 a 12 ppm e para óleo na faixa de 39 a 125 ppm. Essa variação se deve ao fato do efluente ser oriundo de remessas diferentes.

Através de testes preliminares foi possível observar, também, a alta afinidade do xisto retornado pelo óleo, o que sugere ser este um bom material para compostos de caráter apolar.

Sistema contínuo utilizando uma coluna

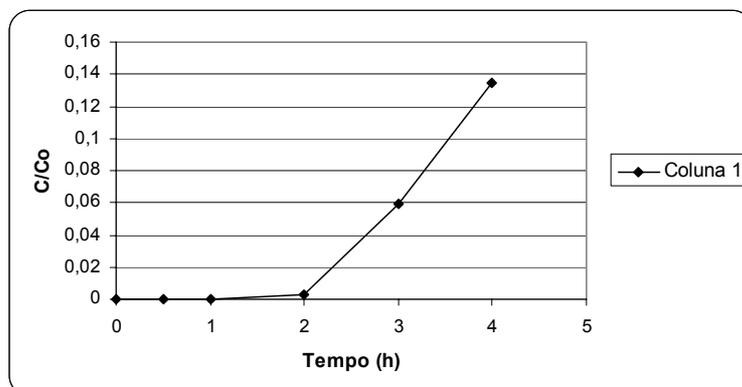
Nesta etapa do trabalho são apresentados os resultados obtidos com os experimentos conduzidos em regime contínuo, incluindo as curvas de ruptura da coluna contendo como recheio o xisto retornado. Os valores de pH de todas as amostras coletadas foram medidos e nenhuma variação significativa foi observada em relação ao valor inicial da solução de alimentação do sistema, se mantendo constante em torno de 7,00.

O bombeamento foi contínuo na vazão de 15 ml/ min e a coluna operou de maneira estável e sem problemas que pudessem afetar o sistema.

A Figura 6 mostra o perfil da captação (curva de ruptura) para arsênio neste sistema. A concentração inicial de arsênio no efluente a ser tratado foi de 6,50 ppm.

O desempenho da coluna está relacionado com o comprimento e a largura da zona de adsorção, que é desenvolvida entre a seção da coluna que está saturada com o metal e a seção que contém o sorvente livre. Quando esta zona de adsorção (Z_{ad}), ou zona de transferência de massa (U), alcança a parte superior do leito e a concentração do soluto no efluente começa a aumentar, o sistema inicia, então, a ruptura. Este ponto é chamado de ponto de ruptura, isto é, o instante em que se percebe, pela primeira vez, a presença de metal no efluente acima da concentração limite. Neste trabalho foi utilizada como padrão de referência a concentração máxima permitida para

descarte pela resolução do CONAMA (nº 357/2005) que é de 0,5 ppm.



Conc. Inicial de arsênio: 6,5 ppm

Figura 6. Curva de ruptura para arsênio utilizando sistema contínuo com uma única coluna

Observando a curva relativa à coluna 1 (xisto retornado) nota-se que o ponto de ruptura (0,5 ppm de acordo com o CONAMA (RESOLUÇÃO nº 357/2005)) foi atingido em torno de três à quatro horas, onde obteve-se um volume de efluente tratado em torno de 3,5 litros. Uma razão para que o ponto de ruptura seja alcançado rapidamente, pode ser pelo fato dos sítios livres de sorção não se mostrarem tão disponíveis, ocorrendo a formação de caminhos preferenciais, que dificultariam o processo de sorção (Volesky *et al.*, 2003).

De acordo com os dados obtidos na tabela 5, nota-se, também, que nesse período de três horas, houve uma remoção de arsênio de aproximadamente 94%, em relação à concentração inicial de 6,5 ppm.

Dados semelhantes foram obtidos por Gupta *et al.* (2005) que descreveu a captação máxima de arsênio (III) com três horas de percolação em um sistema contínuo utilizando coluna com 52 cm de altura, tendo como leito fixo uma mistura de areia com óxido de ferro. A concentração inicial de arsênio foi de 0,4 ppm e a vazão utilizada foi de 10 ml/min, obtendo 80% de remoção.

Tabela 5. Dados da concentração residual de arsênio após tratamento em sistema contínuo contendo uma coluna

TEMPO (h)	CONCENTRAÇÃO (ppm) COLUNA 1 (xisto retortado)
1h	0,001
2h	0,019
3h	0,387
4h	0,873
5h	-
6h	-
7h	-
8h	-
24h	-

Concentração inicial de arsênio : 6,5 ppm

- : pontos que não foram coletados por estar acima do limite permitido

Ambos os trabalhos, o de Gupta *et al.* (2005) e o presente trabalho, apresentaram alto potencial de remoção, porém com condições operacionais diferentes, onde a concentração inicial de arsênio utilizada por Gupta *et al.* (2005) foi bem inferior quando comparada à concentração do efluente (6,5 ppm) utilizada neste trabalho. Esse fato sugere, então, certo potencial sortivo do xisto retortado.

Na literatura, até o presente momento, não se tem relato da utilização de xisto retortado como material sortivo para arsênio, sendo este trabalho um precursor neste tipo de sistema.

Neste mesmo sistema de colunas foi avaliado, também, o potencial de remoção de óleo presente no efluente. A concentração inicial de óleo era de 84 ppm, e a remoção pelo xisto retornado nas três primeiras horas apresentou percentuais em torno de 70%, calculados a partir dos dados mostrados na Tabela 6.

Pode-se observar que o xisto retornado se mostra como um bom material sorvente para o óleo. Este desempenho pode ser explicado pelo fato do xisto retornado ser um material mineral de porosidade elevada, apresentando, assim, uma relativa quantidade de sítios desocupados. O xisto retornado é composto por óxidos ácidos, básicos e anfóteros, o que assegura a presença de sítios ativos em sua superfície, sugerindo ao xisto retornado um bom comportamento sortivo (Pimentel *et al.*, 2007).

Tabela 6. Dados da concentração residual de óleo no sistema contínuo utilizando uma coluna.

TEMPO (h)	SAÍDA / COLUNA 1 Concentração residual de óleo (ppm)
1h	<10 **
2h	16
3h	24
4h	44

Concentração inicial de óleo : 84 ppm

** limite de quantificação de óleos e graxas: 10 ppm

Após três horas de tratamento, aproximadamente, de acordo com a resolução do CONAMA (357/2005) que estabelece a concentração de 20 ppm para despejo de óleos provenientes de efluentes industriais, o sistema já não se mostrava eficiente, pois a concentração de saída já estava acima do limite permi-

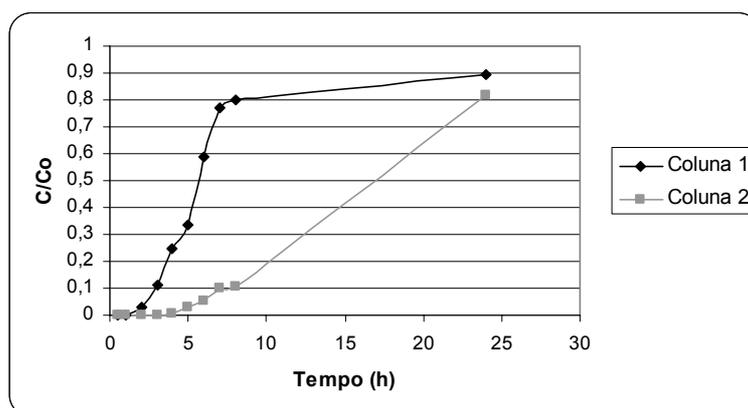
tido para despejo. Através desse sistema contínuo foi possível fazer o tratamento de aproximadamente 3 litros de solução do efluente.

Até o momento, não tem sido dada atenção ao estudo da remoção de óleo utilizando xisto retornado como material sorvente, o que torna este trabalho inovador na utilização do mesmo para essa finalidade. O uso do xisto retornado como material sorvente ainda é muito recente, o que reflete a necessidade de um estudo maior em torno das suas propriedades físico-químicas.

Sistema contínuo utilizando duas colunas em série

Com o objetivo de tentar aumentar o volume de efluente industrial tratado, de acordo com os padrões de descarte relatados na resolução do CONAMA (nº 357/2005), neste experimento em coluna foi utilizado um sistema de operação contendo 2 colunas ligadas em série. Essas colunas eram compostas de frascos Mariotte, conforme descrição no item anterior, tendo como leito sorvente o xisto retornado. Os procedimentos operacionais utilizados nesse sistema foram os mesmos para o primeiro experimento com uma coluna.

A Figura 7 mostra o perfil da captação (curva de ruptura) para arsênio no sistema de duas colunas ligadas em série. A concentração de entrada do arsênio no efluente era de 11,4 ppm, por ter sido esse efluente coletado em ocasião diferente do utilizado anteriormente.



Conc. Inicial de arsênio: 11,4 ppm

Figura 7. Curva de ruptura para arsênio pela adsorção contínua utilizando duas colunas em série

Os dados apresentados pelo gráfico, mostram uma saturação abrupta da primeira coluna (xisto retornado). Isso se deve ao fato de que esta coluna recebe o efluente com maior concentração de arsênio, sendo, portanto, eficiente para gerar um efluente compatível com as normas da legislação em apenas 2 horas de operação, ponto no qual esta atingiu o seu ponto de ruptura. Ao se comparar a eficiência desta primeira coluna com a do sistema anterior, pode-se observar que houve um déficit no tempo de tratamento do efluente, de acordo com as normas do CONAMA (RESOLUÇÃO 357/2005). Este fato pode ser atribuído à maior concentração de arsênio no efluente utilizado na segunda bateria de experimentos.

A segunda coluna de xisto retornado apresentou uma capacidade de tratamento maior do que a primeira, por esta receber um efluente com menor concentração desse elemento, supor-

tando um tempo de serviço maior. Com 6 horas de operação, aproximadamente, a segunda coluna foi capaz de tratar o efluente de acordo com a resolução do CONAMA (RESOLUÇÃO 357/2005), atingindo o ponto de ruptura nesse tempo (Tabela 7).

Sendo assim, a segunda coluna aumentou a eficiência do sistema, prolongando por mais 4 horas a operação da mesma, em relação ao tempo de operação da primeira coluna.

Durante a operação, o pH observado ficou em torno de 7,00, conforme mencionado anteriormente. Através do gráfico (Figura 7), pode-se perceber uma tendência na diminuição da inclinação das curvas na medida em que se aumenta o número de colunas, o que promove, conseqüentemente, um aumento no tempo de operação do sistema até se atingir o ponto de ruptura.

O sistema, em até 24 horas de operação não havia atingido, ainda, o seu ponto de saturação, pois a concentração de saída do arsênio se mostrava abaixo da concentração inicial. Nesse ponto, havia, ainda, uma remoção de aproximadamente 50% de arsênio pelo sistema, conforme mostra os dados da Tabela 7.

Tabela 7. Concentração residual de arsênio no sistema contínuo contendo duas colunas em série

TEMPO (h)	COLUNA 1	COLUNA 2
	Concentração residual de arsênio (ppm)	Concentração residual de arsênio (ppm)
1h	0,01	0,01
2h	0,35	0,01
3h	1,30	0,02
4h	2,80	0,08
5h	3,80	0,35
6h	6,70	0,58
7h	8,80	1,12
8h	9,10	1,18
24h	10,20	9,30

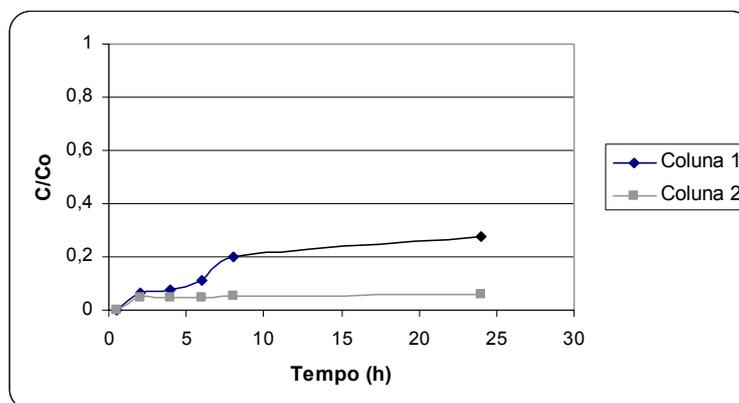
Concentração inicial de arsênio: 11,4 ppm

Colunas 1 e 2- Xisto retornado e areia

Neste mesmo sistema de duas colunas também foi avaliado o potencial de remoção de óleo presente no efluente

No gráfico (Figura 8) pode-se observar que devido ao fato desse sistema possuir duas colunas como leito sorvente o xisto retornado, a sua eficiência na remoção de óleo se mostrou muito maior do que a observada no primeiro sistema. O xisto retornado se mostra como um sorvente em potencial para o óleo, o que já era esperado conforme descrito anteriormente, visto que é um material mineral de porosidade elevada, apresentando, assim, uma relativa quantidade de sítios desocupados (Pimentel *et al.*, 2007).

De acordo com Volesky (1999), de um modo geral, o leito sorvente deve ser poroso para permitir que o líquido o atravesse com um mínimo de resistência, mas permitindo a máxima transferência de massa por entre as partículas, através do leito.



Concentração inicial de óleo: 90 ppm

Figura 8. Gráfico da sorção de óleo no sistema contínuo utilizando duas colunas em série

Para este sistema, a concentração inicial de óleo era de 90 ppm. Pelo gráfico (Figura 8) e pelos dados da tabela 8, pode-se observar que em até 24 horas de operação o sistema se mostrou eficiente para o tratamento do efluente, pois na saída, praticamente não havia óleo detectado, estando esse efluente então de acordo com a resolução 357/2005 do CONAMA, onde o limite máximo permitido para despejo é de 20 ppm. O ponto de saturação do sistema não foi observado no período estudado de 24 horas.

Tabela 8. Concentração residual de óleo no sistema contínuo utilizando duas colunas ligadas em série

	COLUNA 1	COLUNA 2
TEMPO (h)	Concentração residual de óleo (ppm)	Concentração residual de óleo (ppm)
2	<10 **	<10 **
4	<10**	<10**
6	10	<10**
8	18	<10**
24	25	<10**

Colunas 1 e 2- Xisto retortado e areia

Concentração inicial : 90 ppm

* Não detectado

** limite de quantificação de óleos e graxas 10 ppm

Ao analisar os resultados obtidos, observa-se que o sistema com duas colunas em série se mostrou mais eficiente em relação ao primeiro contendo uma colunas. O aumento na eficiência de remoção pode ser atribuído ao aumento na quantidade de sorvente, que implica em uma maior quantidade de sítios livres na superfície para ocorrer a sorção (Gupta *et al.*, 2005).

Em função do bom potencial de captação de óleo pelos sistemas empregados neste trabalho, a rápida saturação em arsênio, em relação à captação de óleo, pode ser devida ao fato dos sítios de sorção do material sorvente estarem mais

inacessíveis, dificultando o processo. Além disso, o efluente real utilizado neste trabalho possui outros componentes que, sem dúvida, estariam influenciando na captação do arsênio pelo sistema proposto.

O desenvolvimento de novas tecnologias se faz necessário para a solução de problemas relacionados ao descarte de efluentes contendo arsênio e óleo, assim como o ajuste de variáveis no sistema contínuo visando aumentar os níveis de captação. Finalmente, é importante ressaltar que este estudo apresentou uma possível aplicação do xisto retornado, um resíduo gerado diariamente em grande quantidade em Unidades de Beneficiamento de minério de xisto, agregando valor ao mesmo.

5 | CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios preliminares (construção das isotermas de sorção, segundo o modelo de Langmuir) mostraram que o xisto retornado pode ser utilizado como um potencial material sorvente para captação de arsênio.

O tempo de ruptura para arsênio do sistema com uma coluna, contendo xisto retornado, foi de aproximadamente 3 horas, com um percentual de remoção de 94%. A remoção de óleo foi de 70% em até 3 h, quando foi alcançado o valor máximo permitido para descarte pelo CONAMA (RESOLUÇÃO 357/2005).

O sistema com duas colunas atingiu o seu ponto de ruptura em 8 horas de tratamento, e neste ponto a remoção de arsênio foi de 93%. A remoção de óleo se mostrou bastante eficiente, pois em até 24 horas de tratamento o teor de óleos e graxas ainda estava abaixo do limite permitido pela legislação.

Os perfis das curvas de remoção dos contaminantes obtidos pelo sistema com duas colunas em série, sugerem que para o tratamento de um efluente contaminado com óleo e arsênio, um maior número de colunas no sistema tenderia a aumentar o tempo de ruptura desse sistema.

Devido ao significativo comportamento sortivo mostrado pelo xisto retornado, a tecnologia de sistema contínuo mostra potencial para ser utilizada como processo integrado no tratamento de águas contaminadas oriundas do processo de beneficiamento desse minério.

BIBLIOGRAFIA

- ANIRUDHAN, T. S., UNNITHAN, R. H., 2007, "Arsenic (V) removal from aqueous solutions using anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery." *Chemosphere*, v.66, pp.60-66 .
- BARRA, C.M., SANTELLI, R.E., ABRÃO, J.J., GUARDIA, M., 2000. "Especiação de arsênio: uma revisão". *Química Nova*, V. 23, nº1, pp. 58-70.
- BRADL, H. B., 2004, "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents." *Journal Colloid Interface Science*, v. 277, pp.1-18.
- BRAGA, B., HESPANHOL, L.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S., 2005. *Introdução à Engenharia Ambiental*, 2º ed., Ed. Prentice Hall: São Paulo.
- CARMONA, M.E.R., 2000. "Biosorção de cromo (III) e Cr (VI) por *Sargassum sp.*" Tese de mestrado, Escola de química/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ , Brasil.
- CARVALHO, J. C., 2000. Dissertação de Mestrado, UNESP, 119p., São Paulo, SP, Brasil.
- CENTINKAYA, G., DONMEZ, Z., AKSU, Z., OZTURK, A., KUTSAL, T., 1999. "A comparative study on heavy metals biosorption characteristics of some algal." *Process Biochemistry*, v. 34, pp. 885-892.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; 2005, "Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso". *Química Nova*, vol.28 nº 3, pp.433-437.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F., 2000, "*Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals." *Water Research*, v.34, pp. 4270-4278.
- DEMBITSKY, V. M., REZANKA, T., 2003, "Natural occurrence of arseno compounds in plants, lichens, fungi, algal species, and microorganisms". *Plant Science*, v.165, Issue 6, pp.1177-1192.

- FERREIRA, A. B. M., 1998. "Biossorção de cádmio e zinco por biomassas residuais." Tese de mestrado, Escola de química/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FONTANA, L.F., 2004. "Biodegradação do óleo Árabe leve em sedimento marinho." Tese de mestrado, PPGBM, UFF, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.
- GORBY, M.S. Arsenic in human medicine. *In*: Niriagu, J.O. (Ed), Arsenic in the Environment, Part II: Human health and ecosystems, New York, John Willey e Sons, INC., p.1-16, 1994.
- GUPTA, V. K., SAINI, V. K., JAIN, N., 2005, "Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand." *Journal of Colloid and Interface Science*, v.288, pp. 55-60.
- HANSEN, H. K., RIBEIRO, A., MATEUS, E., 2006. "Biosorption of arsenic (V) with *Lessonia nigrescens*." *Minerals Engineering*, v. 19, pp.486-490.
- HAYASHI, A. M., 2001. "Remoção de cromo hexavalente através de processo de biossorção em algas marinhas." Tese de Doutorado., Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, São Paulo-SP, Brasil.
- JIMENEZ, R.S; DAL BOSCO, S.M; CARVALHO, W.A; 2004, "Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita- influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares." *Química Nova*, vol.27,nº5, pp. 734-738.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B., 1998. "Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions." *Biotechnology Lett.*,v.10, pp. 137-142.
- LIU, N., LUO, S.Z., YANG, Y.Y., ZHANG, T.M., JIN, J.N., LIAO J.L., 2002. "Biosorption of americium – 241 by *Saccharomyces cerevisiae*." *Journal Radioanal. Nuclear Chemistry*, v. 252, pp.187-191.
- MANDAL, B. K., SUZUKI, R. T., 2002, "Arsenic round the world: a review." *Talanta*, v.58, pp. 201-235.

- MILHONE, M.A.L., 2006. "Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo." Dissertação (Mestrado de Engenharia civil, área de concentração em Saneamento Ambiental). Universidade federal do Ceará -UFC- Fortaleza.
- MONDAL, P., BALOMAJUMDER, C., MOHANTY, B., 2007, "A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe⁺³ impregnated active carbon: Effects of shaking time, pH and temperature." *Journal of Hazardous Materials*, v.144, pp. 420-426.
- NORDSTROM, D.K., 2002. "Worldwide occurrences of arsenic in groundwater" *Science*, v.296,pp.2143-2145.
- PADILHA, F. P., 2003. " Biossorção de cobre (II) de efluentes similares das indústrias de semicondutores." Tese de mestrado, Escola de Química /UFRJ, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.
- PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., VÉGLIO F., 2002. " Multi-metallic modeling for biosorption of binary systems." *Water Research* , v.36, pp. 4095-4105.
- PIMENTEL, P. M., GONZALEZ, G., MELO, M. F. A., MELO, D. M. A., SILVA, C. N., ASSUNÇÃO, A. L. C., 2007, "Removal of lead ions from aqueous solution by retorted shale." *Separation and Purification technology*, v. 56, pp.348-353.
- PIMENTEL, P. M., GONZALEZ, G., MELO, M. F. A., MELO, D. M. A., SILVA, C. N., ASSUNÇÃO, A. L. C., 2008, "Kinetics and thermodynamics of Cu (II) adsorption on oil shale wastes." *Fuel Processing Technology*, v.89, pp.62-67.
- PINO, H. G., MESQUITA, L. M. S., TOREM, M. L., PINTO, G. A. S., 2006, "Biosorption of cadmium by Green coconut shell powder." *Minerals Engineering*, v.19, pp.380-387.
- PRADO, R. M., FERNANDES, F. M., 2001, "Resposta da cana-de-açúcar à aplicação da escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo". *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v.25, nº1, pp.199-207.

- PRADO, R. M., FERNANDES, F. M., NATALE, W., 2001. "Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil: estudos na cultura da cana-de-açúcar." FUNEP. pp.67-75.
- PUMPEL, T., SCHINNER, F., 1997."Metal biosorption: a structured data space." *Research in Microbiology*, v.148, nº6, pp.514-519.
- RAHMAN, M. M.; CHOWDHURY, U.K.; MUKHERJEE, S.C.; MONDAL, B.K.; PAUL, K.; LODH, D.; BISWAS, B.K.; CHANDA, C.R.; BASU, G.K.; SAHA, K.C.; ROY, S.; DAS, R.;2001." Chronic arsenic toxicity in Bangladesh and West Bengal, India – a review and commentary." *Clin Toxicol* v.39, p. 683-700.
- SAKUMA, A. M., 2004. " Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira" Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, São Paulo – SP, Brasil.
- SEKY, H., SUZUKI, A., 2002. " Kinectic study of metal biosorption to a brown alga, *Kjellmaniella crassifolia*". *Journal of colloids and Interfaces Science*.v. 246,nº 2, pp. 254-262.
- SILVA, R. H. P.,1997." Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR): área de metalogênese." Tese de mestrado, UNICAMP, Campinas, São Paulo – SP, Brasil
- SILVA, A.C., 2005. " Biorremediação em sedimento marinho contaminado por óleo cru." Tese de Mestrado, Escola de química/UFRJ,Rio de Janeiro - RJ, Brasil.
- SILVA, J. F., 2006. " Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn, e Ni) através da alga marinha *Sargassum sp.*" Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, São Paulo – SP, Brasil.
- MEDLEY, P. L., KINNIBURGH, D.G., 2002. " Areview of the source behavior and distribution of arsenic in natural waters." *Appl. Geochem.*,v.17,pp:517-568.
- THOMAS, J.E., 2001." Fundamentos de engenharia do petróleo." Rio de janeiro: interciência.271p.

- VALDMAN, E., 2000. "Uso de *Sargassum sp.* residual como biossorbente para cádmio, cobre e zinco." Tese de mestrado, Escola de química/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ , Brasil.
- VIRARAGHAWAN, T., SUBRAMANIAM, K. S., ARULDOSS, J. A., 1999, "Arsenic in drinking water- problems and solutions." *Water Science and Technology*, v.40, Issue 2, pp.69-76.
- VOLESKY, B., 1990. "Biosorption and biosorbents." In: Volesky, B. (ed), *Biosorption of heavy metal*, 1 Ed., Chapter 1.1, Boca Raton, FL, CRC Press Inc.
- VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., 1998. " Advances in the biosorption of heavy metals." *Trends Biotechnology* , v.16, pp. 291-300.
- VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J. M., 2003, "Continuous – flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column." *Water Research*, v. 37, pp. 297-306.
- VOLESKY, B., 1999. "Biosorption of metals." In: Encyclopedia of Bioprocess technology, eds Flickinger and S.W. Drew, pp. 433-453. Wiley and sons, NY.
- VOLESKY, B., 2001. "Detoxification of metal bearing effluents: biosorption for the next century." *Hidrometallurgy*, v.59, pp.203-216.
- WANG, J., CHEN, C., 2006. " Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* : A review." *Biotechnology Advances*, v.24, pp. 427-451.
- WINDHOLZ, M., 1976, The Merck Index, 9^o Ed, Rahway, NS, Merck e Co., pp.709-711.
- ZHU, X., VENOSA, A.D., SUIDAN, N.T., LEE, K., 2001. Guidelines for the bioremediation of marine shorelines and freshwater wetlands. Cincinnati: U. S. EPA.156p.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2007, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-48 – **Implantação de tecnologias de remediação de água subterrânea contaminada por gasolina em postos de abastecimento: estudo em campo e em microcosmos.** Aline Alves Soares, Cláudia Duarte da Cunha e Selma Gomes Ferreira Leite, 2008.

STA-47 – **Biorremediação de Água Subterrânea Contaminada com Gasolina e Análise Molecular da Comunidade Bacteriana Presente.** Cláudia Duarte da Cunha, Selma Gomes Ferreira Leite, Alexandre Soares Rosado, Mário do Rosário.

STA-46 – **Fungos filamentosos: agentes de degradação de petróleo e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs).** Judith Liliana Solórzano Lemos, Claudia Afonso Barros, Sabrina Dias de Oliveira e Acácia Pedrazza Reiche, 2008.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3867-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.