

Artigo

Nova Tecnologia para Remoção de Enxofre de Óleo Combustível a partir do Xisto

Drabecki, A. B. A.; Fornari, M. R.; Schultz, J.; Matos, T. T. S.; Mangricha, A. S.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 0000-0000. Data de publicação na Web: 22 de Setembro de 2020

<http://rvq.s bq.org.br>

New Technology for Removal of Sulfur from Fuel Oil

Abstract: Concern about environmental contamination by sulfur-containing gases has increased restrictive fuel legislation. The main process used to remove sulfur from fuel oils is hydrodesulfurization, however, due to some restrictions, new alternative processes are being studied, such as adsorption. Shale fuel oil for industrialization must reduce sulfur content to less than 1.00% by weight. In this work, the adsorbent materials were produced with two shale processing by-products: retained shale (the rock after processing) and shale fines (smaller granule size than that used in the process) for partial removal of sulfur compounds from the oil shale. These materials were produced at 350°C and 600°C, in two different granulometry and with CuCl₂ and CuSO₄ as Cu (II) source. The characterization was performed by elemental analysis, thermal and spectroscopic methods. Adsorption tests were performed with these materials and determination of sulfur content in shale fuel oil. The total deposition of copper in the prepared material ranged from 1.80 to 8.13% by weight. The capacity of the prepared adsorbent materials was 0.05 to 0.16 mg S g⁻¹ of the adsorbent.

Keywords: Adsorption; desulfurization; shale fuel oil; pyrolysis

Resumo

A preocupação com a contaminação ambiental por gases contendo enxofre aumentou a legislação restritiva sobre combustíveis. O principal processo usado para remover o enxofre dos óleos combustíveis é a hidrodessulfuração, entretanto, devido algumas restrições, novos processos alternativos estão sendo estudados, como a adsorção. O óleo combustível de xisto para a industrialização precisa reduzir o teor de enxofre para menos de 1,00% em peso. Neste trabalho, os materiais adsorventes foram produzidos com dois subprodutos do processamento de xisto: xisto retornado (XR - rocha após o processamento) e finos de xisto (FX - tamanho de grânulo menor que o usado no processo) para remoção parcial de compostos de enxofre do óleo de xisto. Estes materiais foram produzidos a 350°C e 600°C, em duas granulometrias diferentes e com CuCl₂ e CuSO₄ como fonte de Cu (II). A caracterização foi realizada por análise elementar, métodos térmicos e espectroscópicos. Foram realizados testes de adsorção com esses materiais e a determinação do teor de enxofre no óleo combustível de xisto. A deposição total de cobre no material preparado variou de 1,80 a 8,13% em peso. A capacidade dos materiais adsorventes preparados variou de 0,05 a 0,16 mg S g⁻¹ do adsorvente.

Palavras-chave: Adsorção; dessulfuração; óleo combustível de xisto; pirólise

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

* Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – Energia e Ambiente, CEP 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

 mangrich@ufpr.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200114](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200114)

Nova Tecnologia para Remoção de Enxofre de Óleo Combustível a partir do Xisto

Andréa Borgatto Appolinario Drabecki,^a Mayara Regina Fornari,^a Juliana Schultz,^a Tassyia Thaiza da Silva Matos,^a Antonio Salvio Mangrich^{a,b,*}

^a Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CEP 81531-980, Centro Politécnico, Curitiba-PR, Brasil.

^b Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, Energia e Ambiente, CEP 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

*mangrich@ufpr.br

Recebido em 18 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 18 de Agosto de 2020.

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Caracterização das matérias-primas

2.2. Preparo e caracterização dos materiais adsorventes

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das matérias-primas: finos de xisto e xisto retornado

3.2. Materiais adsorventes ativados com cobre

3.3. Espectroscopia de EPR.

3.4. Testes de adsorção para dessulfurização do óleo de xisto

4. Conclusão

1. Introdução

Nos combustíveis fósseis, presente no dia a dia da população, há uma grande variedade de compostos de enxofre (S). Devido a crescente preocupação com a contaminação ambiental por gases contendo enxofre, como os óxidos de enxofre (SO_x), observa-se legislações cada vez mais restritivas. Assim, busca-se cada vez mais diminuir os teores de enxofre do óleo diesel, da gasolina e dos óleos combustíveis utilizados nas indústrias.¹ A emissão contínua desses gases poluidores na atmosfera, além da questão ambiental, pode agravar problemas de saúde pública.² Atualmente a forma utilizada e

mais eficiente para remover compostos de S é a hidrodessulfurização (HDS).

O processo de HDS tem algumas limitações,³ como a química da superfície do catalisador (em condições operacionais severas geralmente levam à rápida desativação do catalisador e menor rendimento), os parâmetros do processo (operações de reatores), altas temperaturas, além do elevado custo devido a utilização de catalisadores⁴ contendo Co, Mo, Ni e Al₂O₃. Por outro lado, a HDS é altamente eficiente na remoção de tióis (R-SH), sulfetos (R-S) e bissulfetos (R-S-S-R'). Entretanto, essa técnica é menos eficaz para a remoção de outras moléculas, como os tiofenos, o que levou a estudos de processos alternativos, tais como a dessulfurização oxidativa (ODS),⁵ a

dessulfurização extrativa usando líquidos iônicos,⁶ a biodessulfurização,⁷ a dessulfurização por métodos eletroquímicos,⁸ e a dessulfurização por adsorção (ADS). A ADS utiliza um adsorvente ativo, que é um substrato não reativo, poroso, que tem elevada área superficial para a adsorção de compostos de enxofre, separando-o do combustível.⁴ Assim, a ADS é um processo que consiste na separação de compostos de S sem a decomposição dos mesmos,⁹ possuindo vantagens em relação ao HDS. A ADS opera em condições mais brandas, geralmente produzindo resíduos menos agressivos ao meio ambiente, além de menores custos no processo. Para esses processos adsorptivos são utilizados principalmente os carvões ativados, mas também zeólitas e alguns materiais baseados em alumina, óxido de zinco, óxido de titânio e aluminossilicatos.^{5,10}

O xisto ou folhelho pirobetuminoso também é considerado uma fonte de combustível fóssil assim como o petróleo e o carvão mineral. Esse material é uma rocha sedimentar, formada pela ação das placas tectônicas sobre minerais, sendo um mineral impermeável e laminado.¹¹ O xisto possui na sua constituição a matéria orgânica na forma de querogênio,¹² que através da pirólise pode ser convertido em óleo e gás. Esse óleo combustível de xisto para ser comercializado precisa se adequar a RESOLUÇÃO ANP Nº 50, de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013¹³ que vem limitando cada vez mais o teor de enxofre presente no combustível comercial. No Brasil, na cidade de São Mateus do Sul (PR) está localizado a SIX (Unidade de Industrialização do Xisto), uma das maiores reservas mundiais de xisto,¹⁴ na Formação Irati.

A SIX, para a comercialização do óleo combustível proveniente do xisto enfrenta o desafio de reduzir o teor de S para menores que 1,00% m/m, sendo que em alguns períodos o óleo produzido pela SIX apresenta até 1,20% m/m de S. Além disso, na industrialização do xisto são gerados subprodutos que a empresa busca alternativas de usos, entre eles está o xisto retortado (XR) e os finos de xisto (FX). O XR é o que sobra da rocha após o processamento e os FX são a rocha em granulometria inferior a utilizada no processo. Esses dois sólidos representam quantidades volumosas, e por não terem nenhuma aplicação para a indústria geradora acabam retornando na sua totalidade para a cava da mina no processo de recuperação da paisagem do local de mineração.

Neste trabalho, utilizou-se dois subprodutos do processamento de xisto, que não possuem destinação após o seu processamento, FX e XR, como base para o desenvolvimento de material adsorvente capaz de remover compostos de enxofre do óleo combustível de xisto produzido na própria SIX. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi a síntese de um material de baixo custo a partir de um subproduto sem destinação nobre na Unidade da Petrobrás, capaz de auxiliar no problema da própria unidade: remoção de enxofre. Além de o óleo combustível após o processo de adsorção poder atender a legislação vigente para o comércio.

2. Parte Experimental

2.1. Caracterização das matérias-primas

Para a análise elementar dos teores de C e H foram utilizadas as amostras originais de XR e FX, antes da moagem nas duas granulometrias definidas sendo realizadas em equipamento TruSpec LECO seguindo a norma *ASTM D5373*. As análises termogravimétricas para determinação de umidade, material volátil e cinzas foram realizadas em equipamento LECO TGA 601 através da norma *ASTM D7582*. A análise iniciou-se em temperatura ambiente com aquecimento a uma taxa de 6°C min⁻¹ até a temperatura de 107°C com fluxo de nitrogênio de 30 mL min⁻¹ para a determinação da umidade do material. Na etapa de determinação de material volátil foram colocadas tampas nos cadinhos de porcelana, a taxa de aquecimento passou para 43°C min⁻¹ e o fluxo de nitrogênio manteve-se em 30 mL min⁻¹ até 950°C. Em seguida, o equipamento cessou o aquecimento automaticamente e por troca de calor com o ambiente a temperatura baixou até 600°C. Na última etapa, na determinação do teor de cinzas, o fluxo passou a ser de oxigênio a 15 mL min⁻¹ e a taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹ até 750°C.

Também foi determinado o teor de cobre (Cu) total nas matérias-primas para possibilitar a verificação da eficiência do método de dopagem utilizado. Estas determinações foram baseadas na norma *ASTM D6349*, utilizando-se o espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (*ICP-OES*) Varian Vista MPX – CCD *Simultaneous*. De forma a minimizar efeitos de

interferentes, o comprimento de onda utilizado foi o de 327,395 nm que produziu melhores relações sinal/ruído. A curva de calibração utilizada foi entre 1 e 10 mg kg⁻¹ de Cu.

2.2. Preparo e caracterização dos materiais adsorventes

A partir das matérias-primas de XR e FX foram preparadas as amostras de adsorventes ativadas com íons cobre. Inicialmente as matérias-primas foram secas em estufa a 105-110°C por 24 h. Para a produção de material ativado dopado com sais de Cu (II) através da ativação química,¹⁵ foram utilizadas duas fontes do metal: CuCl₂ (contra-íon redutor) ou CuSO₄ (contra-íon oxidante). Após testes preliminares, pesou-se 40g da matéria-prima para 10 g da fonte de cobre. Após, foi adicionado 50 mL de água deionizada e a mistura foi agitada manualmente por cinco minutos. Manteve-se em repouso a mistura por cinco minutos e novamente agitada por mais cinco minutos. Em seguida a mistura foi deixada em estufa a 105-110°C por 8 h para o período de ativação.

Após a ativação, as amostras foram carbonizadas (pirolisadas) em diferentes temperaturas (350°C e 600°C) com uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ até 100°C, em seguida 5°C min⁻¹ até a

temperatura final em mufla Vulcan Ney 3 -550 PD. Para a diminuição da presença de oxigênio durante a carbonização, os materiais foram acondicionados em cerâmicas terracota.

Para remover o excesso de ativante, realizou-se a lavagem dos materiais obtidos com água quente (60 e 80 °C) até a estabilização do pH (FX pH=5; XR pH=4) e foram secos em estufas a 105-110°C por 8 h. Foram utilizadas duas granulometrias diferentes das matérias-primas: a menor (m) entre 0,177 mm e 0,250 mm e a maior (M) entre 2 mm e 3,36 mm para observar o efeito do tamanho de grãos. Assim, com as diferentes matérias-primas, granulometrias, fontes de íons Cu e os parâmetros de síntese, foram preparadas 16 amostras, conforme listados na Tabela 1.

As caracterizações dos materiais foram realizadas através das mesmas análises utilizadas para as matérias-primas. Nos materiais sintetizados, também foi utilizada a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para a identificação da espécie Cu (II). As análises foram realizadas em espectrômetro Bruker EMX operando em banda-X (≈ 9,5 GHz), com amplitude de modulação de 10 Gauss, frequência de modulação de 100 kHz e varredura de campo de 5000 G (500 mT) à temperatura ambiente (≈ 300 K). Os espectros foram obtidos com auxílio do programa Win-EPR.⁶

Tabela 1. Amostras preparadas a partir dos finos de xisto (FX) e xisto retornado (XR), variando as granulometrias, percursos de síntese e as temperaturas finais de carbonização

Matéria-prima utilizada	Granulometria da matéria-prima	Temperatura final da carbonização	Reagentes fontes do íon Cu ²⁺	Nomenclatura das amostras
Finos de Xisto	2 - 3,36 mm	350°C	CuSO ₄	FXM350S
Finos de Xisto	0,18 - 0,25 mm	350°C	CuSO ₄	FXm350S
Xisto Retornado	2 - 3,36 mm	350°C	CuSO ₄	XRm350S
Xisto Retornado	0,18 - 0,25 mm	350°C	CuSO ₄	XRm350S
Xisto Retornado	2 - 3,36 mm	600°C	CuSO ₄	XRm600S
Xisto Retornado	0,18 - 0,25 mm	600°C	CuSO ₄	XRm600S
Finos de Xisto	2 - 3,36 mm	600°C	CuSO ₄	FXM600S
Finos de Xisto	0,18 - 0,25 mm	600°C	CuSO ₄	FXm600S
Xisto Retornado	2 - 3,36 mm	600°C	CuCl ₂	XRm600Cl
Xisto Retornado	0,18 - 0,25 mm	600°C	CuCl ₂	XRm600Cl
Finos de Xisto	2 - 3,36 mm	600°C	CuCl ₂	FXM600Cl
Finos de Xisto	0,18 - 0,25mm	600°C	CuCl ₂	FXm600Cl
Finos de Xisto	0,18 - 0,25 mm	350°C	CuCl ₂	FXm350Cl
Finos de Xisto	2 - 3,36 mm	350°C	CuCl ₂	FXM350Cl
Xisto Retornado	0,18 - 0,25 mm	350°C	CuCl ₂	XRm350Cl
Xisto Retornado	2 - 3,36 mm	350°C	CuCl ₂	XRm350Cl

2.3. Determinação de teor de enxofre do óleo de xisto e teste de adsorção

Para realizar os testes de adsorção de S utilizou-se uma amostra padrão de certificação da PETROBRAS/SIX, que é constituída por quatro amostras de óleo de xisto. Esta amostra padrão apresentou um total de 9162,47 ppm ($\approx 0,92\%$) de enxofre.

Para o teste de adsorção com os materiais sintetizados a partir da matéria-prima de XR e FX, misturou-se 10 g de cada material para cada 30 mL da amostra padrão de óleo de xisto. A mistura realizada foi de maneira manual durante um minuto e posteriormente deixou-se por três horas em repouso sendo a cada uma hora a solução agitada novamente. Em seguida, a mistura foi filtrada e centrifugada durante 10 minutos a 1400 rpm (Fanem Excelsa 3 Modelo 280), visando melhorar a separação entre o material e o óleo. Para a quantificação do S remanescente no óleo, pesou-se um grama de amostra e diluiu-se em 10 g de tolueno. Uma alíquota de 5 μL foi injetada em equipamento (Multitek) de acordo com a norma ASTM D5453, passando por um tubo de combustão de quartzo, preenchido com anéis de quartzo, em atmosfera rica em oxigênio a 1100 °C. Os gases dessa combustão passam por um sistema de detecção de infravermelho, que detecta a presença do S nas moléculas de SO_2 excitadas devido à alta temperatura. As concentrações são calculadas comparando-se com os resultados obtidos das análises da curva de calibração de 400, 600, 900 e 1500 mg kg^{-1} de S total, preparados a partir de padrão comercial da marca *Specsol* em matriz oleosa diluído também em tolueno. Os teores de enxofre do óleo combustível antes e após o teste de dessulfurização foram obtidos segundo a norma ASTM D5453.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das matérias-primas: finos de xisto e xisto retornado

Na análise elementar das matérias-primas, de acordo com os dados apresentados na Tabela 2,

Tabela 2. Análise elementar das matérias-primas

Análise Elementar	Carbono = % (m/m)	Hidrogênio % (m/m)	Razão H/C (% m/% m)	Cinzas % m/m
Finos de xisto	14,28	1,88	0,1317	79,58
Xisto retornado	8,19	0,74	0,090	88,74

pode-se observar que tanto os teores de H quanto C apresentaram menores concentrações na amostra de XR do que na amostra de FX. Esse resultado pode ser explicado, visto que o XR já passou pelo processo PetroSix® de pirólise (cerca de 500°C), o que ocasionou a quebra do querogênio presente na rocha produzindo óleo e gases combustíveis, além de outros subprodutos. O termo querogênio é utilizado para caracterizar a matéria orgânica sólida em todas as rochas sedimentares, sendo que no xisto é considerado como uma mistura heterogênea complexa de compostos orgânicos de estruturas predominantemente alifáticas, representando cerca de 10 a 65% da massa total.¹⁶ A matriz mineral desses materiais é constituída de carbonatos, quartzo e argilas.¹⁷ Na matéria-prima denominada FX, trata-se da rocha xisto *in natura* com granulometria reduzida, inadequada para o processo de extração do óleo combustível, ou seja, não sofreu o processo de pirólise. Em relação a razão de H/C (% m/% m) calculada a partir de modelo de querogênio,¹² o FX da rocha *in natura* apresentou o valor de 0,1317, sendo muito próximo ao valor encontrado na literatura (0,1314).¹² O XR apresentou menor relação de H/C (0,090) indicando estruturas mais aromáticas nesse material. Em relação aos teores de cinzas, a matéria-prima que já foi processada apresentou maiores teores, corroborando com os resultados já explicados anteriormente.

Nas curvas das análises termogravimétricas (Figura 1), podemos verificar a estabilidade e a presença de espécies orgânicas nas matérias-primas utilizadas. Observa-se maior perda de massa nas amostras de FX em comparação às amostras de XR. Esse comportamento deve-se ao teor de compostos orgânicos estar em maiores concentrações na rocha *in natura* (FX), a qual também é constituída por compostos menos estáveis em comparação com a rocha que já foi processada, como foi observado na Tabela 2. De um modo geral, nas amostras de FX (nas duas granulometrias) podemos dividir em três regiões as perdas de massas: 25-250, 250-450 e 450-900°C. A perda de massa na região de baixa temperatura

é decorrente da eliminação da umidade e da água intercalada entre as camadas dos minerais 2:1 e mistas das frações dos argilominerais presentes nas amostras. A partir de 250°C ocorre a queima do rejeito orgânico, formação de hidrocarbonetos voláteis, decomposição de alguns minerais devido à perda de suas águas estruturais e a queima da pirita (FeS₂). Após 550°C, ocorre desidroxilação da fração dos argilominerais. Nas amostras de matéria-prima de XR podemos observar uma perda de massa mais acentuada em aproximadamente 600°C, sendo um indicativo que ainda existe conteúdo apreciável de matéria orgânica, mesmo após o processo de extração do óleo combustível. A perda de massa total que ocorre nestas amostras aquecidas até aproximadamente 900°C, pode ser um indicativo do teor de cinzas do material. Sugere-se então que para a matéria-prima FX, o teor de cinza é em torno de 82% e para o XR é de 91%, valores próximos ao encontrado na análise elementar (Tabela 2). Outros autores, como Pimentel e colaboradores¹⁸ também obtiveram comportamento térmico semelhantes para amostras de xisto provenientes da Formação Irati.

3.2. Materiais adsorventes ativados com cobre

Nos teores de C e H dos materiais preparados (Tabela 3), pode-se observar que houve diminuição

desses elementos em todos os materiais em relação aos resultados obtidos na matéria-prima *in natura*. Esses resultados são explicados visto que ocorreu a liberação de voláteis na etapa de carbonização (350°C e 600°C). Parte dos compostos voláteis encontra-se nos compostos de hidrocarbonetos, presentes na estrutura sólida e outros gases, tais como o CO₂. Os resultados corroboram com o esperado, visto que os maiores teores de C e de H encontram-se nas amostras derivadas de FX preparadas a 350 °C, ou seja, na matéria-prima que apresentou individualmente maiores teores desses elementos e na menor temperatura de carbonização, tendo menos liberação de voláteis. Os menores teores encontraram-se nas amostras de XR preparadas a 600 °C, devido a influência da matéria-prima e da temperatura mais elevada. Outro parâmetro apresentado na tabela 3 é o teor de cinzas das amostras. O teor de cinzas corresponde ao material residual de cor acinzentada que permaneceu ao final da combustão completa de todo carbono orgânico contido, em que se concentram todos os minerais que não se perderam durante a combustão.¹⁹ Esse resultado revelou a alta porcentagem de material inorgânico, em torno de 87,5%, que engloba todos os minerais incombustíveis e é composta basicamente de óxidos, tais como: quartzo, minerais de argila, tipos de carbonatos e pirita.²⁰ Ao comparar as duas

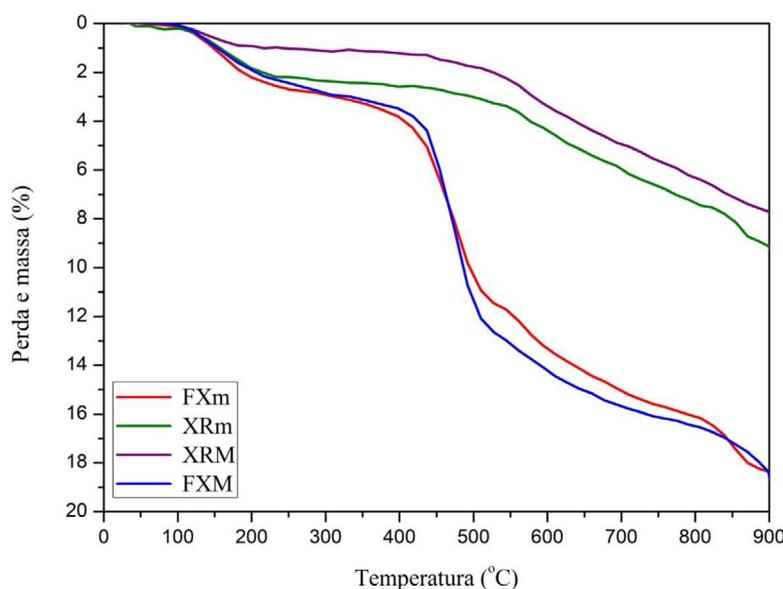


Figura 1. Curvas TGA das matérias-primas: xisto retornado na maior granulometria (XRM), xisto retornado na menor granulometria (XRm), finos de xisto na menor granulometria (FXm) e finos de xisto na maior granulometria (FXM)

Tabela 3. Análise elementar de C e H, razão H/C e teor de cinzas dos materiais preparados a partir das matérias-primas de xisto retornado (XR) e finos de xisto (FX)

Materiais	Carbono % m/m	Hidrogênio % m/m	Razão H/C % m/% m	Cinzas % m/m
FXM350S	10,69	1,335	1,249	80,26
FXm350S	10,38	1,267	1,221	81,06
XRM350S	5,140	0,3180	0,619	89,90
XRm350S	6,326	0,3970	0,628	88,91
XRM600S	3,604	0,2501	0,694	93,85
XRm600S	4,227	0,2199	0,520	92,73
FXM600S	8,228	0,3095	0,376	88,95
FXm600S	6,189	0,4585	0,741	89,31
XRM600Cl	5,281	0,2990	0,566	92,29
XRm600Cl	3,694	0,2569	0,695	92,35
FXM600Cl	6,646	0,3768	0,567	89,82
FXm600Cl	8,008	0,6739	0,842	84,80
FXm350Cl	11,88	0,9004	0,758	81,42
FXM350Cl	10,83	1,413	1,305	81,11
XRm350Cl	3,946	0,2974	0,754	87,61
XRM350Cl	6,283	0,3808	0,606	86,73

temperaturas finais se observa que nos materiais preparados a 600°C, obtém-se maior teor de cinzas que os preparados a 350°C.

Antes da ativação do material, determinou-se a concentração inicial de Cu das matérias-primas *in natura*. As amostras apresentaram valores menores que o limite inferior da curva de calibração utilizada neste equipamento (0,01% m/m). Indicando assim, que na matéria-prima inicial não apresenta quantidades significativas de Cu.

Os resultados da determinação de Cu total por ICP-OES demonstram que houve incorporação de Cu nos materiais preparados em teores entre 1,33 a 8,13% m/m. No geral, os materiais preparados com FX doparam com maiores teores de Cu, demonstrando a importância da matéria orgânica original (querogênio) na maior retenção de Cu.

3.3. Espectroscopia de EPR

Ao comparar os materiais produzidos com os dois diferentes reagentes de Cu, pode-se notar que o CuCl_2 resulta em menor teor de radical livre orgânico. Como exemplo, podemos observar os espectros do FXM350S e do FXM350Cl (Figura 2). Uma das possíveis explicações para o fato do cloreto ter atuado melhor como redutor do radical livre orgânico do que o sulfato, pode

ser exemplificada através da oxidação e redução da semiquinona (Figura 3).²¹ Ambos apresentam linha profunda do espectro perpendicular de Cu(II) e linhas menos intensas de Fe(III) em domínios diluídos ($g \approx 4,3$; 150 mT). Somente o FXM350Cl apresenta linha larga de Fe(III) em domínios concentrados, com a linha do espectro perpendicular de Cu(II) sobreposta. O espectro do FXM350S mostra ainda sexteto de linhas de Mn(II), presente nos finos de xisto original.

Nos materiais preparados a temperatura de 600°C, observou-se a magnetização das amostras, como pode ser visto pelo espectro vermelho na Figura 4, referente ao material obtido com XR, na menor granulometria, com CuSO_4 . Na Figura 4 também são mostrados os espectros do XR na menor granulometria e do material preparado com CuSO_4 e CuCl_2 . A linha larga do material XRm600S deve-se aos íons de Fe(III) em estrutura de ferrita ou magnetita (Fe_3O_4). O Fe(III) ($3d^5$) é um estado fundamental 6S com espectros de EPR observados à temperatura ambiente. O pico em $g_{\text{eff}} \approx 3,5$ (210 mT), indica que a transição nos íons Fe(III) é do tipo 34 ($-1/2 \rightarrow +1/2$). Exemplos da literatura em condições experimentais similares sugerem a presença de ferrita superparamagnética.²² Observa-se ainda que o espectro de EPR do material XRm600Cl apresenta linha larga com características similares, porém bem

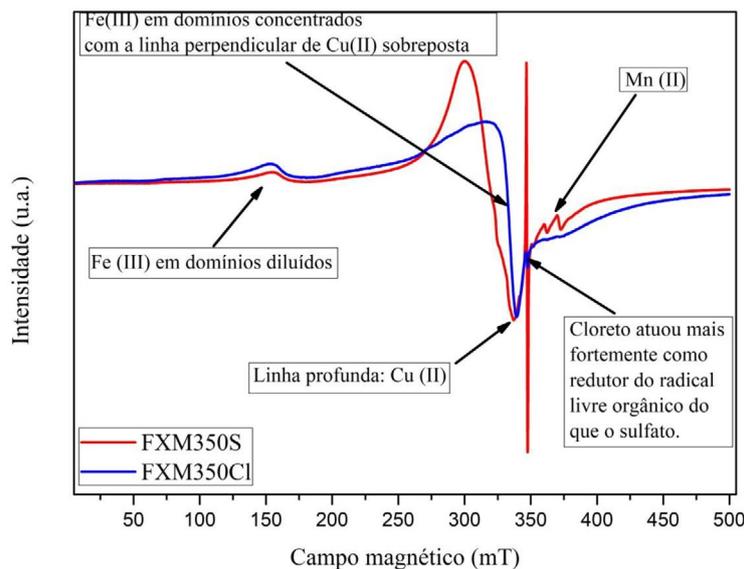


Figura 2. Espectros EPR comparando as amostras preparadas com finos de xisto de maior granulometria a 350°C com sulfato de cobre (FXM350S) e com cloreto de cobre (FXM350Cl)

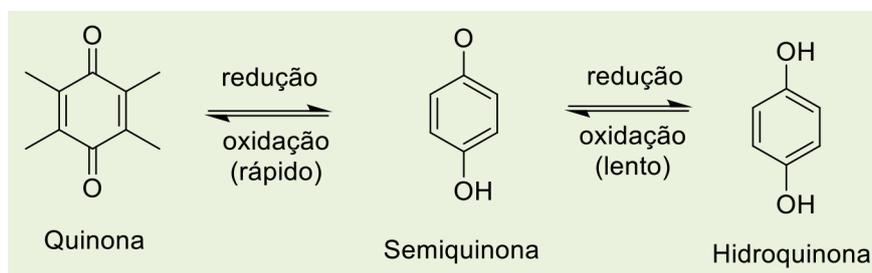
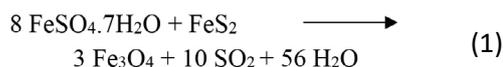


Figura 3. Oxidação e redução da semiquinona, típico radical livre orgânico²¹

menos intensa, o que indica a presença de menor teor de íons Fe(III) em função do caráter redutor do íon Cl⁻. O espectro de EPR dos íons Fe(II) resultantes dessa reação de redução pode ser observado somente a temperaturas baixas (~ 4 K) em função do pequeno tempo de relaxação desses íons. A formação de estrutura magnética da ferrita sugere a ocorrência da reação envolvendo a pirita presente nos subprodutos de xisto e o sulfato de cobre utilizado,²³ conforme demonstrado na equação 1.



3.4. Testes de adsorção para dessulfurização do óleo de xisto

Na figura 5, os resultados apresentados indicaram a tendência dos materiais preparados com a matéria-prima na menor granulometria resultarem em melhores adsorções do enxofre

do óleo combustível de xisto, devido a maior área superficial em contato com o material. No trabalho de Ania e colaboradores²⁴ verificaram que a incorporação de metais com o Cu aumenta a capacidade e seletividade para adsorção e no trabalho de Baeza e colaboradores²⁵ mostrou que a capacidade de adsorção da zircônia aumenta conforme a presença de cobre. Entretanto, nos adsorventes preparados com os subprodutos de xisto não foi possível identificar esta correlação entre o teor de Cu e a taxa de adsorção de S. A maior adsorção de S foi observada no adsorvente FXm600Cl (contendo 8,13% m/m de Cu) adsorvendo em torno de 1620 ppm de S e já o adsorvente XRm350Cl com 1,33% m/m de cobre adsorveu próximo de 1505 ppm de S.

A Tabela 4 apresenta a capacidade de adsorção por massa do adsorvente, sendo que a melhor capacidade de adsorção obtida foi de 0,16 mg S/g de adsorvente. No trabalho de Wang e colaboradores²⁶ adsorvente a base de Al₂O₃ com adição de metais,

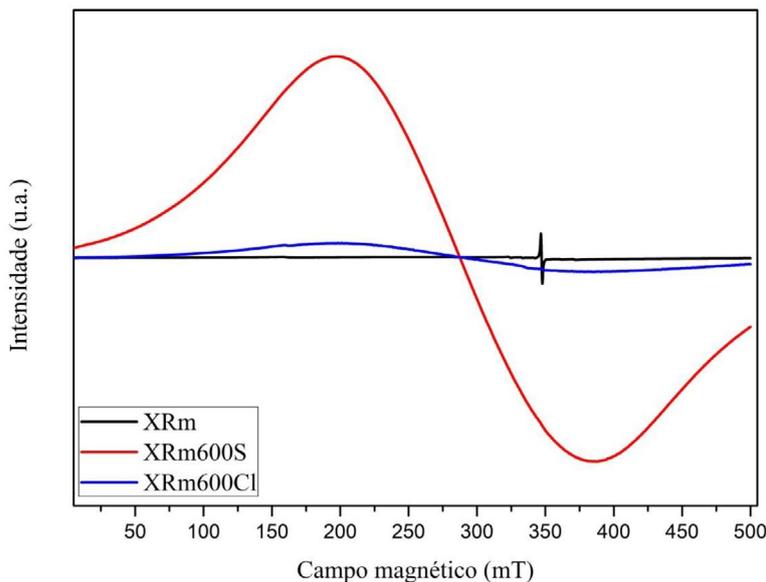


Figura 4. Espectros de EPR comparando xisto retornado de menor granulometria (XRm) com a amostra preparada com xisto retornado de menor granulometria a 600°C com cloreto de cobre (XRm600Cl) e com a amostra preparada com xisto retornado de menor granulometria a 600°C com sulfato de cobre (XRm600S) demonstrando formação de estrutura altamente magnetizada

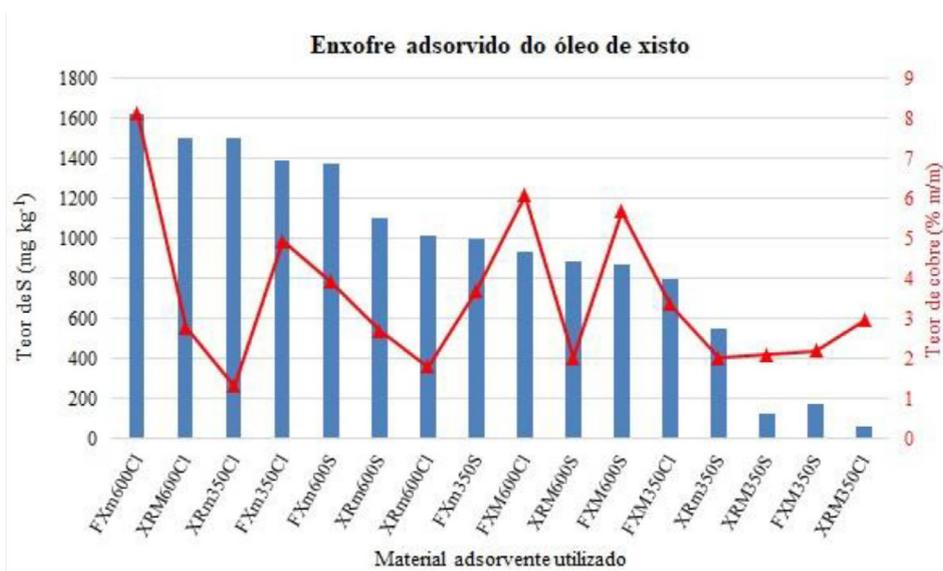


Figura 5. Comparativo dos resultados das análises de enxofre no óleo combustível de xisto após teste de adsorção com os materiais adsorventes dopados preparados e o óleo centrifugado (gráfico de barras) com o teor de cobre presente nos materiais adsorventes dopados preparados (gráfico de linha)

foi testado para a redução do teor de enxofre em combustível de aviação e em óleo combustível, tendo como resultado a capacidade de adsorção em torno de 0,08 mg S / g de adsorvente. Esse resultado se assemelha ao desse trabalho, sendo atribuído ao fato de que os óleos combustíveis contém diferentes concentrações de vários compostos de enxofre, ou seja, são consideradas amostras complexas e

heterogêneas. Entretanto, os testes demonstraram uma redução de cerca de 10% m/m do teor total de enxofre do óleo combustível, satisfazendo o objetivo proposto desse trabalho. Assim, cria-se a possibilidade de fazer com que o óleo combustível de xisto produzido pela Petrobras/SIX apresente teor de S menor que 1% m/m, se adequando a RESOLUÇÃO ANP Nº 50.¹³

Tabela 4. Capacidade de adsorção de enxofre alcançada pelos materiais adsorventes preparados e seus respectivos teores de cobre

Adsorvente	mg S / g adsorvente	Teor de Cu (% m/m)
FXm600Cl	0,16	8,13
XRM600Cl	0,15	2,78
XRm350Cl	0,15	1,33
FXm350Cl	0,14	4,95
FXm600S	0,14	3,92
XRm600S	0,11	2,71
XRm600Cl	0,10	1,80
FXm350S	0,10	3,70
FXM600Cl	0,09	6,08
XRM600S	0,09	2,03
FXM600S	0,09	5,68
FXM350Cl	0,08	3,37
XRm350S	0,05	2,02
FXM350S	0,02	2,21
XRM350Cl	0,01	2,11

4. Conclusão

A tendência de implantar nas diversas cadeias produtivas os produtos denominados *eco-friendly* (ecologicamente favoráveis), visa acima de tudo, a valorização dos rejeitos de processo. Assim, neste trabalho foi possível a formação de um produto a partir de um rejeito da indústria de xisto, que pode ser utilizado na própria indústria para a remoção parcial de S nos óleos combustíveis, se adequando a resolução em vigor. As características intrínsecas do xisto são fatores que ampliam as possibilidades de aplicação do xisto e de seus rejeitos, principalmente aqueles referentes à extração do óleo e os da queima direta. Através da análise de Cu total por ICP OES foi comprovada a adsorção do cobre em teores de 1,33 a 8,13% m/m, utilizando Cl⁻ ou SO₄²⁻ no preparo nas temperaturas de 350 ou 600°C a partir de finos de xisto ou xisto retornado, em duas granulometrias. Nos resultados das análises espectroscópicas por EPR comprovou-se a presença de Cu (II) e foi observada a magnetização dos materiais preparados a 600 °C, provavelmente devido a formação de ferrita (Fe₃O₄). Os testes de adsorção demonstraram que os materiais produzidos possibilitaram a redução de cerca de 10% m/m

do teor total de enxofre, criando-se assim a possibilidade de fazer com que o óleo combustível de xisto produzido pela Petrobras/SIX apresente teor de S menor que 1% m/m.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq (bolsas e INCT E&A) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. A. B. A. Drabecki agrade à PETROBRAS/SIX.

Referências Bibliográficas

- ¹Shi, R. H.; Zhang, Z. R.; Fan, H. L.; Zhen, T.; Shanguan, J.; Mi, J. Cu-based metal-organic framework/activated carbon composites for sulfur compounds removal *Applied Surface Science* **2017**, *394*, 394. [CrossRef]
- ²Yang, M., Bell, T. G., Hopkins, F. E.; Smyth, T. J. Attribution of atmospheric sulfur dioxide over the English Channel to dimethyl sulfide and changing ship emissions. *Chemical Physics* **2016**, *16*, 4771. [CrossRef]
- ³Mohebbali, G.; Ball, A. S. Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels. *Microbiology* **2008**, *154*, 2169. [CrossRef]

- ⁴ Jha, D.; Mubarak, N.M.; Haider, M.B.; Kumara, R.; Balathanigaimania, M.S.; Sahuc, J.N. Adsorptive removal of dibenzothiophene from diesel fuel using microwave synthesized carbon nanomaterials. *Fuel* **2019**, *244*, 132. [CrossRef]
- ⁵ Samaniego, M. L.; de Luna, M. D. G.; Ong, D. C.; Wan, M.-W.; Lu, M.-C. Isotherm and Thermodynamic Studies on the Removal of Sulfur from Diesel Fuel by Mixing-Assisted Oxidative-Adsorptive Desulfurization Technology. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 1098. [CrossRef]
- ⁶ Jha, D.; Haider, M. B.; Kumar, R.; Balathanigaimani, M. S. Extractive desulfurization of dibenzothiophene using phosphonium-based ionic liquid: Modeling of batch extraction experimental data and simulation of continuous extraction process. *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *111*, 218. [CrossRef]
- ⁷ Kilbane, J.J.; Stark, B. Biodesulfurization: a model system for microbial physiology research. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2016**, *32*, 8. [CrossRef]
- ⁸ Mehri, F.; Ghamati, M.; Rowshanzamir, S.; Sauter, W.; Schröder, U. Evaluation of the membrane efficiency of both Nafion and sulfonated poly(ether ether ketone) using electrochemical membrane reactor toward desulfurization of a model diesel fuel. *Chemical Engineering Research and Design* **2020**, *153*, 517. [CrossRef]
- ⁹ Dehghan, R.; Anbia, M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. *Fuel Processing Technology* **2017**, *167*, 99. [CrossRef]
- ¹⁰ Velu, S.; Ma, X.; Song, C. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 5293. [CrossRef]
- ¹¹ Rocha, G. O. da; Andrade, J. B. de; Guarieiro, A. L. N.; Guarieiro, L. L. N.; Ramos, L. P. Química Sem Fronteiras: o desafio da energia. *Química Nova* **2013**, *36*, 1540. [Link]
- ¹² Siskin, M.; Scouten, C. G.; Rose, K. D.; Aczel, T.; Colgrove, S. G.; Pabst, R. E. Snape, C. Detailed Structural Characterization of the Organic Material in Rundle Ramsay Crossing and Green River Oil Shales. eds.; Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences). *Dordrecht* **1995**, *455*, 143. [CrossRef]
- ¹³ Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ramp-50--2013>>. Acesso em: 16 abril 2020
- ¹⁴ Unidade de Industrialização do Xisto (SIX): Operações Petrobrás. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/unidade-de-industrializacao-do-xisto-six.htm>>. Acesso em: 16 abril 2020
- ¹⁵ Ceyhan, A. A.; Şahin, Ö.; Saka, C.; Yalçın, A. A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *104*, 170. [CrossRef]
- ¹⁶ Martins, L. C.; Wildner, W.; Hartmann, L. A. Estratigrafia dos derrames da Província Vulcânica Paraná na região oeste do Rio Grande do Sul, Brasil, com base em sondagem, perfilagem gamaespectrométrica e geologia de campo. *Pesquisas em Geociências* **2011**, *38*, 15. [CrossRef]
- ¹⁷ Nicolini, J.; Pereira, B. F.; Pillon, C. N.; Machado, V. G.; Lopes, W. A.; de Andrade, J. B.; Mangrich, A. S. Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *90*, 112. [CrossRef]
- ¹⁸ Pimentel, P. M.; Silva Junior, C. N.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Maldonado, G.; Henrique, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica* **2006**, *52*, 194. [CrossRef]
- ¹⁹ Sert, M.; Ballice, L.; Yüksel, M.; Sağlam, M. Effect of mineral matter on product yield and composition at isothermal pyrolysis of turkish oil shales. *Oil Shale* **2009**, *26*, 463. [CrossRef]
- ²⁰ Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Miles Jr, T. R.; Miles, T. R. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* **1998**, *54*, 17. [CrossRef]
- ²¹ Scott, D. T.; Mcknight, D. M.; Harris, E.; Kolesar, S.; Lovley D. Quinone moieties act as electron acceptors in the reducing of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 2984. [CrossRef]
- ²² Rahman, O.; Mohapatra, S. C.; Ahmad, S. Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 196. [CrossRef]
- ²³ Ren, G.; Yang, L.; Zhang, Z; Zhong, B.; Yang, X.; Wang, X. A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *710*, 875. [CrossRef]
- ²⁴ Ania, C. O.; Badosz, T. Sodium on the Surface of Activated Carbons as a Factor Enhancing Reactive Adsorption of Dibenzothiophene. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1076. [CrossRef]
- ²⁵ Baeza, P.; Aguila, G.; Gracia, F.; Array, A, P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 751. [CrossRef]
- ²⁶ Wang, Y.; Yang, F. H.; Yang, R. T.; Heinzl, J. M.; Nickens, A. D. Desulfurization of High-Sulfur Jet Fuel by π -Complexation with Copper and Palladium Halide Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 7649. [CrossRef]