

EFEITO DA ATIVAÇÃO QUÍMICA NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE XISTO RETORTADO

Marta Eliane Doumer^a, Gilberto Abate^a, Iara Messerschmidt^{a,*}, Lívia Mari Assis^b, Rosane Martinazzo^c e Carlos Augusto Posser Silveira^c

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

^bDepartamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 80230-901 Curitiba – PR, Brasil

^cEmbrapa Clima Temperado, BR 392, Km 78, 96010-971 Pelotas – RS, Brasil

Recebido em 02/10/2015; aceito em 09/12/2015; publicado na web em 28/03/2016

EFFECT OF CHEMICAL ACTIVATION ON SURFACE PROPERTIES OF OIL SHALE BY-PRODUCT. A pyrolyzed oil shale by-product known as retorted shale was functionalized with HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃/H₂SO₄ (3:1), Fenton's reagent, (NH₄)₂S₂O₈, NaOH, and KMnO₄ using either ultrasound (Route 1) or reflux (Route 2). The products obtained were evaluated in terms of cation exchange capacity (CEC). Structural characterization was performed using X-ray diffraction, X-ray fluorescence, and infrared spectroscopy to identify the functional groups present. The best results were achieved using Route 2 with solutions of either H₃PO₄ or HNO₃/H₂SO₄ (3:1), giving CEC values of 315 and 316 mmol_c kg⁻¹, respectively. The pyrolyzed oil shale functionalized using Route 2 (reflux) with NaOH as the activating agent showed the highest sorption of methylene blue (35.6 mg g⁻¹). The main mechanisms observed for oil shale by-product functionalization were oxidation, nitration, and CaO leaching.

Keywords: cation exchange capacity; pyrolyzed shale; methylene blue; functional groups.

INTRODUÇÃO

O folhelho pirobetuminoso é uma rocha sedimentar, comumente chamada de xisto, que contém cerca de 7% de seu volume total em óleo.¹ A mais importante reserva brasileira de xisto, Formação Irati, estende-se desde a região Sul até a região centro-oeste, ocorrendo nos estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Goiás,² sendo a segunda maior reserva de xisto do mundo.¹ A Petrobras, Empresa Brasileira de Petróleo, no ano de 1960 começou a desenvolver o processo Petrosix[®] para extrair óleo a partir do xisto. Concluído o desenvolvimento do Processo Petrosix, os esforços da usina voltaram-se, a partir de 1982, para a produção. Os produtos obtidos nesse processo são óleo combustível, nafta industrial, gás combustível, gás liquefeito e enxofre e os subprodutos são a água de xisto, finos de xisto, calcário de xisto e xisto retortado.

O destino de subprodutos gerados em processos industriais tem sido motivo de muitas pesquisas, com o intuito de agregar valor a estes materiais.^{1,3-13} Nesse sentido, o xisto retortado (XR), subproduto produzido em maior quantidade pelo processo Petrosix, tem como uma das alternativas de destino o uso como insumo na agricultura.² O XR é classificado como resíduo classe II A - não perigoso e não inerte,⁶ segundo a norma ABNT NBR 10004/2004, que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Os parâmetros que normalmente contribuem para a não inerticidade do XR são os teores de ferro, alumínio, manganês e sulfato, que são elementos encontrados naturalmente em teores elevados em solos agrícolas.

Mais recentemente, o xisto retortado tem sido citado como potencial sorvente de espécies de interesse ambiental, com destaque para íons metálicos.^{1,7} Os principais grupos funcionais presentes no XR que promovem a capacidade de troca de cátions (CTC) são o silanol (Si-O), aluminol (Al-OH), hidroxila (OH) e carboxílicos (-COOH), grupos oriundos da matéria orgânica.¹ O oxigênio destes grupos é considerado uma base forte de Lewis por causa da presença de um par de elétrons livres, que podem formar um complexo coordenado

com espécies químicas elétron-deficiente, como espécies metálicas ou metalóides.¹ A funcionalização deste subproduto pode aumentar sua capacidade sortiva, podendo ser usado como material de baixo custo no tratamento de águas residuais.⁸⁻¹² Por outro lado, o XR tratado com oxidantes poderia ser usado como condicionador de solos, devido a sua superfície funcionalizada pela oxidação parcial da matéria orgânica, tendo a capacidade de favorecer a fertilidade do solo, atuando como agente quelante de nutrientes para as plantas e adsorvendo água através de ligações de hidrogênio.^{14,15} Adicionalmente, agentes oxidantes como ácido nítrico promovem a abertura de mais macro e microporos dentro das partículas do XR propiciando maior área superficial específica.¹⁰ Diante disto, o XR funcionalizado poderia ser considerado um condicionador de solos, desde que atendessem os requisitos exigidos pela Instrução Normativa (IN) 35/2006, que define condicionadores de solo como produtos que promovem a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, podendo recuperar solos degradados ou nutricionalmente desequilibrados. Além disso, para que o material se enquadre como condicionador de solos deve apresentar, no mínimo, 200 mmol_c kg⁻¹ de capacidade de troca catiônica (CTC).¹⁶ Cabe ressaltar que existem poucos estudos que tratam da modificação da superfície do XR brasileiro, mesmo o Brasil sendo o país detentor da principal tecnologia de extração do óleo de xisto.

Este trabalho apresenta um estudo sobre os processos de ativação química do xisto retortado, oriundo da PETROBRAS/SIX, com vistas à obtenção de um produto com características de condicionador de solo e/ou para fins ambientais para retenção de íons metálicos. Os objetivos específicos foram: (1) comparar ultrassom e refluxo como técnicas empregadas na funcionalização do XR, (2) selecionar os melhores agentes oxidantes dentre H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₂SO₄/HNO₃, Fenton, NaOH, KMnO₄, HCl e (NH₄)₂S₂O₈, (3) estudar o mecanismo de ativação utilizando as técnicas de difração de raios-X, composição química por fluorescência de raios-X e espectroscopia de infravermelho e (4) comparar o método padrão para determinação da capacidade de troca de cátions por acetato de amônio (Método 9081) com o método de sorção de azul de metileno em solução aquosa na estimativa da CTC do xisto retortado funcionalizado.

*e-mail: iaramesser@ufpr.br

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras e reagentes

As amostras de XR utilizadas foram cedidas pela Petrobras/SIX (Superintendência de Industrialização do Xisto). Este material foi triturado e peneirado até um tamanho de partícula menor do que 2 mm, sendo em seguida armazenado em sacos plásticos.

Todos os ácidos e demais reagentes empregados no presente estudo foram de grau analítico. As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura, obtida pelo sistema de osmose reversa da marca Quimis, modelo 0842U220.

Caracterização das amostras

Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra de XR *in natura* (não funcionalizado) foi fixada no suporte metálico e metalizada com ouro. As imagens foram feitas no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM – 6360LV Scanning Electron Microscope (300 mil logiX).

Cristalinidade - Difratomia de Raios X (DRX)

As amostras no estado sólido foram colocadas em porta amostras com 25 mm de diâmetro e analisadas em difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura foram variados de 10 a 80° (2 θ), com velocidade de 2°/min.

Composição Elementar - Fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras foram prensadas como pastilhas (pérola ou pó prensado) e usadas para registrar os espectros de FRX. Parte do pó, de cada amostra, foi usada para a determinação da perda ao fogo. Antes da determinação da perda ao fogo as amostras em pó foram secas a 100 °C por 8 horas. No experimento de perda ao fogo, cerca de 1,0 g de amostra seca foi pesado (M1 = massa do cadinho mais amostra) em cadinho de porcelana (Mc = massa do cadinho vazio) e foi aquecido a 1000 °C por três horas. Após resfriado à temperatura ambiente o cadinho com a amostra calcinada foi pesado (M2 = massa do cadinho mais amostra calcinada). A perda ao fogo, percentual, foi calculada a partir da relação $100 \times [(M1-M2)/(M1-Mc)]$. O equipamento usado foi da marca Phillips, modelo PW240.

Análise Estrutural - Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho BIORAD FTS 3500 52 GX modelo EXCALIBUR com acessório de refletância difusa. Duzentas e cinquenta e seis varreduras foram coletadas com resolução de 4,0 cm^{-1} , na região de 7000 - 400 cm^{-1} , usando como referência KBr pulverizado e seco.

Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ nas amostras de XR, a metodologia foi adaptada de Regalbuto e Robles.¹⁷ O procedimento consistiu-se em adicionar 1,0 g do XR em 25 mL de solução aquosa sob 5 diferentes condições de pH inicial (3, 5, 7, 9 e 11) e medir o pH após 24 h de tempo contato, sob agitação. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, a superfície exerce ação tamponante.

Capacidade de troca catiônica (CTC)

Para essas determinações foi utilizado o Método 9081 baseado em Chapman.¹⁸ Uma amostra de 4,000 g de XR foi misturada com

um excesso de solução de acetato de sódio 1,0 mol L⁻¹ e agitada por 5 min. Tal procedimento foi repetido por mais três vezes, resultando em uma troca dos cátions de sódio (Na⁺) presentes na solução com os existentes na matriz (XR). Em seguida, a amostra foi lavada por três vezes com álcool etílico sob agitação durante 5 min. Uma solução de acetato de amônio (1,0 mol L⁻¹) foi então adicionada, a amostra foi agitada por 5 min e a lavagem repetida por mais duas vezes, o íon NH₄⁺ substituiu o Na⁺ sorvido anteriormente na matriz. A concentração de sódio liberada foi determinada por fotometria de chama, utilizando um equipamento da marca Digimed, modelo NK-2000.

Sorção do corante Azul de Metileno (AM)

A sorção de azul de metileno foi realizada seguindo condições adaptadas do procedimento CEFIC: European Council of Chemical Manufacturers' Federations.¹⁹ A fórmula química do corante é C₁₆H₁₈CN₃S.3H₂O, massa molar: 373,91 g mol⁻¹, $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. A solução do reagente AM foi preparada na concentração de 1200 mg L⁻¹, pela dissolução em solução de ácido acético 0,50% (m/v). Os experimentos foram conduzidos por agitação de 0,05 g de XR ou xisto retornado funcionalizado (XRF) com 50,0 mL de solução do corante na concentração de 1200 mg L⁻¹ em erlenmeyers de 250 mL, em incubadora a 25 °C. As amostras foram mantidas sob agitação por 30 min a 150 rpm e o corante foi separado do adsorvente por filtração. A concentração do corante foi estimada espectrofotometricamente por monitoramento da absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ usando um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV-2401 PC, modelo 240-52454-01. O percentual de remoção de AM e captação na fase sólida em equilíbrio, X/m (mg/g), foi calculado usando as seguintes relações:

$$\text{Percentual de remoção do corante} = 100(C_o - C_e)/C_o \quad (1)$$

A quantidade do corante adsorvido por grama de sólido,

$$X/m = (C_o - C_e)V/m \quad (2)$$

em que C_o (mg L⁻¹) é a concentração inicial de AM, C_e (mg L⁻¹) é a concentração de equilíbrio do corante, V é o volume da solução (L), e m (g) é a massa do adsorvente.

Rotas de funcionalização

Rota 1 (R1) – Funcionalização empregando ultrassom

A metodologia de oxidação do XR utilizando os reagentes descritos abaixo e tratamento em banho de ultrassom, foi baseada no trabalho de Osório *et al.*²⁰ Foram usados 25,0 g de XR em 100 mL das soluções relacionadas a seguir: de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, sulfonítrica (1:3), ácido fosfórico e hidróxido de sódio todas na concentração de 5 mol L⁻¹ e soluções de reagente Fenton H₂O₂ 1,0 g L⁻¹ + Fe²⁺ 0,01 g L⁻¹ - pH = 4), tiossulfato de amônio a 5,0% m/v e permanganato de potássio a 0,010% m/v. As misturas de XR com cada um dos reagentes foram homogeneizadas em agitador magnético e sonicadas em equipamento Thornton Unique, modelo 1450 USC, Ultrasonic Cleaner, potência de 50 W, frequência 25 kHz, por 2 h em temperatura ambiente. Finalmente as suspensões foram filtradas sob vácuo, lavadas com água destilada e secas em estufa a 100 °C por 24 h.

Rota 2 (R2) – Funcionalização empregando refluxo

Em balões de fundo redondo com condensadores de refluxo acoplados foram inseridas amostras de 25,0 g de XR e 100 mL das soluções relacionadas anteriormente. O tratamento das amostras de XR foi de 3 h, na faixa de 80-90 °C. Posteriormente as suspensões foram filtradas sob vácuo, lavadas com água destilada e secas em estufa a 100 °C por 24 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Previamente à funcionalização, o XR foi analisado por MEV para verificação de sua morfologia (Figura 1 a e b). Foi observado que o XR *in natura* é um material heterogêneo, poroso e com partículas com placas lamelares características dos argilominerais, provavelmente illita e sericita, conforme já observado em estudos anteriores.¹ As regiões porosas são favoráveis ao fenômeno de sorção.¹ Além disso, formas cúbicas e aglomerados são observadas (Figura 1a), as quais têm sido identificadas como cristais de pirita (FeS₂).¹

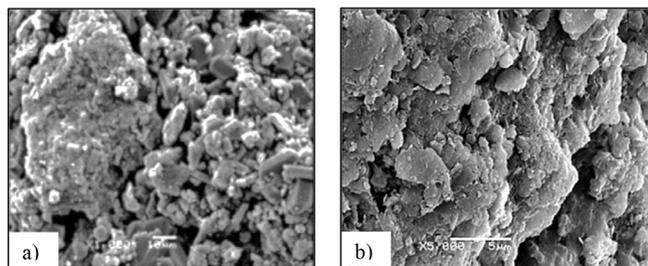


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura do xisto retornado (a) Resolução 1000 X e (b) resolução 5000 X

A CTC dos materiais funcionalizados e do XR *in natura* foi analisada a fim de se verificar a eficiência das rotas de funcionalização R1 (ultrassom) e R2 (refluxo), bem como dos diferentes agentes oxidantes utilizados (H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₂SO₄/HNO₃, Fenton, NaOH, KMnO₄, HCl, (NH₄)₂S₂O₈) (Figura 2).

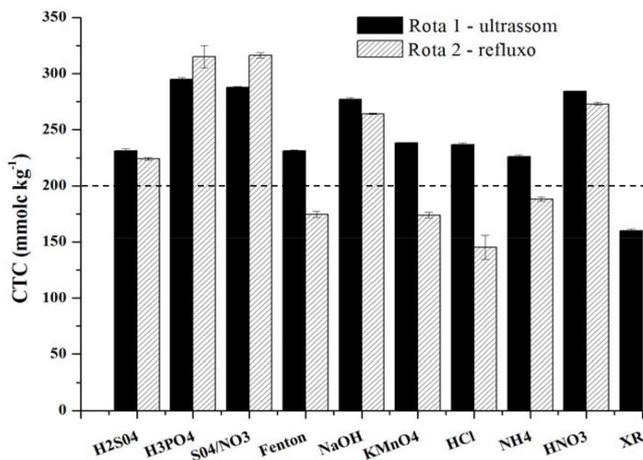


Figura 2. Capacidade de troca de cátions (CTC) para amostras funcionalizadas em ultrassom e em refluxo e para o xisto retornado (XR) *in natura* (linha tracejada: CTC mínima a ser considerada para condicionadores de solo de acordo com a IN 35/2006)

A maioria dos tratamentos (rotas e oxidantes) foram capazes de elevar a CTC do XR, com exceção do tratamento com HCl, como agente ativante, via R1. Comparando-se as rotas de funcionalização, a R1, independentemente do tipo de oxidante, foi eficiente na elevação da CTC do XR a valores superiores a 200 mmolc kg⁻¹, mínimo para ser classificado como condicionador de solo, segundo a IN 35/2006. Por outro lado, pela R2 somente cinco dos dez oxidantes foram capazes de elevar a CTC do material a valores acima do mínimo especificado (H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₂SO₄/HNO₃, NaOH). Para ambas as rotas, os oxidantes mais eficientes na funcionalização foram H₃PO₄, H₂SO₄/HNO₃, HNO₃ e NaOH. Entretanto, somente o hidróxido de sódio e HNO₃ apresentaram CTC para a R1 superior a R2. O tratamento R2 – NaOH apresentou teores de Na₂O 2,6 vezes superior ao XR *in*

natura (Tabela 1), o que pode indicar efeito competição por sítios de sorção entre íons Na⁺ oriundos da composição do XR funcionalizado e íons Na⁺ adicionados no ensaio de CTC.

Os valores mais elevados de CTC foram encontrados com a utilização da mistura sulfonítrica (316 mmolc kg⁻¹) e do ácido fosfórico (315 mmolc kg⁻¹) com a ativação por refluxo. Do mesmo modo, esses dois oxidantes foram os mais efetivos na funcionalização via ultrassom.

A eficiência da funcionalização com H₃PO₄ no incremento da CTC, atribuído ao importante papel que o ácido fosfórico tem na catálise da desidratação e na proteção da matéria orgânica contra oxidação, como constatado por Ichcho *et al.*²¹ em estudos de ativação do XR com H₃PO₄, com temperaturas de 250 °C e 450 °C. Por outro lado, a ação da mistura sulfonítrica no incremento da CTC do XR foi anteriormente elucidada por Shawabkeh.¹¹ Com a adição de ácido sulfúrico ao XR, nenhum efeito foi observado na mistura, já a adição gradual de ácido nítrico à mistura resulta num aumento rápido da temperatura da solução a 150 °C, alcançada dentro de um minuto, como resultado de uma reação exotérmica. Com o aquecimento da solução, monóxido de carbono, dióxido de carbono, enxofre e óxido nítrico são liberados na forma de gás a partir da solução. Após a ativação com estes ácidos, várias reações de sulfonação e nitrificação ocorrem na superfície das amostras de XR produzindo um xisto retornado ativado com superfície de grupos funcionais,¹¹ e este efeito pode favorecer a sorção de espécies catiônicas como metais traços e/ou nutrientes no solo.

Para comprovar as suposições acima e verificar a formação de grupos funcionais na superfície do XR pelos oxidantes testados, procedeu-se a análise de DRIFT (Figura 3). A partir dos espectros de DRIFT são encontrados indicativos de reações de nitratação para os tratamentos com HNO₃ 5,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄/HNO₃ 3:1 (5,0 mol L⁻¹) tanto para a R1 como para R2 (Figura 3a e 3c). Essa comprovação se deu pelo aparecimento de uma banda de absorção intensa em 1530 cm⁻¹ e uma banda menor em 1340 cm⁻¹, (comparado ao XR sem tratamento), as quais são bandas características do grupo N-O de funções NO₂.²² Bandas muito pequenas foram verificadas em aproximadamente 1720 cm⁻¹ nos espectros de amostras tratadas com ácido fosfórico, mistura sulfonítrica e ácido nítrico para ambas as rotas devido a poucas estruturas orgânicas oxigenadas e deve ser um indicativo de quinonas.²³ Possivelmente os grupos funcionais formados na superfície do XR via oxidação por H₃PO₄, HNO₃ e H₂SO₄/HNO₃ foram importantes centros ativos para a troca de cátions, provocando assim uma acentuada elevação da CTC por estes oxidantes.

Observa-se ainda que, todas as amostras apresentam bandas bem definidas na região de 1620 cm⁻¹, relativas a C=O de carboxilatos e/ou amida primária, OH de água, C=C de compostos aromáticos ou alifáticos insaturados, ou ainda ligação C=N.²⁴ A presença de minerais de argila e quartzo nas amostras é evidenciada pelo estiramento de ligações Si-O e Si-O-Si em torno de 1090 e 1030 cm⁻¹,^{1,25} vibrações assimétricas de Si-O são observadas a aproximadamente 1532 cm⁻¹.²⁶ No tratamento com NaOH, tanto com a rota 1 (Figura 3b) quanto com a rota 2 (Figura 3d), essa banda referente às vibrações assimétricas de Si-O foi intensificada. O oxigênio de grupos silanóis (Si-O) é considerado base forte de Lewis por causa da presença de um par de elétrons livres, que podem formar um complexo coordenado com espécies químicas elétron deficiente, como íons metálicos.¹ Tais resultados também sugerem uma concordância com as determinações de CTC em que os tratamentos com hidróxido de sódio promoveram aumento da CTC do XR *in natura*.

Outra hipótese que explicaria o aumento da CTC, no XR tratado, seria a abertura da estrutura do XR por ativação com ácido nítrico e mistura sulfonítrica, conforme o trabalho de Shawabkeh *et al.*¹⁰ Dessa

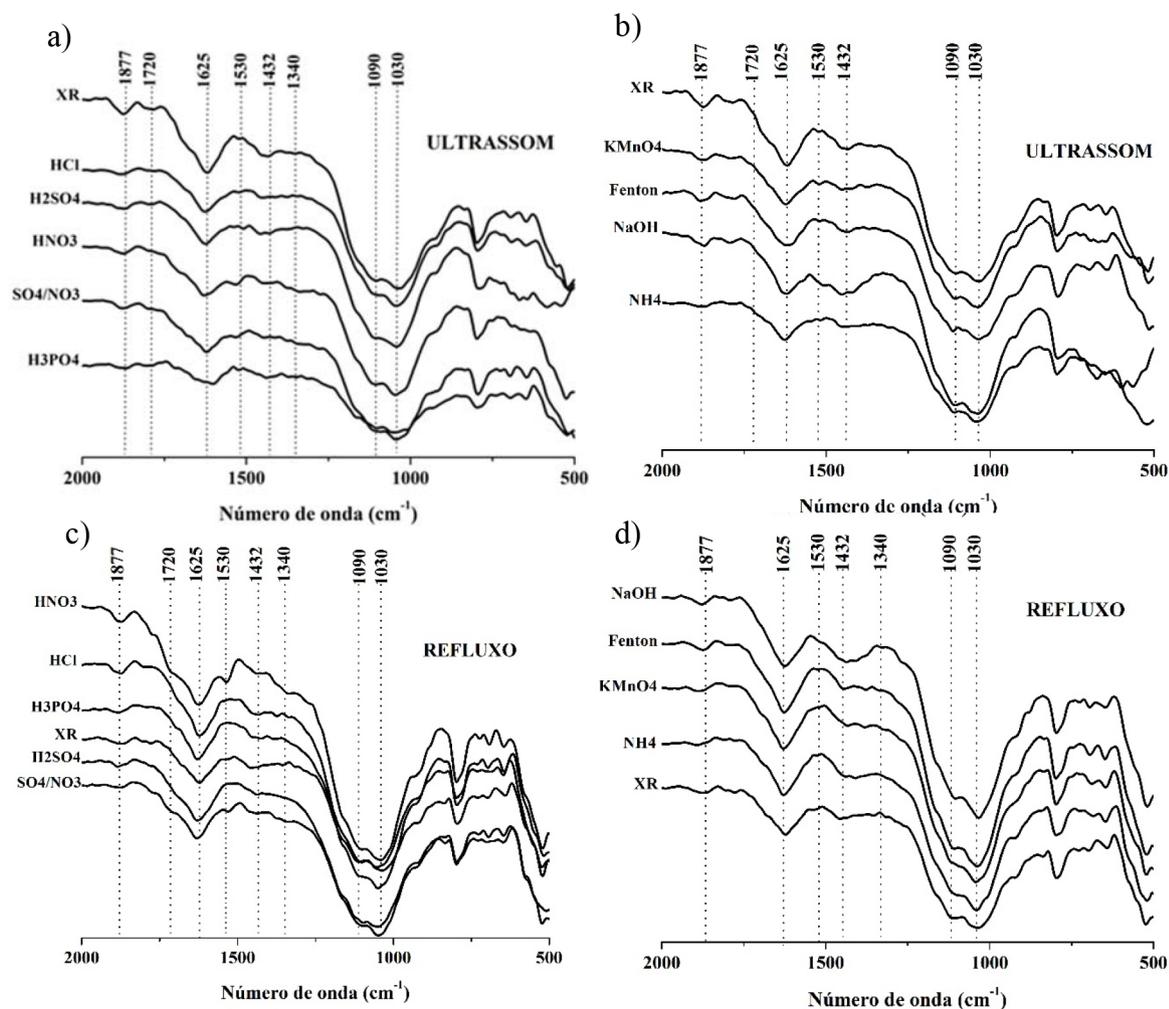


Figura 3. Espectros de Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT), para tratamentos em ultrassom tratados com: ácidos (a) e demais oxidantes (b), e para funcionalizações em refluxo com: ácidos (c) e demais oxidantes (d)

forma, o ácido nítrico reage com CaO e gipsita, que fazem parte da composição química do XR, produzindo o nitrato de cálcio solúvel.¹¹ Durante o tratamento com ácido nítrico, que implica na lavagem do nitrato de cálcio, o sólido é deixado com uma estrutura aberta de óxidos de alumínio, silício e óxidos de ferro.¹⁰ Essas suposições foram

comprovadas através da comparação dos difratogramas (Figura 4) e da composição química (Tabela 1) das amostras de XR com as amostras funcionalizadas e da análise da composição química. Verificou-se que somente a amostra de XR *in natura* apresentou a gipsita (Gy) (CaSO₄·2H₂O) em comparação às amostras ativadas com NaOH,

Tabela 1. Resultados obtidos por fluorescência de Raios X (FRX) para amostra de xisto retornado (XR) e amostras de XR funcionalizadas em ultrassom e em refluxo, expressos na forma de óxidos

Óxidos	XR	R1 – Refluxo				R2 - Ultrassom			
		SO ₄ /NO ₃	NaOH	H ₃ PO ₄	HNO ₃	SO ₄ /NO ₃	NaOH	H ₃ PO ₄	HNO ₃
..... %									
SiO ₂	43,8	57,0	48,5	53,9	58,2	53,4	46,9	50,5	55,0
Al ₂ O ₃	10,1	11,6	11,3	10,2	11,7	11,6	10,7	11,1	11,8
SO ₃	8,8	4,2	2,9	5,6	3,4	4,2	6,2	5,5	3,6
K ₂ O	2,6	2,7	2,5	2,4	2,8	3,2	2,9	2,9	3,2
Fe ₂ O ₃	10,4	1,8	10,1	4,2	1,9	5,7	10,8	7,1	4,6
MgO	1,7	1,3	2,0	1,0	1,4	1,7	1,6	1,7	1,6
Na ₂ O	1,0	1,2	2,6	1,2	1,3	1,1	1,1	1,1	1,1
TiO ₂	0,7	0,8	0,7	0,7	0,9	0,8	0,8	0,8	1,0
CaO	2,6	0,4	2,4	0,4	0,4	0,5	1,3	0,8	0,4
BaO	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
P ₂ O ₅	0,3	-	0,3	3,3	-	0,1	0,2	1,6	0,1
Perda ao fogo	17,9	18,8	16,4	17,0	18,1	17,5	17,3	16,8	17,6

H_2SO_4/HNO_3 3:1, HNO_3 e H_3PO_4 . Dessa forma, não só ocorre a remoção da gipsita pela mistura sulfonítrica e ácido nítrico, bem como pelo H_3PO_4 e $NaOH$, o que não tinha sido previamente observado por outro trabalho na literatura relacionado ao XR. Observa-se, ainda, que as reflexões características de quartzo (Q), ilita (I), hematita (He), pirita (P) e Albita (A) permanecem para todas amostras, mesmo após a exposição aos oxidantes.

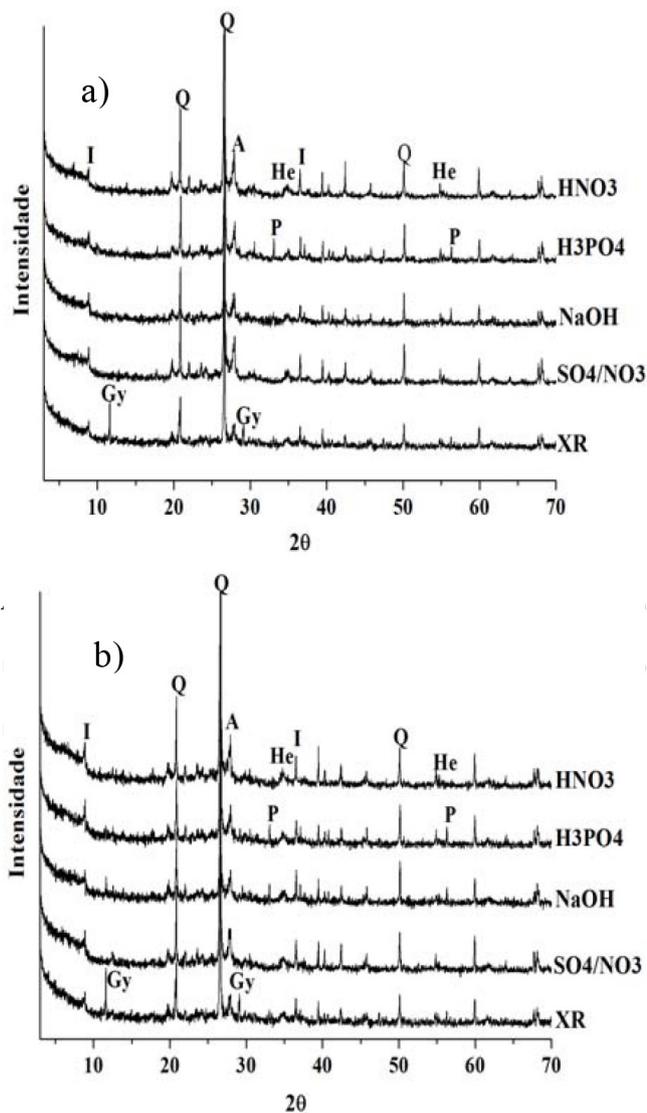


Figura 4. Difratoograma de Raios X para xisto retornado funcionalizado via ultrassom (a) e via refluxo (b). Símbolos: (I) Ilita; (Q) Quartzo; (He) Hematita; (P) Pirita; G (gipsita) e (A) Albita

Nas amostras funcionalizadas via R1 e R2, foi constatado um decréscimo de aproximadamente 75% no teor de CaO do XR (2,6%) em comparação ao XR tratado com ácidos fosfóricos, nítricos e mistura sulfonítrica (0,4 – 0,8 % CaO). Entretanto, a amostra de XR tratada com hidróxido de sódio, não teve o mesmo efeito, apresentando teores de CaO de 2,4% com o tratamento em refluxo e 1,3% para o tratamento em ultrassom. Além disso, nas amostras de XR tratadas com ácido sulfúrico (dados de FRX não mostrados), o CaO livre reage com os sulfatos para produzir sulfato de cálcio. Isto aumenta o percentual de gesso e pode consequentemente bloquear os microporos disponíveis no XR original.¹⁰ Este efeito pode ter sido responsável pela pouca resposta da CTC para amostras tratadas somente com H_2SO_4 , neste trabalho.

À partir da análise da composição química foi observado, ainda, que ocorre uma expressiva diminuição do teor de Fe_2O_3 somente para os resultados em meio ácido, provavelmente pela dissolução e arraste de íons Fe^{3+} . Por outro lado, os tratamentos causaram de 7 a 25% de aumento nos teores de SiO_2 ($HNO_3 > H_2SO_4/HNO_3$ 3:1 > $H_3PO_4 > NaOH$), para as rotas 1 e 2. Adicionalmente, houve um ligeiro acréscimo no teor de Al_2O_3 para as amostras funcionalizadas. Dessa forma, maior quantidade de grupamentos aluminóis e silanóis poderiam ser expostos na superfície do XRF. Esses grupamentos são importantes pela capacidade de se ligarem às espécies metálicas com formação de complexos superficiais estáveis.²⁷

A medida da sorção de azul de metileno (AM) a partir da solução aquosa sobre o XR e XRF é proposta, neste trabalho, para a estimativa da CTC. A sorção de AM é considerada um método rápido e alternativo ao método padrão 9081 com cátions trocáveis NH_4-Na , o qual envolve uma série de passos durante a determinação da CTC.²⁸ Essa relação pode ser feita considerando-se que a sorção do corante na superfície das argilas ocorre por troca de cátions na borda de aluminossilicatos, e por atração por forças de van der Waals ou quimissorção com $SiOH$ e $AlOH$ das bordas de aluminossilicatos.²⁸

A sorção de AM sobre a superfície do sorvente é primariamente influenciada pelo pH da solução. Se o pH da solução está abaixo do pH no ponto de carga zero, o PCZ, a densidade de cargas negativas na superfície do XR aumenta, o que favorece a sorção de corantes básicos catiônicos, como o AM. Neste trabalho, o XR sorveu $11,81 \text{ mg g}^{-1}$ de AM. Esse valor se apresenta próximo aos valores observados por Stachiw⁷ para o XR ($14,08 \text{ mg g}^{-1}$), porém abaixo do observado para carvões ativados (120 mg g^{-1}). Considerando-se que o PCZ do XR foi de 5,8, o baixo pH observado para a solução contendo o XR e a solução de azul de metileno (pH=3,5) teria comprometido a retenção do corante pela repulsão das cargas.

Foi constatado, ainda, que os resultados encontrados pela sorção de AM em XRF empregando tanto refluxo como ultrassom diferem dos resultados encontrados pela análise de CTC pelo método de acetato de amônio, sendo que os tratamentos com mistura sulfonítrica e ácido fosfórico, com melhores valores de CTC, não tiveram grandes contribuições na sorção do corante AM. Nesse sentido, Woolard *et al.*²⁹ observaram resultados semelhantes na modificação de cinzas de carvão para formação de zeólitas, em que a capacidade de sorção de AM na cinza modificada foi significativamente mais baixa do que a CTC, sugerindo que um mecanismo de troca no interior dos canais da zeólita é altamente improvável. Por outro lado, o tratamento com $NaOH$ em refluxo (Rota 2) apresentou os melhores valores de sorção de AM ($35,6 \text{ mg g}^{-1}$) pelo XRF (Figura 5). Este resultado pode estar

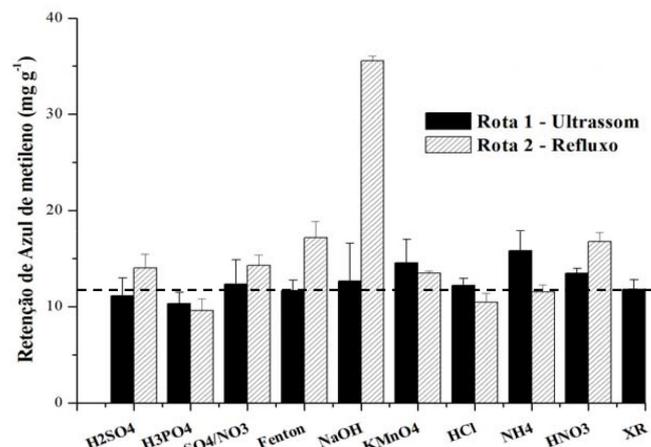


Figura 5. Retenção de azul de metileno por grama de XR e XRF tratados em ultrassom e em refluxo e para o XR in natura. Linha tracejada indica valor de retenção de azul de metileno para o XR sem tratamento

ligando a dependência da sorção de AM ao tipo de cátion na superfície da argila, onde a sorção de AM na amostra somente é completa quando os cátions trocáveis estão sob a forma de Li^+ ou Na^+ .³⁰ Dessa forma, a alta concentração de Na^+ presente na amostra R2-NaOH (Tabela 1), possivelmente sob a forma trocável, proporcionou condições favoráveis para a retenção de AM.

CONCLUSÃO

Os melhores tratamentos para a funcionalização do XR foram a combinação da técnica de refluxo com os oxidantes mistura sulfônica e ácido fosfórico, com valores de CTC chegando a 316 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$. O uso do ultrassom na funcionalização do XR alcançou valores de CTC acima de 200 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ para todos os oxidantes testados, podendo ser uma alternativa ao uso do refluxo, como técnica rápida e eficiente na ativação do XR. Os reagentes HNO_3 , NaOH e especialmente H_3PO_4 e $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 3:1, foram os melhores oxidantes na elevação da CTC por ambas as rotas de funcionalização. Os principais mecanismos observados para a ativação foram oxidação, nitração e abertura de poros por lixiviação de CaO. Pelo método de AM o XR funcionalizado com NaOH como agente ativante na Rota 2 (refluxo) foi o tratamento que apresentou a maior sorção de azul de metileno (35,6 mg g^{-1}).

O incremento nos valores de CTC após a funcionalização do XR indica que o material apresenta potencial de uso como condicionador de solo. Além disso, a caracterização por FTIR indicou uma periferia de grupos funcionais oxigenados ativos na superfície do XR funcionalizado com H_3PO_4 , HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Esses grupos funcionais podem servir como sítios de troca para nutrientes na aplicação do XRF como condicionador de solos, proporcionando liberação lenta dos nutrientes sorvidos com melhor aproveitamento da adubação, evitando-se perdas por lixiviação. Tais aspectos sugerem a possível aplicação do XR na agricultura visando maior retenção de nutrientes, fator importante na fertilidade do solo, ou mesmo para fins ambientais, no tratamento de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos.

AGRADECIMENTOS

Ao Projeto Xisto Agrícola (cooperação técnica Petrobras/Embrapa Clima Temperado/FAPEG) pelo suporte financeiro, ao LAMIR e ao Centro de Microscopia Eletrônica – UFPR pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- Pimentel, P. M.; Oliveira, R. M. P. B.; Melo, D. M. A.; Anjos, M. J.; Melo, M. A. F.; González, G.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 375.
- Nicolini, J.; Pereira, B. F.; Pillon, C. N.; Machado, V. G.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B.; Mangrich, A. S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *90*, 112.
- Dijkstra, J. J.; van Der Sloot, H. A.; Comans, R. N. J.; *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 335.
- Delay, M.; Lager, T.; Schulz, H. D.; Frimmel, F. H.; *Waste Manage.* **2007**, *27*, 248.
- Wang, J. J.; Yin, G. P.; Zhang, J.; Wang, Z. B.; Gao, Y. Z.; *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7042.
- Stachiw, R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2008.
- Gharaibeh, S. H.; Abu-El-Sha'r, W. Y.; Al-Kofahi, M. M.; *Environ. Geol.* **1998**, *39*, 113.
- Al-Asheh, S.; Banat, F.; Masad, A.; *Environ. Geol.* **2003**, *44*, 333.
- Al-Asheh, S.; Banat, F.; Masad, A.; *Environ. Geol.* **2004**, *45*, 1109.
- Shawabkeh, R. A.; Al-Harabsheh, A.; Al-Otoom, A.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *40*, 251.
- Shawabkeh, R. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 530.
- Shawabkeh, R. A.; *Process. Saf. Environ.* **2009**, *87*, 261.
- Al-Quodah, Z.; Shawaqfeh, A. J.; Lafi, W. K.; *Desalination* **2007**, *208*, 294.
- Novotny E. H.; Hayes M. H. B.; Madari B. E.; Bonagamba T. J.; Azevedo E. R.; Souza A. A.; Song G.; Nogueira C. M.; Mangrich A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1003.
- Lehmann, J.; *Nature* **2007**, *447*, 143.
- MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) *Instrução normativa nº 35*, de 04 de julho de 2006.
- Regalbutto, J. R.; Robles, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.
- Chapman, H. D. In *Method of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, Am. Soc. Agron., Black, C. A., ed.; Wisconsin, 1965, p. 891-900.
- CEFIC European Council of Chemical Manufacturers' Federations – Test Methods for Activated Carbon – disponível em http://www.cefic.org/Documents/Other/Test-method-for-Activated-Carbon_86.pdf, Acessado em 9 de março de 2016.
- Osório, A. G.; Silveira, I. C. L.; Bueno, V. L.; Bergmann C. P.; *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2485.
- Ichcho, S.; Khouya, E.; Fakhri, S.; Ezzine, M.; Hannache, H.; Pallier, R.; Naslain, R.; *J. Hazard. Mat.* **2005**, *118*, 45.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
- Fukamachi, C. R. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2007.
- Celi, L.; Schnitzer, M.; Nègre, M.; *Soil Sci.* **1997**, *162*, 189.
- Khraisheh, M. A. M.; Al-Degs, Y. S.; McMinn, W. A. M.; *Chem. Eng. J.* **2004**, *99*, 177.
- Haberhauer, G.; Rafferty, B.; Strebl, F.; Gerzabek, M. H.; *Geoderma* **1988**, *83*, 331.
- Bradl, H. B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 1.
- Yukselen, Y.; Kaya, K.; *Eng. Geol.* **2008**, *102*, 38.
- Woolard, C.; Strong, J.; Erasmus, C.; *Appl. Geochem.* **2002**, *17*, 1159.
- Kahr, G.; Madsen, F. T.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *9*, 327.