

# ANÁLISE DAS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO DO ÍON (Cu<sup>2+</sup>) EM RESÍDUO MINERAL

J. G. A. Câmara<sup>1</sup>; G. Ayres<sup>1</sup> J.M. Ferreira<sup>1,2</sup>; M. A. Motta<sup>1</sup>.

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco  
Av. Prof. Arthur de Sá, S/N – CEP: 50740 – 521, Recife - PE – Brasil

2- Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira– CTDR - UFPB

Av. dos Escoteiros, s/nº, Mangabeira VII - CEP: 58.055-000 – João Pessoa - PB – Brasil

**RESUMO:** Em decorrência da grande demanda por derivados de petróleo, as etapas de prospecção e processamento do óleo cru vêm aumentando gradativamente o que têm provocado o grande crescimento da geração de efluentes altamente tóxicos. Neste trabalho buscou-se desenvolver um processo de remoção de metais pesados, empregado um resíduo mineral como adsorvente dos íons cúpricos, presentes nesses efluentes. Os minerais usados foram argilas esmectíticas que apresentam viabilidade técnico-econômica decorrente dos seus potenciais de adsorção que, associados as suas disponibilidades, as tornam adsorventes de baixo custo. O material adsorvente foi preparado através de um tratamento físico e térmico. Foi realizado um teste preliminar para avaliar o efeito da massa de adsorvente e, em seguida, um planejamento fatorial foi realizado para avaliar o efeito do tempo de contato, pH e velocidade de agitação na capacidade de adsorção do íon cúprico. Os resultados mostraram que todas as variáveis escolhidas foram estatisticamente significativas dentro dos níveis estudado para a remoção do Cu<sup>2+</sup> pela argila *in natura*, destacando-se o pH como variável de maior efeito.

**PALAVRAS-CHAVE:** argila esmectítica, adsorção, metal pesado, cobre.

**ABSTRACT:** Due to the great demand for oil, the steps of mining and processing of crude oil increasing gradually which have caused the great growth of highly toxic effluent generation. In this study we sought to develop a process for removing heavy metals, employed a mineral residue as adsorbent of cupric, ions present in these effluents. The minerals used were smectite clays that present technical and economic feasibility because of their potential adsorption that associated their availability, make them low cost adsorbents. The adsorbent was prepared by a physical and thermal treatment. A preliminary test was performed to evaluate the effect of the mass of adsorbent and then a factorial experimental design was conducted to evaluate the effect of contact time, pH and stirring speed in the adsorption capacity of the cupric ion. The results showed that all selected variables were statistically significant levels in the studied for Cu<sup>2+</sup> removal of the clay in nature, especially as the pH increased effect variable.

**KEYWORDS:** smectite clays, adsorption, heavy metals, copper

## 1. INTRODUÇÃO

A grande demanda por derivados de petróleo tem contribuído para o aumento das etapas de prospecção e processamento as quais provocam o crescimento da geração dos efluentes. Os resíduos líquidos gerados por refinarias possuem diferentes composições químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno,

amônia, sólidos suspensos, cianetos, sulfitos, compostos nitrogenados e metais pesados, tais como ferro, níquel, cromo, cobre, molibdênio, selênio, vanádio e zinco (Wake, 2004).

Uma alternativa para tratamento desses resíduos seria a utilização de materiais adsorventes capazes de remover os contaminantes presentes nesses efluentes. Geralmente, os adsorventes são sólidos com micropartículas porosas (Borba *et al.*,



2006). Dentre os vários materiais que podem ser utilizados como adsorvente, encontram-se as argilas, minerais que apresentam características físico-químicas peculiares.

Por possuir uma área superficial muito grande as argilas podem ser empregadas em processos de adsorção de substâncias inorgânicas, que se encontra em um determinado efluente.

O uso das argilas esmectíticas como adsorvente, apresenta alta viabilidade técnico-econômica devido ao seu potencial de adsorção que, associado à sua disponibilidade, as tornam adsorventes de baixo custo (Baraúna, 1991). Frequentemente, as argilas são obtidas como resíduos gerados durante o processo de extração de outros minerais. Assim, utilizar esta argila permite reduzir o volume de resíduo gerado por este tipo de indústria além de agregar valor comercial a este resíduo.

O objetivo do presente trabalho foi investigar, através de técnicas estatísticas, a influência de algumas variáveis quantitativas na capacidade de adsorção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  por meio de um resíduo mineral em soluções aquosas, a fim de propor uma alternativa eficiente e de baixo custo para tratamento de efluentes industriais contaminados com íons metálicos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo mineral empregado como adsorvente neste trabalho foi a argila esmectítica *in natura* extraída da Mina Bravo, distrito de Boa Vista do município de Campina Grande-PB (Figura 1).



**Figura 1:** Argila esmectita chocolate *in natura*

Antes de ser utilizada nos ensaios de adsorção, a argila foi submetida a duas etapas de tratamento. A primeira etapa foi o tratamento térmico realizado a  $300^{\circ}\text{C}$  por 48hs em estufa (Barbosa *et al*, 2010), a segunda etapa procedeu-se logo após o resfriamento, onde a argila seca foi submetida a um destorroamento com auxílio de

almofariz, e peneirada até a passagem total em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm).

Nos testes de adsorção dos íons de cobre foram preparadas soluções aquosas com concentrações iniciais de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  partindo do padrão Tritisol<sup>R</sup> de cobre a 1000mg, sob a forma de cloretos (Merck).

Com o objetivo de se analisar a capacidade de adsorção da argila *in natura* em função de diferentes massas para uma concentração fixa de íon de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foram realizados ensaios em batelada em erlenmeyers de 125 mL com um volume de 25mL de solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$  mais uma quantidade de massa inicial do adsorvente, em que se fez variar entre 0,1 e 4 g. As amostras devidamente acondicionadas foram colocadas em uma mesa agitadora com controle de temperatura ( $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) e sob agitação constante de 300 rpm por um tempo de 30 min. Em seguida, as amostras foram filtradas e suas concentrações finais determinadas por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Variam 240FS. A quantidade de íon adsorvido ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por unidade de massa da argila foi calculada de acordo com a Equação 01.

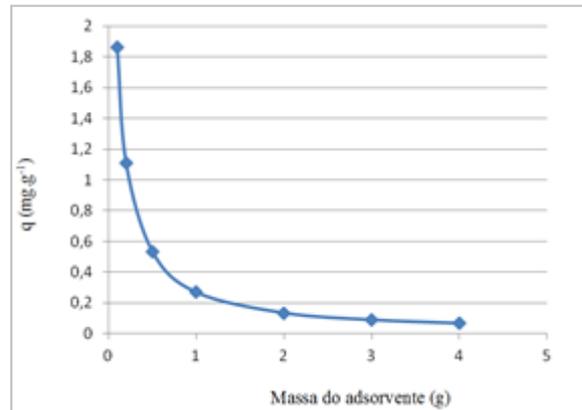
$$q = \frac{(C_i - C_f)}{M} \times V \quad (1)$$

Após a determinação da massa de adsorvente que proporcionou maior capacidade adsorviva ( $q$ ) foi aplicado um planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  mais um ponto central, resultando em 9 ensaios experimentais realizados em duplicatas para avaliar o efeito das variáveis de entrada: velocidade de agitação do sistema ( $V$ ), temperatura do sistema ( $T$ ) e o potencial de hidrogênio ( $\text{pH}$ ) como também para encontrar melhores condições operacionais para o processo de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila *in natura*. A variável resposta adotada foi a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvido por quantidade de argila utilizada ( $q$ ) calculada de acordo com a Equação 01. Os níveis das variáveis de entrada foram codificados, sendo os valores reais demonstrados na Tabela 1. A técnica de planejamento experimental foi utilizada para reduzir o número de experimentos, o custo total do processo e obter uma análise estatística da resposta.



**Tabela 1** - Valores dos níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial  $2^3$  na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila *in natura*

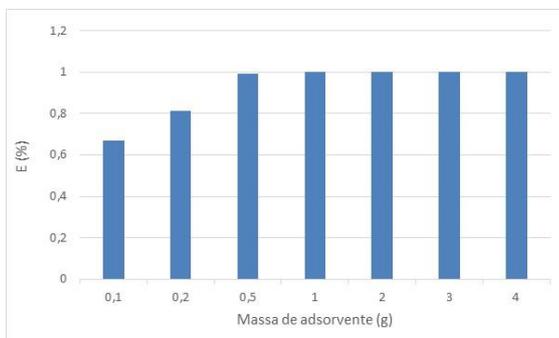
Variáveis	Nível		
	-1	0	+1
Velocidade de agitação (rpm)	100	200	300
Temperatura de contato ( $^{\circ}\text{C}$ )	30	45	60
Potencial de hidrogênio (pH)	2	4	6



**Figura 3** - Evolução da capacidade de adsorção com a variação de massa do adsorvente na remoção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da variação da massa do material adsorvente na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser vista pelas Figuras 2 e 3. De um modo geral, a percentagem de remoção do íon metálico aumentou com o incremento da massa, sugerindo a existência de uma maior disponibilidade de sítios ativos de adsorção (Figura 2).

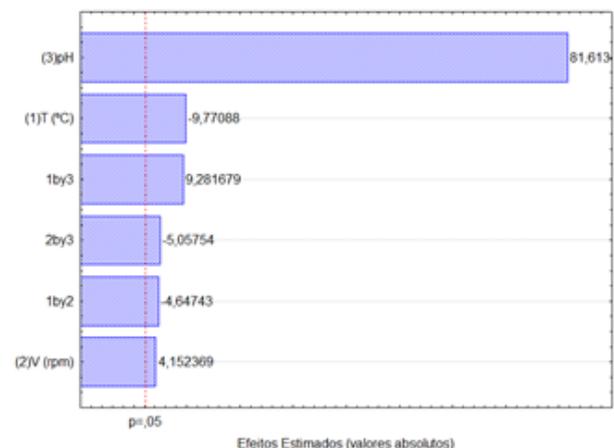


**Figura 2** – gráfico da eficiência em função da variação de massa na adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila *in natura*.

Embora a percentagem de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  tenha aumentado com o aumento da massa da argila, os valores da capacidade de adsorção (q) não foram favoráveis com a elevação quantidade de massa, este fato poderá ser explicado pela agregação das partículas, ocorrendo uma diminuição da área de superfície disponível. Foi verificada na Figura 3 que uma massa de 0,1 g do adsorvente é suficiente para um máximo de adsorção do íon de  $\text{Cu}^{2+}$ .

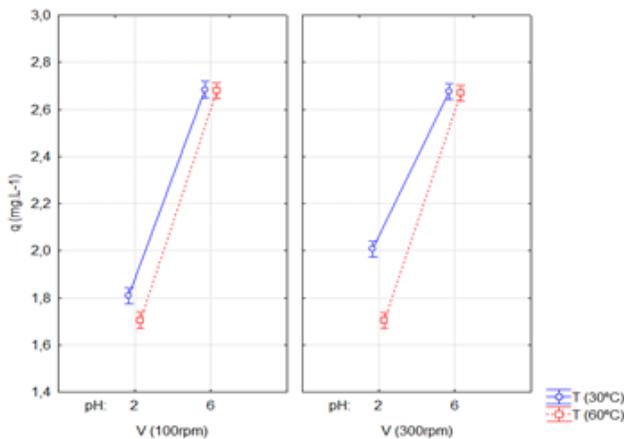
Na busca de encontrar melhores condições operacionais para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila *in natura* e com o propósito de obter resultados significativos e confiáveis, os experimentos foram conduzidos de acordo com um planejamento experimental e como suporte para análise estatística utilizou-se o software STATISTICA 7.0<sup>®</sup>.

Pelo Diagrama de Pareto representado na Figura 4 verifica-se que todas as variáveis que apresentaram efeitos estatisticamente significativos, dentro da faixa de níveis experimentais estudada, extrapolando a linha de referência correspondente ao intervalo de confiança de 95%. O pH se destaca como a variável de maior significância seguido da temperatura (T) e do efeito significativo da interação destas variáveis. A velocidade de agitação (A), dentre as variáveis e níveis estudados foi o parâmetro que menos apresentou significância.



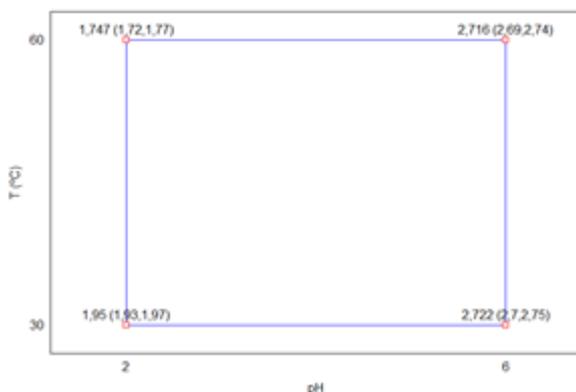
**Figura 4** – Diagrama de Pareto

Através dos gráficos de médias marginais representados na Figura 5, observa-se a discreta influência da velocidade de agitação neste processo. Confere-se que independentemente da velocidade de agitação maiores quantidades adsorvidas de  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila *in natura* ( $q$ ) foram encontradas com o aumento do pH e na temperatura menor.



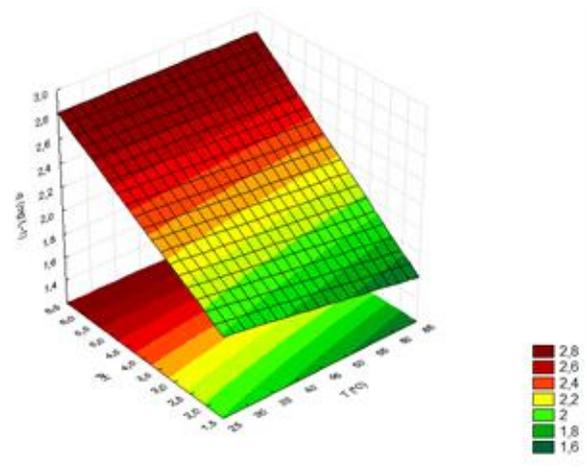
**Figura 5** - Gráfico de médias marginais tendo como quantidade adsorvida de  $\text{Cu}^{2+}$  por unidade de massa de argila *in natura* como variável resposta

Os efeitos principais das variáveis temperatura e pH podem ser observados pelo diagrama apresentado na Figura 6, onde o maior valor da média prevista para a variável resposta ( $q$ ) foi encontrado exatamente com pH 6 e temperatura a  $30^\circ\text{C}$ , um incremento em torno de 40% em relação ao pH 3 nesta mesma temperatura.



**Figura 6** – Diagrama de interpretação dos efeitos da temperatura (T) e pH em relação a média prevista da variável resposta ( $q$ ), em um intervalo de confiança de 95%

Na Figura 7 é mostrada a superfície de resposta da quantidade adsorvida do íon de cobre em função da temperatura e pH do processo. Como pode ser claramente observado, de forma tridimensional, que o aumento da quantidade adsorvida do íon metálico foi favorecido com o aumento do pH e decréscimo da temperatura.



**Figura 7** - Superfície de resposta da quantidade adsorvida do íon de cobre em função da temperatura e pH do processo

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos verificou-se que apesar do aumento do percentual de remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  ter sido favorecido com o aumento da quantidade de adsorvente utilizada, uma maior quantidade adsorvida desse íon por unidade de massa da argila foi obtida com menores faixas de massas.

Todas as variáveis escolhidas foram estatisticamente significativas dentro dos níveis estudado para a remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  pela argila *in natura*, destacando-se o pH e velocidade de agitação como as variáveis de maior e menor efeito respectivamente. Maiores valores adsorvidos foram encontrados com o aumento de pH na menor faixa de temperatura.

Com estes resultados pode-se afirmar que as argilas se destacam como uma boa alternativa para produção de adsorventes para a remoção dos íons cúpricos de efluentes gerados nas indústrias petroquímicas.

## 5. REFERÊNCIAS

BARAÚNA, O.S. *Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe*. Dissertação, UFPE, Centro de Tecnologia, 1991.

BARBOSA, R.; SOUZA D. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; *Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I. R. Cerâm*, v. 56, p.376-380. 2010.

BORBA, C.E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G.; Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves, *Biochem. Eng. J.*, p.184-191, 2006.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 62, p. 131-140, 2004.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH-28 ANP/MCT e CNPq pelo apoio financeiro e a concessão de bolsas.