



## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DE $\text{Cu}^{2+}$ NA CINZA DA CASCA DE ARROZ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

## ADSORPTION KINETICS FROM IONS OF $\text{Cu}^{2+}$ IN THE RICE BARK ASH FOR OIL INDUSTRY EFFLUENT TREATMENT

K. R. A. PEREIRA<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Potiguar, Departamento de Pós-graduação em Engenharia de Processo, Mossoró, Rio Grande do Norte, Brasil.

\*Autor correspondente. Universidade Potiguar, Mossoró, Rio Grande do Norte, Brasil, Telefone: +55 0849 99924102  
Endereço de e-mail: [kiltonrenan90@gmail.com](mailto:kiltonrenan90@gmail.com) (K. R. A. PEREIRA).

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 2019-10-13  
Accepted 2019-12-20  
Available online 2019-12-20

#### *palavras-chave*

Cinza da casca de arroz  
Íons de cobre  
Processo de adsorção  
Água produzida

#### *keywords*

Rice ash husk  
Ions cooper  
Adsorption process  
Produced water

### RESUMO

A água produzida (AP) é gerada como subproduto da produção de petróleo, sendo um efluente de composição química complexa. Vários trabalhos vêm sendo reportados na literatura com aplicação da cinza da casca de arroz em processos adsorptivos para remoção de metais tóxicos. Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de adsorção de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  na cinza da casca de arroz (CCA) como adsorvente em meio aquoso. Os ensaios de adsorção foram conduzidos por sistemas em batelada e em condições predeterminadas. Para avaliar a cinética do processo adsorptivo foram aplicados os modelos cinética de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Os resultados obtidos mostraram que CCA atingiu eficiência superior a 93% na remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  e quanto a cinética de adsorção, ambos os modelos se ajustaram frente aos dados experimentais, devido altos coeficientes de regressão ( $R^2 = 0,99$ ).

### ABSTRACT

The produced water (PW) is generated as a byproduct of petroleum production, being an effluent of complex chemical composition. Several studies have been reported in the literature with rice husk ash application in adsorptive processes to remove toxic metals. Thus, this work aimed to evaluate the adsorption kinetics of  $\text{Cu}^{2+}$  in rice husk ash (RHA) as adsorbent in aqueous medium. Adsorption test were conducted by batch systems in predetermined conditions. To evaluate the kinetics of the adsorptive process, the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were applied. The obtained results showed that CCA reached efficiency above 93% in the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and as for the adsorption kinetics, both models adjusted to the experimental data, due high regression coefficients ( $R^2 = 0.99$ ).

## 1. INTRODUÇÃO

A água produzida (AP) é um efluente de composição complexa, pois apresenta uma mistura de contaminantes sob a forma de óleos, gorduras, produtos petrolíferos, compostos inorgânicos e sólidos, além de metais tóxicos. Dentre os metais tóxicos os íons de cobre destacam-se em virtude de sua capacidade de complexação e concentração no efluente, necessitando, portanto, de medidas mitigadoras capazes de minimizar o impacto causado por esse metal no meio ambiente (AL-GHOUTI et al., 2019). A legislação brasileira quanto ao reúso e descarte da água produzida são regulados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o qual estabelece teores máximos de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de íons de cobre dissolvidos em efluentes, de acordo com resolução 430/2011. De acordo com AL-GHOUTI et al. (2019), para campos que se encontram em estágio de declínio de produção, conhecidos como campos maduros, o volume de água produzida pode atingir 98% ou uma relação água/óleo de cerca 3/1, sendo sua produção a nível mundial superior a 39 milhões de metros cúbicos por dia.

O processo de adsorção vem sendo bastante aplicado no tratamento da AP de campos de petróleo, devido sua alta seletividade, baixo custo, alta eficiência de remoção de diversos contaminantes. Segundo Sivashankar et al. (2014), a adsorção é um processo de transferência de massa de natureza física e/ou química em que o adsorbato contido em um meio fluido, fica retido na superfície de um adsorvente sólido, devido as forças de ligações envolvidas entre o contaminante e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. O critério para desenvolvimento de novos adsorventes envolve fatores de capacidade de adsorção, reciclagem, alta porosidade, superfície do adsorvente e custo. Um dos adsorventes mais comuns é o carvão ativado, porém a busca por materiais alternativos vêm se destacando na literatura. As cinzas obtidas da casca de arroz apresentam características atrativas para processos adsorptivos na remoção contaminantes catiônicos, devido possuírem alta superfície específica, estrutura porosa e elevada concentração de  $\text{SiO}_2$  (superior a 85%) em sua composição química (FERNANDES et al., 2016; ELICHE-QUESADA et al., 2017).

A literatura reporta modelos matemáticos que podem descrever o mecanismo de adsorção envolvido e dos potenciais passos limitantes de velocidade do processo, que podem incluir transporte de massa e reações químicas. Os modelos frequentemente reportados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (THUAN et al., 2017). Dentre os parâmetros obtidos com os modelos, o tempo de contato entre o adsorbato e adsorvente é um indicativo da taxa de remoção do contaminante na superfície do sólido, bem como obtenção das capacidades adsorvidas no equilíbrio e em dado instante de tempo, os quais indicam a quantidade de adsorbato retido na matriz do adsorvente.

Diante disto, a proposta do trabalho é realizar o estudo cinético de adsorção de íons de cobre bivalentes presentes na água produzida de petróleo utilizando a cinza da casca de

arroz (CCA) como material adsorvente, afim de se obter a eficiência de remoção do contaminante e velocidade de equilíbrio do processo de adsorção.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Obtenção da cinza da casca de arroz

A CCA foi obtida após processo de calcinação, a uma temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas com bateladas de 10 gramas de insumo em um equipamento MUFLA modelo 305 C da Shimadzu.

### 2.2 Avaliação da estabilidade da solução aquosa de $\text{Cu}^{2+}$

Previamente, foram realizados testes de estabilidade com base na cinética de degradação da amostra ao longo do tempo (6 horas), frente a fatores externos, ar atmosférico, luz, umidade e temperatura. Alíquotas de 10 mL foram removidas da solução inicial e avaliada através de um espectrofotômetro UV-visível SHIMADZU UV- 201.

### 2.3 Construção da curva analítica da solução aquosa de $\text{Cu}^{2+}$

O sistema em estudo foi avaliado em diferentes concentrações de íons de  $\text{Cu}^{2+}$ , com a construção da curva analítica de calibração, sendo obtida a partir de uma solução mãe de  $5000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$ . Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro UV-visível SHIMADZU UV-201, onde a partir da absorbância de cada solução nos comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) foi construída a curva analítica.

### 2.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos por sistemas em batelada, sob agitação de 300 rpm, sendo que a quantidade de adsorbato adsorvido por grama do CCA, representado por  $q_e$ , foi determinada a partir da Equação 1 (THUAN et al., 2017).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvida no equilíbrio por grama da CCA ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_0$  é concentração do  $\text{Cu}^{2+}$  na solução inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C_e$  é concentração do  $\text{Cu}^{2+}$  que permanece em solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $V$  é volume total da solução (L) e  $m$  é a massa da CCA (g).

A eficiência de remoção do sistema, foi calculado a partir da concentração inicial ( $C_0$ ) e da concentração do  $\text{Cu}^{2+}$  que permanece em solução no equilíbrio ( $C_e$ ), utilizando a Equação 2.

$$\text{EF}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde: EF é a eficiência de remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso (%);  $C_0$  é concentração do  $\text{Cu}^{2+}$  na solução inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_e$  é concentração do  $\text{Cu}^{2+}$  que permanece em solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### 2.4.1 Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética de adsorção foram realizados ensaios a partir da variação do tempo de contato (0-20 minutos) entre o adsorbato e adsorvente em meio aquoso, sendo mantida a massa de adsorvente ideal para um volume de 40 mL, nas condições de temperatura a 25°C, velocidade de agitação de 300 rpm e pH 6. Com base nos resultados obtidos experimentalmente, realizou-se o estudo da cinética a partir do modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, expresso pelas Equações não lineares 3 e 4, respectivamente (THUAN et al., 2017).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = q_e \frac{q_e K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (4)$$

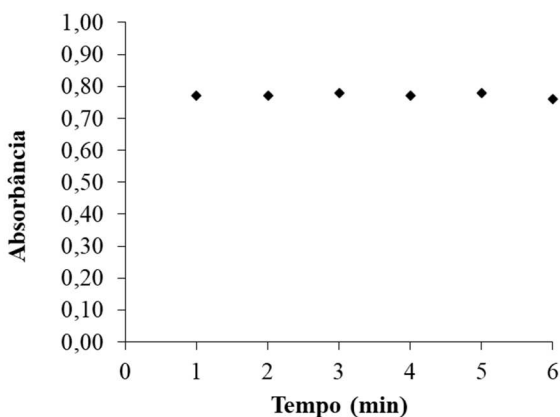
Onde:  $q_e$  e  $q_t$  são as capacidades de adsorção dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  no equilíbrio e em um dado instante de tempo, respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_1$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $t$  (min) é o tempo de contato entre adsorbato e adsorvente; e  $K_2$  a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Aplicação dos modelos a partir dos dados experimentais foram obtidos utilizando o *software Statistic 7.0*, no qual pode-se determinar os parâmetros cinéticos e equações não lineares.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Avaliação da estabilidade da solução aquosa de $\text{Cu}^{2+}$

A estabilidade da solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$  se obteve valores que foram praticamente constante e não houve interferências frente aos fatores externos conforme mostrado no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Estabilidade da solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$ .

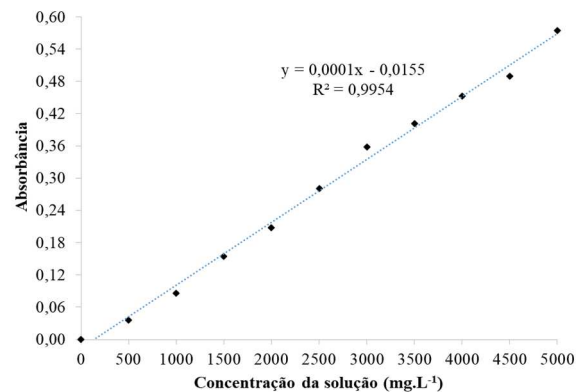


Com base no Gráfico 1 se observa que ocorre estabilidade da solução, implicando no fato de que qualquer alteração na concentração do sobrenadante se dará em função da interação com o adsorvente no meio aquoso.

### 3.2 Construção da curva analítica da solução aquosa de $\text{Cu}^{2+}$

O Gráfico 2 mostra a curva analítica da solução aquosa dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$ , para um comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de 820 nm.

Gráfico 2 - Curva analítica da solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$ .



De acordo com o Gráfico 2 observa-se que com regressão linear dos resultados observados, foi possível se obter equação que transforma os valores de absorbância em concentração no equilíbrio (Ver Equação 5), pois o ajuste do coeficiente de regressão ( $R^2$ ) foi superior a 0,99.

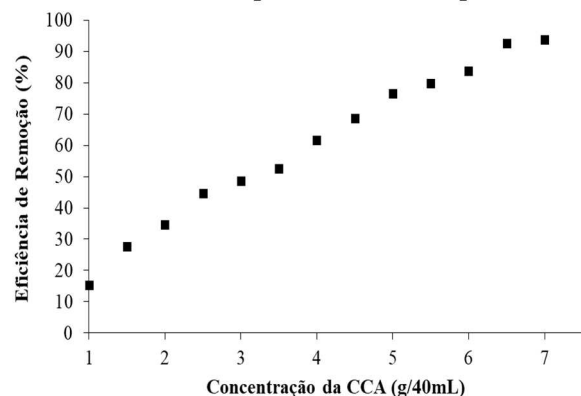
$$C_e = \frac{Abs - 0,0155}{0,0001} \quad (5)$$

Onde: Abs é absorbância e  $C_e$  a concentração no equilíbrio dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.3 Ensaios de Adsorção

A fim de mensurar possíveis alterações nos resultados dos ensaios de adsorção foi avaliada a interação dos sistemas variando apenas a concentração do adsorvente no meio aquoso e respectiva capacidade adsorvida de contaminante, para um tempo de contato de 15 minutos e velocidade de agitação de 300 rpm. A eficiência de adsorção em função da concentração de adsorvente, é observado no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Eficiência de remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  em função da concentração do adsorvente ( $C_0 = 2500 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 40 \text{ mL}$ ; Temperatura = 25 °C; pH = 6,0).

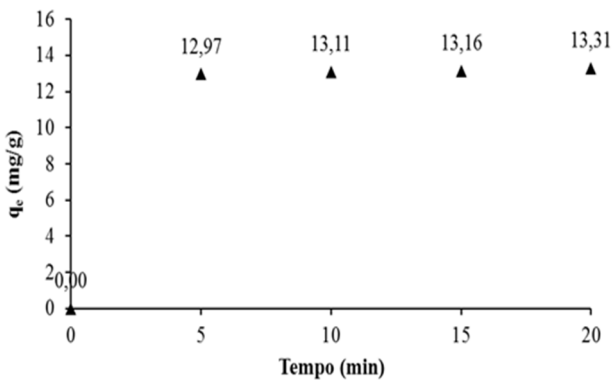


Observa-se no Gráfico 3 que a eficiência de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  variou entre 15,11 a 93,45%, sendo esta última atingida com 7g da CCA em um volume de 40 mL da solução, sendo assim, esta concentração utilizada para estudo cinético. Fato este decorrente é observado devido uma certa massa fixa do adsorvente poder adsorver uma quantidade de adsorbato em sua superfície (VADIVELAN; KUMAR, 2005). Além disto o número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente e suas as características morfológicas são determinantes para retenção do adsorbato e taxa de adsorção (DOMINGUES, 2005).

### 3.3.1 Cinética de adsorção

O Gráfico 4 mostra a cinética de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  na CCA, nas seguintes condições:  $C_0 = 2500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V = 40\text{ mL}$ ; Temperatura = 25 °C; pH = 6 e Massa do adsorvente = 7g.

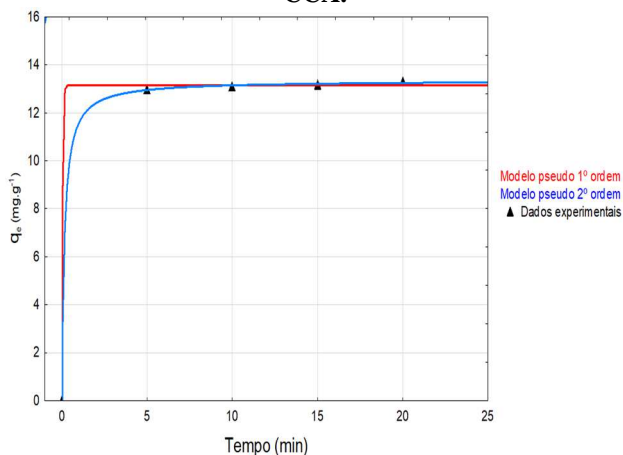
Gráfico 4. Cinética de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  na CCA.



Conforme os dados apresentados pelo Gráfico 4, fica constatado que a cinética de adsorção ocorre em um tempo de 5 minutos, onde a quantidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ , aumenta com tempo de contato com a superfície da CCA nos primeiros minutos, atingindo assim, a máxima saturação da matriz.

A partir dos dados observados experimentalmente foi possível aplicar os modelos cinéticos, conforme apresentado no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Modelos cinéticos de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  na CCA.



A partir do Gráfico 5 pode-se determinar as Equações 6 e 7 que descrevem os modelos em estudo, respectivamente:

$$q_t = 13,139 \times (1 - e^{-24,165 \times t}) \quad (6)$$

$$q_t = 13,346 \times \frac{13,346 \times 0,491 \times t}{1 + (13,346 \times t)} \quad (7)$$

Com base nas Equações 6 e 7 pode-se determinar os parâmetros cinéticos de cada modelo cinético, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção.

Modelo	Parâmetros		
Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
	13,139	24,165	0,99
Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
	13,346	0,491	0,99

A partir da Tabela 1 se observa que ambos os modelos descrevem a cinética de adsorção dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície da matriz do suporte (CCA), devido os coeficientes de regressão próximos de 1. Além disto o valor calculado da capacidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) proposto pelos modelos são próximos do valor observado experimentalmente (13,31 mg.g<sup>-1</sup>, Ver Gráfico 4), o que corrobora para um processo adsorptivo de quimissorção e fississorção dos íons de cobre bivalente na matriz da CCA, e que a velocidade de reação está relacionada tanto linearmente como com o quadrado do número de sítios ativos presentes na superfície da CCA.

Com base nos resultados obtidos durante esse trabalho, observa-se uma alta capacidade adsorptiva desse suporte (CCA), tendo em vista os níveis de eficiência de adsorção em condições brandas de temperatura, pressão e pH. Esses parâmetros ajustados de forma sinérgica poderão vir a contribuir mais eficientemente com o processo de remoção de contaminantes e assim, maiores incrementos de remoção poderão ser observados.

## 4. CONCLUSÃO

Com o estudo da cinética de adsorção dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície da CCA, verificou-se que ambos os modelos estudados se ajustaram aos dados experimentais, obtendo uma rápida cinética de adsorção, devido tempo de contato de inferior a 25 minutos e capacidade adsorptiva próxima dos 13,5 mg.g<sup>-1</sup>. Com isto a cinza da casca de arroz apresenta um potencial promissor para remoção de traços destes contaminantes presentes na água produzida de campos de petróleo, tendo em vista alta cinética de adsorção e capacidade adsorptiva para íons metálicos bivalentes.

## REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, Mohammad A.; AL-KAABI, Maryam A.; ASHFAQ, Mohammad Y.; DA'NA, Dana Adel. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. February, p. 222–239, 2019.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.** Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe Sobre As Condições e Padrões de lançamento de Efluentes, Complementa e Altera resolução no 357, de 17 de Março de 2005, Do conselho Nacional do Meio Ambiente-conama. [S.l], Disponível em: <[http://www.labb.com.br/wp-content/pdf/Resolucao\\_CONAMA\\_430\\_11.pdf](http://www.labb.com.br/wp-content/pdf/Resolucao_CONAMA_430_11.pdf)>. Acesso em: 05 março. 2019.
- DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.
- FERNANDES, Iara; ROCHA, T. L. A. C.; KIELING, A.; MORAES, C.; BREHM, F. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v.165, p. 351-359, 2016.
- ELICHE-QUESADA, D.; FELIPE-SESÉ, M.A.; LÓPEZ-PÉREZ, J.A.; INFANTES-MOLINA A. Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. **Ceramics International**, 43, p. 463-475, 2017
- SIVASHANKAR, R.; SATHYA, A.B.; VASANTHARAJ, K.; SIVASUBRAMANIAN, V. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 1–2, p. 36–49, 2014.
- SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**. B134, 257–267, 2006.
- THUAN, Tran Van; PHUONG, Bui Thi Quynha; NGUYENA, Trinh Duy; HO, Van Thi Thanh; BACH, Long Giang. Response surface methodology approach for optimization of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, 209–217, 2017.
- VADIVELAN, V.; KUMAR K. Vasanth. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. Elsevier. **Journal of Colloid and Interface Science**. pág 90–100. 2005.
- YAGUB, Mustafa T.; SEN Tushar Kanti; ANG M. Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone poder. **Environmental Earth Sciences**. 71, 1507–1519, 2014.