



Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS  
DA TORTA DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE  
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**LÍGIA RODRIGUES SAMPAIO**

CAMPINA GRANDE, PB  
NOVEMBRO, 2009

Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**LÍGIA RODRIGUES SAMPAIO**

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS  
DA TORTA DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE  
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

CAMPINA GRANDE, PB  
NOVEMBRO 2009

**Lígia Rodrigues Sampaio**

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS  
DA TORTA DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE  
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande em cumprimento às exigências para a obtenção do Título de Mestre.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Líbia de Sousa Conrado Oliveira – (UAEQ/UFCG)

**Colaborador:** Dr. Everaldo Paulo de Medeiros – (Embrapa Algodão)

CAMPINA GRANDE, PB  
NOVEMBRO, 2009

Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Instituto Acadêmico de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

LÍGIA RODRIGUES SAMPAIO

PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S192p

Sampaio, Lígia Rodrigues.

Produção e avaliação de bioadsorventes obtidos da torta da mamona para remoção de íons de cobre em solução aquosa / Lígia Rodrigues Sampaio. — Campina Grande, 2010.

92 f.: il. col.

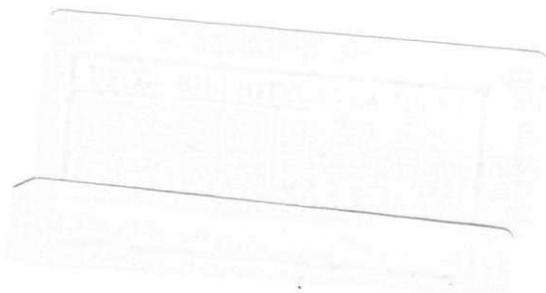
Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Líbia de Sousa Conrado Oliveira.  
Referências.

1. Adsorção de Cobre. 2. Biomassa Vegetal. 3. Carvão Ativado. I.  
Título.

CDU 544.725(043)

CAMPINA GRANDE, PB

NOVEMBRO 2009

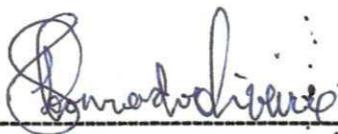


**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS  
DA TORTA DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE  
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**LÍGIA RODRIGUES SAMPAIO**

Aprovada em \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

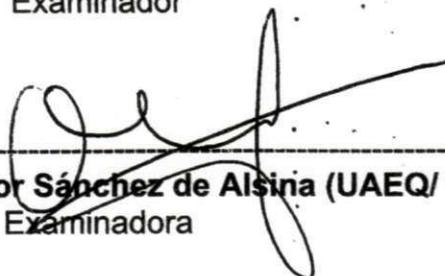
**Banca Examinadora**



Prof.ª Dr.ª Líbia de Sousa Conrado Oliveira (UAEQ/ UFCG)  
Orientadora



Dr. Everaldo Paulo de Medeiros (Embrapa Algodão)  
Examinador



Prof.ª Dr.ª Odélsia Leonor Sánchez de Alsina (UAEQ/ UFCG)  
Examinadora



Prof.ª Dr.ª Vera Lúcia Meira de Moraes da Silva (DQ/ UEPB)  
Examinador

CAMPINA GRANDE, PB  
NOVEMBRO, 2009

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Clóvis e Graça, maiores incentivadores da minha busca pelo conhecimento, a quem devo tudo o que sou e conquistei.*

## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, expressão maior de amor e sabedoria, que me concedeu o dom da vida e me permitiu chegar até aqui.

A **Minha Mãe** e ao **Meu Pai**, pela dedicação e amor a mim conferido e pelo incondicional apoio na realização dos meus sonhos.

Aos meus Irmãos, **Lívia, Lincoln e Lília**, meus eternos companheiros.

A todos meus **Familiares e Amigos** que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão desta etapa de minha vida.

A minha Orientadora, **Prof<sup>ª</sup>. Líbia de Sousa Conrado**, pela dedicação, atenção, paciência, ensinamentos, conselhos, amizade e sobretudo pela oportunidade e compreensão das dificuldades durante a elaboração deste trabalho.

Ao pesquisador **Everaldo Paulo de Medeiros**, com muito apreço e respeito, pela sabedoria, conhecimento, orientação, e total acompanhamento e contribuição na pesquisa.

Aos professores **Eudésio Vilar e Odelsia Leonor Sánchez de Alsina** pela disponibilização dos equipamentos necessários para realização das análises de adsorção.

À **Embrapa Algodão** pela oportunidade de estágio e auxílio no desenvolvimento deste trabalho, e aos pesquisadores pelos ensinamentos.

Ao projeto **BNB/FUNDECI 075/2004** – Agregação de valor a co-produtos da cadeia produtiva da mamona pelo apoio para realização deste trabalho.

Ao **Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE)** na pessoa de Jucimar Moraes de Souza por ceder gentilmente o Laboratório para realização das análises de Área Superficial e Infravermelho.

Ao **Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP)**, na pessoa da professora Sylvana Cardoso Miguel Agostinho pela realização das Análises Elementares.

Aos colegas de mestrado **Edna, Diva, Ana Paula** pelo companheirismo, apoio e momentos de convivência e descontração.

Em especial a minha amiga **Rúbia Rafaela** pela grande amizade, pela presença constante e irrestrita nos estudos e, como ela diz, com seu apoio de engenheira, que faz toda a diferença.

Á **Etimógenes** que em tão pouco tempo de convivência mostrou-se amigo e prestativo; e pela sua enorme ajuda durante as análises de polarografia.

Aos colegas **estagiários da Embrapa Algodão**, em especial a Aline Freire, pela amizade e apoio nas análises.

A Coordenação do **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química** pela atenção.

A **CAPES** pelo suporte financeiro.

*"Se eu pudesse deixar algum presente à você, deixaria aceso o sentimento de amar a vida dos seres humanos. A consciência de aprender tudo o que foi ensinado pelo tempo a fora. Lembraria os erros que foram cometidos para que não mais se repetissem. A capacidade de escolher novos rumos. Deixaria para você, se pudesse, o respeito aquilo que é indispensável. Além do pão, o trabalho. Além do trabalho, a ação. E, quando tudo mais faltasse, um segredo: o de buscar no interior de si mesmo a resposta e a força para encontrar a saída."*

***Mahatma Gandh***

## RESUMO

A poluição por metais vem se tornando um problema ambiental decorrente do aumento das atividades antrópicas. O uso de resíduos agroindustriais como material adsorvente é bastante interessante devido sua abundância e baixo custo, tornando-se uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Devido à torta de mamona ser um importante co-produto e a possibilidade de aumento na produção nacional, em virtude da demanda de biodiesel, torna-se necessário agregar-lhe maior valor com novos produtos. Este trabalho trata do estudo de caracterização, desenvolvimento e aplicação de adsorvente a base de torta de mamona no processo de remoção de íons cobre em soluções aquosas. Os tratamentos obtidos a partir da torta com granulometria 0,5 mm foram caracterizados quanto a área superficial, grupos funcionais, composição elementar e diâmetro de partícula. Para os estudos da cinética de bioabsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  foram utilizados a amostra *in natura* (IN) e o tratamento TM-500-90, conduzidos em câmara com agitação orbital. Os modelos empíricos de cinética utilizados foram os de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordens. A torta de mamona obtida em prensa *labmade* apresentou 15,10 % de óleo e 41,06 % de proteína. A área do tratamento TM-500-90 em relação a IN foi 74 vezes maior. Na análise de infravermelho observou-se o desaparecimento de absorções e permanência de intensidades na região de 2450 a 2270  $\text{cm}^{-1}$  para IN e demais tratamentos. Na análise elementar houve aumento de C nas temperaturas abaixo de 500<sup>0</sup>C, porém alta redução de massa nesta temperatura de 30 a 90 minutos de calcinação. O teor de N aumentou em todos os tratamentos com a temperatura e tempo. Os teores de H e S não foram sistemáticos para evidenciar comportamento padrão. Entretanto, H e S foram reduzidos quanto ao tratamento térmico. O diâmetro médio das partículas para IN foi de 544,60  $\mu\text{m}$  e para TM-500-90 de 226,70  $\mu\text{m}$ . O estudo de cinética para IN e TM-500-90 evidenciou que o equilíbrio é atingido em 15 minutos e se adéqua ao modelo de pseudo-segunda ordem. As capacidades de adsorção para o tempo máximo de 240 minutos foram 2,24 mg/ g para o tratamento IN e 2,47 mg/ g para TM-500-90. A remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  neste tempo foi 89,9% para IN e de 98,9 % para TM-500-90.

**PALAVRAS-CHAVE:** biomassa vegetal, carvão ativado, adsorção de metais.

## ABSTRACT

The metal pollution has become an environmental problem due to the increase of human activities. The use of agro-industrial wastes as adsorbent material is quite interesting because of its abundance and low cost, making it a promising alternative to existing technologies. Because of the castor bean is an important co-product and the potential increase in domestic production because of the demand for biodiesel, it is necessary to add it greatest value with new products. This work deals with the study of characterization, development and application of adsorbent basis of castor bien pie in the process of removal of copper ions in aqueous solutions. Treatments obtained from the pie with a diameter 0,5 mm were characterized for surface area, functional groups, elemental composition and particle diameter. For studies of the kinetics of biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ion were used to sample fresh (IN) and treatment TM-500-90, conducted in camera with orbital agitation. The empirical kinetic models used were the pseudo-first and pseudo-second order. The castor bean obtained in press labmade showed 15,10% of oil and 41,06% protein. The area of treatment TM-500-90 for IN was 74 times greater. In infrared analysis showed the disappearance of absorption and retention of intensities in the region from 2450 to 2270  $\text{cm}^{-1}$  for IN and other treatments. In elemental analysis was C increase in temperatures below 500°C, but high mass reduction in temperature of 30 to 90 minutes of roasting. The N content increased in all treatments with the temperature and time. The levels of H and S were not to show systematic behavior pattern. However, H and S were reduced as the heat treatment. The average diameter of particles for IN was 544,60  $\mu\text{m}$  and TM-500-90 of 226,70 micrometers. The kinetics study for IN and TM-500-90 showed that the equilibrium is reached in 15 minutes and is suitable for the type of pseudo-second order. The adsorption capacities for the maximum time of 240 minutes were 2,24 mg / g for the treatment IN and 2,47 mg / g for TM-500-90. The removal of  $\text{Cu}^{2+}$  ions at this time was 89,9% for IN and 98.9 for TM 500-90.

**KEY WORDS:** biomass, charcoal, adsorption of metals.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\mu$	$10^{-6}$
As	Arsênio
Cd	Cádmio
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CNPA	Centro Nacional de Pesquisa do Algodão
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Cz	Cinzas
ETAs	Estação de Tratamento de Afluentes
Fe	Ferro
g	Gramma
h	Hora
Hg	Mercúrio
IN	Torta de mamona <i>In natura</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K	Potássio
$k_1$	Constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
Kg	Quilograma
L	Litro
LATECQ	Laboratório Avançado de Tecnologia Química
LEB	Laboratório de Engenharia Bioquímica
M	molaridade (mol/L)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
$m_f$	Massa final da levedura (g)
mg	Miligrama
$m_i$	Massa inicial (g)

min	Minuto
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro
Na	Sódio
Ni	Níquel
°C	Graus Celsius
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCA	Principal Component Analysis
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	– Parte por Milhão (mg/L)
Pr	Proteína
q <sub>e</sub>	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
q <sub>t</sub>	Quantidade adsorvida no tempo t (mg/g);
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
S <sub>BET</sub>	Área Superficial total (m <sup>2</sup> /g)
Se	Selênio
t	Tempo (min)
TM	Torta de mamona
U	Umidade
U	Urânio
U <sub>BS</sub>	Umidade em base seca
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
Zn	Zinco

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Semente de mamona BRS 188 Paraguaçu	37
<b>Figura 2.</b> Protótipo da mini-prensa laboratorial	38
<b>Figura 3.</b> Torta de mamona BRS 188 Paraguaçu	39
<b>Figura 4.</b> Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear modelo MQA Oxford 7005	40
<b>Figura 5.</b> Torta de mamona com granulometria 0,5 mm	42
<b>Figura 6.</b> Amostras carbonizadas sob diferentes condições de temperatura e intervalos de tempo de aquecimento	44
<b>Figura 7.</b> Polarógrafo modelo POL 150	51
<b>Figura 8.</b> Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET para os materiais estudados	53
<b>Figura 9.</b> Espectro dos materiais estudados. As letras identificam as regiões características de absorção na região do infravermelho médio	54
<b>Figura 10.</b> Tratamento dos espectros derivados empregado primeira derivada e algoritmo Savitz- Golay com polinômio de segunda ordem	56
<b>Figura 11.</b> Gráfico dos escores gerados pela PCA para os espectros de infravermelho na região de 3200 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ dos absorventes sintetizados e amostra <i>in natura</i>	57

<b>Figura 12.</b> Espectro dos materiais adsorventes na região do infravermelho médio (4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ )	58
<b>Figura 13.</b> Distribuição granulométrica da torta de mamona <i>in natura</i>	60
<b>Figura 14.</b> Distribuição granulométrica para o carvão TM-500-90	61
<b>Figura 15.</b> Cinética de bioadsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pela torta de mamona <i>in natura</i>	64
<b>Figura 16.</b> Cinética de bioadsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pelo carvão TM-500-90	66
<b>Figura 17.</b> Ajuste dos dados para o modelo de pseudo-primeira ordem para a torta de mamona <i>in natura</i>	69
<b>Figura 18.</b> Ajuste dos dados para o modelo de pseudo-primeira ordem para o carvão	70
<b>Figura 19.</b> Ajuste dos dados para o modelo de pseudo - segunda ordem para a torta de mamona <i>in natura</i>	72
<b>Figura 20.</b> Ajuste dos dados para o modelo de pseudo - segunda ordem para o carvão.	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns dos setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.	9
<b>Tabela 2.</b> Limites máximos permissíveis de alguns íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).	9
<b>Tabela 3.</b> Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados.	14
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre adsorção física e química	20
<b>Tabela 5.</b> Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas	33
<b>Tabela 6.</b> Composição química da torta de mamona, BRS Nordestina	36
<b>Tabela 7.</b> Condições de temperatura e intervalos de tempo de aquecimento utilizado na produção de carvão, a partir da torta de mamona.	43
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros experimentais de adsorção	50
<b>Tabela 9.</b> Valores de percentagem da composição da torta de mamona	52
<b>Tabela 10.</b> Área superficial das amostras pelo método BET	53
<b>Tabela 11.</b> Regiões de maior absorção no infravermelho médio para os espectros dos materiais calcinados	55
<b>Tabela 12.</b> Resultados da análise elementar de C-N-H-S	59

<b>Tabela 13.</b> Diâmetro médio das partículas para a torta de mamona <i>in natura</i>	61
<b>Tabela 14.</b> Diâmetro médio das partículas para o carvão TM-500-90	62
<b>Tabela 15.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção para a torta de mamona <i>in natura</i>	63
<b>Tabela 16.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção para o carvão TM-500-90	65
<b>Tabela 17.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção para a torta de mamona <i>in natura</i> em relação ao modelo de Pseudo Primeira Ordem	69
<b>Tabela 18.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção para o carvão TM-500-90 em relação ao modelo de Pseudo Primeira Ordem	70
<b>Tabela 19.</b> Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem para remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$	71
<b>Tabela 20.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção para a torta de mamona <i>in natura</i> em relação ao modelo de Pseudo Segunda Ordem	72
<b>Tabela 21.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção para o carvão TM-500-90 em relação ao modelo de Pseudo Segunda Ordem	73
<b>Tabela 22.</b> Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem para remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$	74

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos	4
1.1.1. Objetivo Geral	4
1.1.2. Objetivos Específicos	4
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1. Poluição	5
2.2. Metais Pesados	6
2.2.1. Cobre	10
2.3. Métodos Convencionais de Remoção de Metais Pesados	12
2.4. Adsorção	15
2.4.1. Tipos de Adsorção	18
2.4.2. Tipos e Propriedades dos Adsorventes	20
2.4.2.1. Carvão Ativado	22
2.4.3. Adsorção em Carvão Ativado	23
2.5. Cinética de Adsorção	26
2.5.1. Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem	27
2.5.2. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem	29
2.6. Bioadsorção	30
2.7. Bioadsorventes	32
2.8. Torta de Mamona	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
3.1. Origem das Amostras	37
3.2. Obtenção da Torta de Mamona	38
3.3. Caracterização Físico-Química da Torta de Mamona	39
3.3.1. Teor de Óleo	39
3.3.2. Teor de Proteína Total	40
3.3.3. Teor de Cinzas	41

3.3.4. Teor de Umidade	42
3.4. Preparação do Carvão Ativado	42
3.5. Caracterização do Material	44
3.5.1. Determinação da Área Superficial	44
3.5.2. Determinação da Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	46
3.5.3. Análise Elementar de N-C-S-H	46
3.5.4. Análise Granulométrica	46
3.6. Ensaios de Adsorção	48
3.6.1. Preparação das Soluções	48
3.6.2. Cinética de Adsorção	48
3.7. Determinação do teor de cobre	50
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>52</b>
4.1. Caracterização do Material	52
4.1.1. Caracterização Físico-Química da Torta de Mamona	52
4.1.2. Área Superficial (BET)	52
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	54
4.1.4. Análise Elementar de C-N-H-S	58
4.1.5 Análise Granulométrica	60
4.2 Cinética de Adsorção	62
4.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas	62
4.2.2 Modelagem Cinética	68
4.2.2.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem	68
4.2.2.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem	71
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>76</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>78</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>79</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas que impactam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Segundo Scarlato e Pontin (2006) o termo poluição é usado quando o ritmo vital e natural em uma área ou mais da biosfera é quebrado, afetando a qualidade ambiental, podendo oferecer riscos ao homem e ao meio, dependendo da concentração e propriedades das substâncias, como a toxicidade, e da característica do ambiente quanto à capacidade de dispersar os poluentes, levando-se em conta não só as conseqüências imediatas, mas também as de longo prazo, tanto no ambiente como no organismo humano. A poluição aquática, uma das mais sérias, interfere na qualidade das águas impossibilitando muitas vezes, o seu uso para diversos fins, principalmente o consumo humano.

As atividades industriais e agrícolas têm introduzido íons metálicos nas águas numa quantidade muito maior do que aquela que seria natural, causando grandes contaminações ao meio ambiente. As indústrias de mineração, as termoelétricas, as de galvanoplastia e os curtumes são as que mais produzem efluentes com metais tóxicos originários de seus processos (COSTA, 2000). Dentre estes metais estão o cobre, prata, chumbo, mercúrio, zinco, cromo e níquel, que em excesso causam grandes desequilíbrios nos meios receptores, principalmente no meio aquático.

Em geral, os íons metálicos de transição podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos nos tecidos vegetais e animais. Os resíduos contendo cádmio, cromo, chumbo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Além disso, há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (DEL RIO, 2004).

O uso de biomassas como material adsorvente para a destoxificação de efluentes industriais contendo metais é uma alternativa promissora às tecnologias de tratamento existentes (PINO, 2005).

O tratamento clássico de efluentes contendo íons metálicos envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica e eletroquímica. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química seguido de sedimentação e filtração. Contudo, essas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons metálicos em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e ao elevado custo deste processo (JIMENEZ et al., 2004).

Diante desse contexto, métodos alternativos vêm sendo pesquisados para condicionar os efluentes gerados e descartados, no que se refere a concentração de íons metálicos presentes como, por exemplo, eletrodiálise, osmose reversa, ultra-filtração e a adsorção com carvão ativado utilizando biosorventes. Dentre estes processos, a bioadsorção com carvão ativado vem se destacando como alternativa para o tratamento de diversos efluentes industriais, pela alta eficiência no seu processo de remoção, baixa produção de resíduos e principalmente por utilizar materiais dispostos no meio ambiente.

Em virtude dessas vantagens o mecanismo de bioadsorção torna-se uma alternativa viável para remoção de íons metálicos em efluentes industriais. Na literatura encontram-se trabalhos com resíduos de cenoura (NASERNEDJAD et al., 2005); cascas de amendoim (JOHNSON et al., 2002); arroz (SINGH et al., 2005); nozes (KIM et al., 2001); bagaço de cana-de-açúcar (JUNIOR et al., 2007), entre outros.

Pesquisas envolvendo o método de bioadsorção têm sido realizadas no Laboratório de Transferência de Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande. Alguns bioadsorventes foram estudados por Santos (2005), Ferreira (2006), Canuto (2007), utilizando sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para verificar o

desempenho dessas biomassas no tratamento de efluentes aquosos contendo contaminantes orgânicos e/ou metais.

Assim, tecnologias de tratamento de efluentes a partir de resíduos vegetais agroindustriais vêm sendo testados para auxiliar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus resíduos se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem causar impacto ao meio ambiente.

Neste contexto, devido à torta de mamona ser um importante co-produto da cadeia produtiva da mamona e a possibilidade de aumento na produção nacional como decorrência da demanda para produção de biodiesel, em razão do plano nacional de biocombustíveis, torna-se necessário agregar-lhe maior valor. Neste aspecto, o uso de materiais bioadsorventes a partir da torta de mamona será um importante avanço tecnológico para obtenção de novos produtos e processos de tratamento de íons metálicos ou de contaminantes orgânicos. Dentro desse cenário propõe-se estudar a torta de mamona na forma de carvão ativado como adsorvente no processo de remoção de íons cobre em soluções aquosas e de suas características quanto à capacidade de adsorção.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo Geral

Produzir um bioadsorvente na forma de carvão ativado obtido a partir da torta de mamona e avaliar o seu potencial na remoção de íons cobre em soluções aquosas, utilizando a adsorção como processo de separação.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização dos materiais bioadsorventes:
  - Caracterização física, química e espectroscópica IV da torta de mamona *in natura* e das amostras carbonizadas a diferentes temperaturas e tempo de calcinação;
- Avaliação dos materiais sintetizados:
  - Determinar o tempo de equilíbrio e a capacidade para adsorção de íons cobre (II) usando a amostra *in natura* como controle e o melhor tratamento do carvão ativado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Poluição

De acordo com a resolução CONAMA 306:2002: “Meio Ambiente é o conjunto de condições, leis, influência e interações de ordem física, química, biológica, social, cultural e urbanística, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas”. E qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, provoca impacto ambiental.

Dessa forma, segundo (ROBINSON, 1986), poluição pode ser definida como toda matéria ou energia que, introduzido no meio ambiente, torna-se prejudicial ou perigosa para a saúde humana e para a própria natureza, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas e afetando as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.

A Revolução Industrial foi marco para o início dessa problemática, trazendo consigo a urbanização e a industrialização. Com a consolidação do capitalismo, propiciado por esse momento histórico, o incentivo à produção e acúmulo de riquezas, aliada à necessidade aparente de se adquirir produtos novos a todo o momento, fez com que a idéia de progresso surgisse ligada à exploração de recursos naturais. E, o uso indiscriminado desses recursos tem causado sérios problemas de contaminação do ecossistema, principalmente, devido à poluição química de origem orgânica e inorgânica.

O desenvolvimento industrial das últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja devido à negligência do tratamento dos seus efluentes ou mesmo por acidentes cada vez mais frequentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes no meio ambiente. O descarte desses produtos poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio natural, destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação.

Resíduos com altas concentrações de metais pesados exigem atenção especial, devido ao seu nível de periculosidade, e possibilidade de contaminação de lençóis freáticos e cursos de água. Essa degradação dos recursos hídricos pela ação do homem tem comprometido profundamente a qualidade das águas, tornando-as muitas vezes impróprias para o consumo.

Hoje em dia, a questão ambiental vem se tornando mais evidente devido à população mundial estar conscientizando -se e preocupando -se com as atividades potencialmente agressivas ao meio ambiente, pois alguns resíduos das atividades humanas já ultrapassam a capacidade natural de autodepuração da biosfera e estão se acumulando no ar, nas águas e solos, ou provocando degradação ambiental em velocidade superior à de regeneração natural. A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente.

A poluição é particularmente responsável por problemas ambientais do planeta como o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio, a esterilização dos solos e a poluição do ar e das reservas de água. Esta situação tem despertado nos cientistas, nas instituições internacionais e nas autoridades uma grande preocupação em relação à poluição ambiental e a necessidade de elaboração de medidas efetivas para minimizá-la. É por isso que a imposição de estritas regulamentações ambientais aumentam as demandas por novas tecnologias na remoção de metais pesados (GABALLAH, 1998).

Assim, torna-se necessária a busca de novas alternativas ou aperfeiçoamento de processos para o tratamento de efluentes contaminados, visando uma melhor qualidade de vida para a humanidade.

## **2.2 Metais Pesados**

Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, possui uma densidade igual ou superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  ou quando geralmente seu número atômico

for maior que 20. A presença de metais pesados na crosta terrestre é menor que 0,1% (CAZIÑARES, 2000).

Segundo Moreira (2004) os metais pesados se dividem em dois grupos:

- Oligoelementos ou micronutrientes: são os metais necessários para o desempenho de funções vitais em plantas e animais. Esses metais são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações podendo causar toxicidade quando em excesso. Dentre estes destacam-se Mo, Cu, Mn, Zn e Fe.
- Os metais pesados sem função biológica ou não essenciais: São os metais que, em pequenas concentrações no organismo, produzem doenças. Estes metais são considerados tóxicos e prejudiciais à saúde de plantas e animais, pois são bioacumulados nos organismos dos seres vivos.

Um dos principais problemas com metais pesados é o seu efeito acumulativo, mesmo em baixas concentrações, tornando-se potencialmente letais para a população de um corpo receptor. Segundo Fellenberg (2003), os metais pesados reduzem a capacidade autodepurativa das águas, pois também têm ação tóxica sobre os microorganismos responsáveis por essa regeneração, através da decomposição dos materiais orgânicos.

Metais pesados não são biodegradáveis e são altamente reativos, do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza.

Os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg). Os metais podem estar presentes como íons-livres ou complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas.

Estes metais são muito perigosos por apresentarem alta toxicidade, podendo causar diversos problemas a saúde humana, uma vez que eles podem ser

transmitidos, acumulados e bioamplificados ao longo da cadeia alimentar, constituindo risco para todo um ecossistema (DANTAS, 2008).

Outro aspecto importante a respeito da presença de metais em ambientes aquáticos diz respeito à forma com que a espécie metálica se encontra em solução. Os elementos metálicos diferenciam-se pela quantidade na qual estão presentes, mas também em função das interações que promovem com outras espécies dissolvidas. Isto significa que um metal pode estar presente em um corpo d'água em várias formas químicas diferentes (MANAHAN, 1997). A diferenciação da forma química das espécies de um metal é chamada de especiação. A importância da compreensão da especiação química de um elemento metálico deve-se ao fato dela influenciar as propriedades, a disponibilidade biológica e, conseqüentemente, a toxicidade do metal tanto em águas naturais quanto em águas residuárias.

A ação direta dos metais pesados sobre os seres vivos acontece por meio do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas e enzimas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (CANUTO, 2007).

Pesquisas recentes têm observado que o nível de metais pesados em águas subterrâneas e superficiais tem crescido acentuadamente decorrente do lançamento indiscriminado de efluentes oriundos da atividade industrial. Volesky (2001) afirma que o controle das emissões dos metais pesados deve ser feito diretamente na fonte poluidora, antes destes entrarem no ecossistema, movendo-se e acumulando-se nos tecidos vivos ao longo da cadeia trófica.

Na Tabela 1 são observadas as principais fontes de alguns metais pesados provenientes de atividades decorrentes de processos industriais. Segundo Volesky (2001), essas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias, principalmente, devido à progressiva implantação de regulamentos mais rigorosos com relação às descargas de efluentes contendo íons metálicos.

**Tabela 1.** Alguns dos setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados

<b>Indústria</b>	<b>Metal</b>
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cd,
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima do carvão	Cu, Zn, Mn, Cd
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn

**Fonte:** Volesky (2001)

O CONAMA por meio da Resolução Nº 357 de 2005, estabelece padrões de lançamento para os efluentes em corpos d'água. Esta resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes nestes corpos d'água. Na Tabela 2 encontram-se listados os limites máximos permissíveis de alguns metais pesados em efluentes industriais.

**Tabela 2.** Limites máximos permissíveis de alguns íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

<b>Metal</b>	<b>Valor Máximo Permissível (ppm)</b>
Cromo (Cr)	0,50
Cádmio (Cd)	0,20
Chumbo (Pb)	0,50
Níquel (Ni)	2,00
Cobre (Cu)	1,00
Mercúrio (Hg)	0,01
Zinco (Zn)	5,00

**Fonte:** CONAMA Resolução 357 (17 de março de 2005)

A exposição humana aos metais pesados presentes no meio ambiente tem aumentado muito durante os últimos 50 anos. O excesso destes metais como níquel, mercúrio, chumbo, cádmio, alumínio entre outros, que vão se acumulando no organismo por exposição crônica aos mesmos, podem causar uma enorme variedade de sintomas, podendo ter uma influência direta em alterações do comportamento por diminuição das funções cerebrais, influenciando na produção e utilização dos neurotransmissores e alterando processos metabólicos (MEIRELES, 2009). Esta situação gera a necessidade de uma melhoria nos processos e técnicas que tratem com eficiência os efluentes industriais.

Dentre os vários métodos de tratamento de contaminantes, como precipitação e troca iônica, a adsorção é um dos mais empregados para a remoção de íons metálicos.

### **2.2.1 Cobre**

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério colpita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Possui número atômico 29 e número de massa 63,5u.m (PINO, 2005). É um elemento químico metálico, de símbolo Cu, vermelho-amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +I e +II, denominados cuproso e cúprico, respectivamente. O estado de oxidação +II é mais comumente encontrado, e o único em solução. O íon monovalente  $\text{Cu}^+$  sofre desproporcionamento em água e, em consequência, só existe em compostos sólidos insolúveis ou em complexos (LEE, 2000).

A camada terrestre superior contém cerca de 0,007% ou 70 ppm de cobre. Na natureza ele ocorre às vezes de forma pura, mas geralmente como mineral. Os solos contém em média 2 a 100 mg de cobre por kg de matéria seca. Em áreas agrícolas de cultivo de lúpulo e uva, o teor de cobre no solo é consideravelmente maior (até 580 mg/ kg), devido ao uso prolongado de agentes de proteção de plantas, contendo cobre (MARUYAMA, 1975).

A emissão de cobre na atmosfera ocorre geralmente na forma de material particulado. A sua remoção se dá pela deposição por gravidade, deposição seca ou úmida. Os índices de remoção e distâncias de dispersão a partir da fonte de emissão dependem das características da fonte, tamanho de partícula e velocidade dos ventos. O cobre proveniente de processos de combustão pode permanecer na atmosfera por períodos de 7 a 30 dias, permitindo seu transporte a longas distâncias (PERWAK et al., 1980).

Na água do mar encontram-se, em média, concentrações de cobre entre 1 e 5 µg/L. O cobre, como todos os metais, acumula-se no sedimento e pode ser resolubilizado através da formação de complexos. É altamente tóxico para os peixes. A toxicidade aumenta na presença de cádmio, zinco ou mercúrio. O sulfato de cobre tem efeito algicida a partir de 0,1 mg/L (PAREY, 1999).

Segundo a Resolução do CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, o limite máximo permissível de cobre presente em um efluente industrial para descarte é de 1,0 mg/L.

O cobre também é um dos principais contaminantes da produção de aguardente em alambiques fabricados em cobre. Originado durante o processo de destilação, esse elemento tem seu limite máximo estabelecido em 5 mg/L, de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Durante o processo de destilação, ou durante o tempo em que o alambique não está em uso, há formação de azinhavre (carbonato básico de cobre) nas paredes internas. Essa mistura solúvel [ $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ] é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos, sendo responsável pela contaminação da bebida. O cobre é arrastado pelos vapores ocorrendo à contaminação (LIMA-NETO, 1994).

O cobre é um elemento essencial para todos os seres vivos. No homem, ele participa na formação de hemácias e de leucócitos e é componente de muitas enzimas. Em caso de deficiência de cobre, foram observadas freqüentemente anemias e distúrbios de crescimento. Por outro lado, um excesso de cobre pode

provocar reações ao homem e ao animal. No homem, envenenamentos por cobre são raros (doenças de Wilson), já que a ingestão oral provoca vômitos. A inalação de vapores de cobre pode provocar a febre metálica. Após exposição de uma hora, 5mg/ L de nitrato de cobre têm efeito letal sobre trutas arco-íris. O sulfato de cobre provoca efeitos nocivos em cianobactérias a partir de 1 µg/ L (PAREY, 1999).

### **2.3. Métodos Convencionais de Remoção de Metais Pesados**

Atualmente, o tratamento de efluentes representa uma das maiores preocupações das indústrias, principalmente aquelas cujos efluentes contém íons de metais pesados em altas concentrações, já que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos. O método escolhido tem que apresentar baixo custo, pois geralmente é necessário tratar grandes volumes de efluentes.

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm metais pesados, entre eles, cita-se, a precipitação química, a evaporação, a troca iônica (colunas ou resinas), as tecnologias de membrana (osmose reversa e eletrodialise) e os processos de adsorção (COSTA, 2000).

A adsorção tem recebido atenção especial visto que em muitos casos proporciona altas porcentagens de remoção para baixas concentrações de metal.

- Precipitação: É o processo de remoção de metais mais utilizado. As espécies em solução são precipitadas através de uma mudança no pH, utilizando geralmente algum produto químico. O processo visa incrementar o tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lamas residuais (VOLESKY, 2004).
- Troca iônica: Este processo baseia-se no emprego de resinas sintéticas de troca iônica. As resinas seqüestram os íons presentes na solução por meio de uma reação química, acumulando-os. Por este motivo, periodicamente, as resinas precisam ser regeneradas com ácido ou base (reação química

reversa) para remover os íons incorporados, permitindo o emprego das resinas em um novo ciclo de produção (VOLESKY, 2004).

- Evaporadores a vácuo: consiste em concentrar as águas por meio de destilação, promovendo a redução do volume de líquido a ser tratado ou recuperado. O processo de ebulição a vácuo utiliza exclusivamente energia elétrica que, mediante ciclo frigorífico, permite uma destilação a custo moderado. Esses processos, geralmente são econômicos para águas de lavagem concentradas e lavagem de múltiplos estágios em contracorrente. As vantagens apresentadas por este processo são: o retorno e o reaproveitamento da água destilada nos processos (PACHECO, 1999).
- Osmose reversa: É o processo no qual a água é separada dos sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável de nylon ou celulose a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido (HAYASHI, 2001).
- Eletrodialise: Processo no qual os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo (GASPAR, 2003).
- Adsorção com carvão ativado: É o fenômeno que consiste na transferência de massa da fase fluida (líquida) para a superfície de um sólido usado como adsorvente. O adsorvente sequestra os íons presentes na solução por meio de ligações químicas ou forças de atração eletrostáticas fracas. O adsorvente pode ser regenerado com ácido ou reagente apropriado para ser usado novamente (COONEY, 1999).

- **Biossorção:** consiste na ligação de uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos) à uma fase sólida – biomassa (materiais de origem natural), consistindo de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu procedimento.

Na Tabela 3 observa-se algumas vantagens e desvantagens dos processos tradicionais para a remoção de metais pesados.

**Tabela 3.** Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados.

<b>Método</b>	<b>Desvantagem</b>	<b>Vantagem</b>
Precipitação química e filtração.	Para concentrações altas Separação difícil Não muito efetiva Produz lamas	Simples Baixo custo
Oxidação e redução biológica.	Quando sistemas biológicos são utilizados, taxas de conversão lenta, sensível ao clima	Mineralização
Oxidação e redução química	Requer agentes químicos	Mineralização
Tratamento eletroquímico	Para altas concentrações Custo elevado	Possibilita a recuperação dos metais
Osmose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca iônica	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Possível recuperação do metal
Evaporação	Requer fonte de energia Custo elevado Produz lamas	Obtenção do efluente puro
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Sorventes convencionais (carvão)

**Fonte:** ZOUBOULIS, 2004

Dentre os processos mencionados, alguns como as colunas trocadoras de íons ou resinas de troca iônica, evaporadores a vácuo, ultrafiltração e osmose reversa, permitem a reciclagem do efluente tratado ao processo industrial, bem como a conseqüente recuperação dos insumos (BERNARDES et al., 2000). Entretanto, a aplicação destes tratamentos por questões de condições de processos, de operação ou dos materiais utilizados pode tornar-se pouco atraente.

O processo de precipitação química apesar de muito utilizado pelas indústrias no tratamento de seus efluentes, muitas vezes, não permite atingir níveis de metais pesados suficientemente reduzidos às concentrações de lançamento estabelecidas pela legislação vigente, sendo necessário à aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Em complementação ao processo de precipitação podem ser empregados os processos com membranas e os processos de adsorção. Entretanto, pelo fato da aplicação de membranas apresentarem um elevado custo para a maioria das empresas, os processos de adsorção têm recebido maior atenção nos últimos tempos. No que diz respeito à busca de materiais alternativos, tais como: zeólitas, turfa, resíduos industriais e biomassas diversas, tem sido atrativo devido o baixo custo e a capacidade de remover metais pesados de meio aquosos (VEIT, 2006).

Nesse sentido, o processo de bioadsorção que emprega como adsorvente materiais de origem natural surge como uma tecnologia promissora e em atual expansão em relação à aplicação ao tratamento e disposição final de efluentes convencionalmente tratados.

#### **2.4. Adsorção**

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de separações químicas. Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processo. O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o

adsorbato (espécie em solução) pode ser retirado, seja para fins de aproveitamento, como para regenerar o adsorvente (PIETROBELLI, 2007).

O estudo do processo de adsorção e utilização industrial de adsorvedores não é recente. Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativado foi utilizado também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção (FRANCHI, 2004).

Segundo Rodrigues (2002), o uso pioneiro da adsorção como um processo de purificação, despertou o interesse pelo assunto no início do século XIX e desde então muitos pesquisadores se dedicam a estudar a adsorção, desde os seus princípios fundamentais até a sua aplicação prática.

Com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção apresenta-se como uma alternativa importante e economicamente viável.

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas.

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é

envolvida, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

O mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas (CRINI, 2005):

- Transferência de massa através de uma camada ou filme líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. Os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética são:

- Velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.
- Relação sólido-líquido: quanto mais alta a relação sólido-líquido melhor a taxa de adsorção.
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção.
- Concentração inicial: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão.
- Natureza do adsorvente: a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional.

- Área de superfície: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade de metal adsorvida.
- Temperatura: a adsorção é geralmente exotérmica. Na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição na quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com um aumento de temperatura ou ainda pode-se dizer que temperaturas altas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção (MELLAH e CHEGROUCHE, 1997).

Alguns pesquisadores têm utilizado carvão ativado para a adsorção de íons metálicos em solução. Assim, Youssef et al. (2004) utilizaram como matéria-prima o sabugo (talo) de milho para o preparo de carvão ativado (pelo método da ativação química por  $ZnCl_2$ ) avaliando a capacidade desse material para adsorver íon cádmio (II) em solução. Observou-se que a adsorção de Cd (II) era inibida pela presença de íons metálicos leves ( $Na^+$ ). Chen e Wu (2004) avaliaram a adsorção de íons cobre por carvão ativado industrializado e observou-se que a adsorção de cobre é aumentada pela presença de ácido húmico, previamente adsorvido ao carvão. Lyubchik et al (2004) constataram a remoção de cromo (III) por carvão ativado obtido por uma mistura de materiais precursores. Machida et al. (2004) demonstraram a possibilidade da adsorção de chumbo (II) por carvão ativado granular.

#### **2.4.1 Tipos de Adsorção**

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas adsorvidas, a adsorção pode ser caracterizada por física ou química. Pode-se identificar se uma adsorção é física ou química por algumas propriedades intrínsecas como o do calor de adsorção, o intervalo de temperatura da adsorção, a velocidade com que adsorve (embora não seja um método muito preciso) entre outros fatores (CIOLA, 1981).

A adsorção física ou fisissorção ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente, devido a existência de forças físicas, em especial as de Van der Waals, sem a ocorrência de reação

química. Neste tipo de adsorção, a superfície do adsorvente é coberta com uma camada de moléculas do adsorvato e sobre esta camada outras podem ser depositadas. Este tipo de fenômeno é muito rápido e permite a recuperação do adsorvato através do processo inverso (dessorção), por diminuição da pressão ou aumento da temperatura do sistema, permitindo assim a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização.

A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e o sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa. Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável (FOGLER, 1999).

Este tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias são na ordem das entalpias de reação e podem ser até endotérmicas, quando ocorre a dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia (SCHEER, 2002).

Na Tabela 4 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física.

**Tabela 4.** Comparação entre adsorção física e química

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forças de Van der Waals.</li> <li>• Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol.</li> <li>• A espécie adsorvida conserva sua natureza.</li> <li>• A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.</li> <li>• Especificidade baixa.</li> <li>• Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.</li> <li>• Energia de ativação baixa.</li> <li>• Adsorção possível em multicamadas.</li> <li>• Fácil dessorção.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ligações químicas.</li> <li>• Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol.</li> <li>• A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente.</li> <li>• A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.</li> <li>• Especificidade elevada.</li> <li>• A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.</li> <li>• Energia de ativação pode ser elevada.</li> <li>• Adsorção no máximo em monocamadas.</li> <li>• A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.</li> </ul>

**Fonte:** Soares (1996)

#### 2.4.2 Tipos e Propriedades dos Adsorventes

Na adsorção, a escolha do sólido adsorvente é um ponto determinante para se alcançar alta eficiência no processo. Em geral, todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes.

Franchi (2004) define os adsorventes como sendo substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto, em geral, segundo este autor, as

forças atrativas presentes entre o material adsorvente e o adsorvato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química.

A maioria dos sólidos adsorventes é capaz de adsorver gases e líquidos. A eficiência de um adsorvente depende da área superficial bem como do tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido do composto a ser adsorvido, concentração de entrada, temperatura e pressão. Podendo ser representada pelas isotermas de adsorção ou isobáricas de adsorção. A tendência geral é que a adsorção aumente com o decréscimo da temperatura e aumente com o aumento da pressão (SMITH, 2005).

Um bom adsorvente deverá apresentar as seguintes características: seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível e ainda ser de baixo custo, além da possibilidade de regeneração das propriedades adsorptivas (por reversão da adsorção dita dessorção).

Para ser satisfatório em aplicações comerciais, é desejável que um adsorvente possua:

- Alta seletividade para possibilitar uma boa separação;
- Grande área superficial;
- Alta capacidade de adsorção;
- Cinética favorável e propriedade de transporte para rápida adsorção;
- Estabilidade térmica e química, incluindo solubilidade extremamente baixa em contato com o fluido, para preservar a quantidade de adsorvente e suas propriedades;
- Nenhuma tendência para promover reações químicas indesejáveis;
- Custo relativamente baixo (SEADER e HENLEY, 1998).

A quantidade de adsorbato que pode ser coletado por unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície

interfacial são selecionados para aplicações industriais. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, biomassa, zeólitas, entre outros.

A busca de um material alternativo para ser usado como adsorvente tem motivado pesquisadores objetivando melhorar as condições ambientais com um menor custo. Entre eles, carvões com alto teor de cinza (MOREIRA e PERUCH, 1996), derivados de celulose (ASFOUR et al., 1985), sabugo de milho, palha de milho e bagaço de cana (NASSAR e EL-GIUNDI, 1991; BRANDÃO et al., 2006), xisto retornado (STACHIW et al., 2006), quitosana obtido da quitina presente na casca de camarão (KAMEL *et al.*, 1991), carvão de sementes de azeitona (LARSEN e SCHIERUP, 1981), entre outros. Entretanto além do custo é preciso avaliar criteriosamente outros fatores como disponibilidade desses materiais no mercado, a regeneração ou destino do adsorvente após seu uso, reações paralelas durante a adsorção, entre outros.

#### **2.4.2.1 Carvão Ativado**

O carvão é um material muito versátil, pois possui possibilidade de poder modificar sua estrutura porosa e a natureza química da superfície, permitindo assim melhorar a seletividade.

Os carvões ativados são materiais de carbono com uma elevada capacidade de adsorção, sendo preparado a partir de uma larga gama de precursores. A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em carvão ativado, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssigo, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de carvão ativado é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos e na Europa (CLAUDINO, 2003).

Os carvões ativados podem ser obtidos por processos físicos ou químicos. Para fabricação pelo processo físico, a matéria-prima passa por um processo de carbonização (decomposição térmica dos materiais vegetais pela eliminação de

voláteis). Pelo processo químico, a matéria prima passa por uma carbonização com atmosfera inerte, seguida de ativação com cloretos, ácidos ou hidróxidos, chegando assim ao produto final. A ativação de um carvão objetiva a criação de novos poros no material, o aumento dos poros previamente criados na carbonização e a modificação da superfície química do material (GONTIJO, 1996).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

A presença de grupos funcionais nas bordas das camadas gráficas tem pronunciado efeito nas propriedades superficiais do carvão ativado, pois representam sítios ativos que podem melhorar a interação do substrato com o solvente. Tais grupos funcionais se apresentam como carboxilas, carbonilas, hidroxilas, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas e/ou anidrido (GUILARDUCI, 2005).

### **2.4.3 Adsorção em Carvão Ativado**

Devido à preocupação com a preservação do meio ambiente, vem crescendo o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos (OLIVEIRA, 2008). Dentre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado por apresentar elevada capacidade na remoção de íons metálicos, função tanto de sua alta área superficial específica (decorrência da alta porosidade interconectada) quanto de sua afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio, chumbo.

Por apresentarem propriedades adsorptivas, os carvões ativados são utilizados para purificar, destoxificar, desodorizar, filtrar, descolorir ou modificar a concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos, sendo essas aplicações de grande interesse em vários setores econômicos em diversas áreas como:

alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, mineração, e principalmente, no tratamento de água potável, industrial e do ar atmosférico.

A busca pelo desenvolvimento da produção de novos carvões a partir de diferentes matérias-primas, objetiva minimizar a relação custo-benefício. Por isso diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter os adsorventes de matéria-prima de baixo custo originada, sobretudo, de resíduos agrícolas e industriais.

Rocha et al (2006) utilizaram como matéria-prima o endocarpo de noz macadâmia e a semente de goiaba para o preparo de carvão ativado (pelo método da ativação química por  $ZnCl_2$ ) avaliando a capacidade desse material para adsorver íons cobre em solução. A depleção em 24 h de íons cobre em solução mostrou-se efetiva, resultando capacidade adsortiva de 3,48 mg/ g para o endocarpo da macadâmia carbonizado e de 1,23 mg/ g para a semente de goiaba carbonizada, na faixa de pH de 4,8-5,6.

O estudo das propriedades dos carvões ativados quimicamente na remoção por adsorção de íons cádmio foi tema do trabalho de Youssef (2004). Neste trabalho os carvões ativados quimicamente foram preparados a partir de espiga de milho e ativado com ácido sulfúrico concentrado em temperaturas de 180°C – 220°C, e com cloreto de zinco a 600°C. Os resultados mostraram que os carvões ativados com ácido sulfúrico têm uma área superficial na ordem de 200 m<sup>2</sup>/g e os ativados com cloreto de zinco têm área superficial de aproximadamente 700 – 900 m<sup>2</sup>/g. A concentração do carbono e do grupo funcional oxigênio, no carvão ativado/ácido sulfúrico, são mais elevadas do que estes ativados com cloreto de zinco. A adsorção do Cd (II) depende mais da química da superfície dos carvões ativados do que da área superficial específica. A presença de íons de metais leves tais como Na<sup>+</sup>, provoca uma diminuição da adsorção dos íons de Cd (II) em carvão ativado. Concentrações altas de Na<sup>+</sup> podem parar completamente a adsorção do Cd (II) em carvão ativado. A adsorção de íons de Cd (II) é controlada parcialmente pela difusão nos poros do carvão e depende das concentrações dos íons de metal indicando mecanismo de primeira ordem.

Oliveira et al. (2008) prepararam carvão ativado a partir de rejeitos de café utilizando cloreto férrico como agente ativante para adsorção do azul de metileno e o corante têxtil vermelho reativo. Os mesmos observaram que melhores resultados da capacidade de adsorção foram para o CA-Fe280 (carvão ativado com  $\text{FeCl}_3$  a  $280^\circ\text{C}$ ), cuja quantidade adsorvida foi de 71 mg/g para o azul de metileno e 16 mg/g para o corante têxtil vermelho reativo.

Feng et al. (2004) produziram carvão ativado a partir de cascas de arroz e o produto obtido foi submetido à adsorção de chumbo e mercúrio. O material *in natura* foi lavado com solução aquosa de HCl 1 mol/L e depois lavada repetidas vezes com água destilada. Por fim este material foi transformado ao ser aquecido a  $700^\circ\text{C}$  por 4 h. Este carvão obtido apresentou uma superfície específica de  $311 \text{ m}^2/\text{g}$  sendo adicionada a soluções de Pb e Hg em diferentes concentrações e por diferentes tempos de contato e ainda variaram outros parâmetros, porém alcançando resultados que determinaram uma elevada capacidade de adsorção para esses íons metálicos adsorvidos por carvão ativado de endocarpos de arroz.

Já Bishnoi et al. (2004) ativaram as cascas de arroz, sendo que inicialmente lavaram com  $\text{H}_2\text{O}$  e em seguida mantiveram em agitação numa solução 1% de formaldeído durante 12h. Novamente lavaram com  $\text{H}_2\text{O}$  e aqueceram num forno entre  $120^\circ\text{C}$  e  $140^\circ\text{C}$  por 24 h. Esse material foi então submetido a carbonização por 30 minutos a  $300^\circ\text{C}$  em mufla. O carvão obtido foi adicionado a uma solução de Cr (VI) a 10 ppm, preparado a partir de dicromato de potássio, para avaliar a capacidade de adsorção de Cr (VI) pelo carvão. A mistura foi filtrada, e o filtrado obtido analisado quanto à concentração de equilíbrio. Obteve-se até 93% de adsorção desse íon.

Um estudo da cinética, da caracterização e do modelo da remoção dos metais pesados por adsorção em carvão proveniente da casca do amendoim foi feito por Ricordel et al. (2001). Neste estudo as características físicas e químicas foram determinadas e a eficiência de remoção dos metais foram avaliadas em ensaios em batelada como função do tamanho da partícula do adsorvente e da concentração do adsorvente. A cinética de adsorção foi acompanhada, baseada nas quantidades de metais adsorvidos em vários intervalos de tempo. O modelo da cinética e a curva da

isoterma também foram investigados. Os resultados mostram que  $Pb^{2+}$  tem melhor afinidade com o carvão do que  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e a adsorção é muito dependente da distribuição do tamanho da partícula e da relação metal/carvão.

## 2.5 Cinética de Adsorção

Os estudos de cinética são utilizados para o esclarecimento de um processo e servem como ferramenta na implementação de uma nova tecnologia, neste caso o processo de adsorção de metais.

A quantificação dos parâmetros cinéticos de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema importância para um processo industrial, pois neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do adsorvato no adsorvente e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por metais pesados (PINO, 2005).

Segundo Fernandes (2005) a seqüência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos seguem as seguintes etapas:

- 1) Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- 2) Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- 3) Migração das moléculas do fluido nos poros, e
- 4) Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de metal da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a

etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (FERNANDES, 2005).

É reportado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude da adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa porosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

Diversos modelos cinéticos são usados para modelar os dados experimentais, com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa. Muitos modelos cinéticos são aplicados para descrever o transporte de moléculas para o interior das partículas do adsorvente. Alternativamente, é possível analisar a cinética de adsorção com modelos empíricos, como por exemplo, o modelo de Lagergren pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

### 2.5.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

Em 1898, Lagergren propôs uma equação da velocidade a qual é um modelo de primeira ordem desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas, podendo ser representada pela seguinte equação (HO e MCKAY, 1999; AKSU, 2001; MOHAN, et al, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando a Equação (1) e aplicando a condição inicial  $q_t = 0$  no  $t = 0$ , obtém-se:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Linearizando a Equação (2) tem-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Em que:

$t$  = Tempo (min);

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/ g);

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  (mg/ g);

$k_1$  = Constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

A formação de uma linha reta no gráfico  $\log(q_e - q_t)$  contra  $t$ , sugere a possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação (3) com os dados obtidos experimentalmente o termo  $q_e$  deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção  $q_e$ , extrapolando os dados experimentais para  $t$  tendendo ao infinito ( $t \rightarrow \infty$ ), ou utilizar o método de tentativa e erro.

Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e, geralmente, é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de bioadsorção (SOUSA, 2007).

### 2.5.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de adsorção do adsorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (SOUSA, 2007).

O modelo da cinética de Pseudo-Segunda Ordem baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio poder ser expressa da seguinte equação (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrando a Equação (4) e aplicando a condição inicial  $q_t = 0$  no  $t = 0$ , obtém-se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q} + k^2 t \quad (5)$$

Linearizando a Equação (5) tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Em que:

$t$  = Tempo (min);

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/ g);

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  (mg/ g);

$k_2$  = Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$ , da Equação 6, fornece uma relação linear, na qual  $q_e$  e  $k_2$  podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2003).

## 2.6. Bioadsorção

A necessidade de um processo efetivo e econômico para remover metais pesados de efluentes industriais tem estimulado um aumento de interesse na capacidade de várias biomassas de reter íons de metais pesados.

Segundo Silva e Taranto (2000), a bioadsorção é um processo de purificação em que os materiais tóxicos são removidos das soluções aquosas através da adsorção por biomassa.

O processo de bioadsorção possui grande vantagem para o desenvolvimento de um processo industrial, quando comparado com os demais métodos convencionais de tratamento, principalmente por ser um método que apresenta baixo custo operacional; devido a grande facilidade de obter os materiais adsorventes, que na maioria das vezes são resíduos ambientais, além de apresentar uma elevada eficiência no tratamento de efluentes (CHOJNACKA et al., 2005).

Na bioadsorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo é relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos.

O processo de bioadsorção consiste na ligação de uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos) à uma fase sólida – biomassa (materiais sólidos de origem natural e seus derivados), consistindo de vários mecanismos que quantitativamente e

qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. Enquadrando-se no âmbito das tecnologias limpas.

Vários fatores podem influenciar o processo de bioadsorção de íons metálicos: a concentração da biomassa e dos metais pesados em solução, pré-tratamento físico ou químico da biomassa, e por fatores externos como, temperatura, pH, presença de cátions, ânions ou compostos orgânicos, fatores estes que afetam a composição química da parede celular e de sítios ligantes do material bioadsorvente (VOLESKY, 1990).

Quanto maior a concentração do íon metálico, menos a eficiência de remoção pelo bioadsorvente. Pois quando aumenta a concentração, sem variar a massa de bioadsorvente, os sítios são saturados mais rapidamente (SEKHAR et al., 2003).

Pino (2005) estudou a remoção dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando o pó da casca de coco verde e obteve porcentagens de remoção de 90, 86 e 99%, respectivamente, partindo de uma concentração inicial de 20 ppm. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram testados para a remoção do cádmio, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou para o processo, atingindo uma capacidade de adsorção de 17,68 mg/g.

Alves (2007) utilizou carvão ativado para remoção de íon cobre e chumbo qual observou que os dois metais apresentaram capacidades de adsorção no equilíbrio, em torno de 1,2 mg/g, quando a concentração inicial é de 25 ppm.

Tarley et al. (2004) utilizando casca de arroz na remoção de cádmio e chumbo obtiveram capacidade adsorptiva de 4,23 mg/g para íons  $\text{Pb}^{2+}$  e de 1,42 mg/g para  $\text{Cd}^{2+}$ .

A cortiça foi utilizada como adsorvente para Cu, Zn, e Ni em soluções aquosas (CHUBAR et al., 2004). Nestas condições, o pH ótimo encontrado foi de 5 e a máxima capacidade de retenção foi de 0,63, 0,76 e 0,34 mg/g para íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente.

## 2.7. Bioadsorventes

Bioadsorvente é todo material biológico que tem habilidade adsorptiva, ou seja, são biomassas que apresentam o mecanismo de bioadsorção. De acordo com Brito (2008), a utilização de resíduos vegetais como adsorvente tem sido bastante estudada, pois estes materiais representam recursos não aproveitados e, em muitos casos, representam também poluentes importantes, por causa dos problemas com sua disposição final. O uso dos mesmos, portanto, além de oferecer uma opção de baixo custo para processos de purificação de efluentes, oferece também uma alternativa de aproveitamento destes materiais, reduzindo o impacto ambiental de seu descarte.

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver ou absorver íons metálicos estão (CHANDRA et al., 2003):

- Partes ou tecidos específicos de vegetais: cascas, bagaços ou sementes;
- Microrganismos: bactérias, fungos e microalgas;
- Vegetais macroscópicos: algas, plantas aquáticas, gramíneas.

Fourest e Volesky (1996), estudara a efetividade global de um bioadsorvente em remover metais depende também da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação, equipamento de adsorção, e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em bioadsorventes eficientes seria útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes através de processos químicos ou biológicos.

Segundo Volesky (1990), as principais características físicas a serem analisadas para descrever um bioadsorvente adequado, visando sua utilização em um processo de bioadsorção são: dureza; área superficial; porosidade; tamanho de partículas; densidade e resistência a uma ampla faixa de parâmetros variáveis d solução, como temperatura, pH, teor de solvente, entre outros.

Na literatura é possível constatar diversos trabalhos com a utilização de vários tipos biomassas residuais na recuperação de efluentes industriais devido à abundância e o baixo custo destes produtos (Tabela 5).

**Tabela 5.** Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas

<b>Biomassa</b>	<b>Metal</b>	<b>Referência</b>
Pó da casca de coco verde tratada	Pb, Ni, Cd, Zn e Cu	SOUSA et al., 2006
Pó do bagaço de cana-de-açúcar	Zn, Cu e Ni	SOUSA et al., 2005
Casca de nozes	Cd	ORHAN e BUYUKGUNGOR, 1993
Serragem	Ni	AJMAL et al., 1998
Quitosana	Ni, Zn e Cd	BECKER et al., 2000
Cascas de amendoim	Cd	BROWN et al., 2000
Casca de nozes	Cu	KIM et al., 2001
Cascas de amendoim	Cu	JOHNSON et al., 2002
Bagaço de cana	Ni	RAO et al., 2002
Resíduo de cenoura	Cu, Zn e Cr	NASERNEJAD et al., 2005
Cascas de arroz	Cd	SINGH et al., 2005
Madeira de Papaya	Cu, Cd	SAEED et al., 2005
Mandioca	Cd, Cu e Zn	JUNIOR et al., 2007
Serragem	Cu	SHUKLA et al., 2005
Bagaço de caju	Cd, Pb, Zn	MOREIRA et al., 2009

Como observa-se nesta revisão os resíduos entendidos como torta de mamona, um importante co-produto de sua produção, não tem sido empregado como bioadsorvente ou material precursor para produção de carvão ativado.

## 2.8. Torta de Mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.) é planta de origem tropical, oleaginosa bastante tolerante a seca, heliófila, pertencente à família das Euforbiáceas. De acordo com Beltrão (2002), a consciência mundial pela preservação ambiental com base na substituição dos combustíveis minerais derivados do petróleo por outros de origem vegetal, dentre eles o biodiesel do óleo de mamona, criou perspectiva real para a expansão do cultivo da mamona em escala comercial.

A mamoneira é cultivada comercialmente em mais de 15 países, sendo os principais produtores a Índia, a China e o Brasil (VIEIRA, 2008). O Brasil é o terceiro produtor mundial de mamona e tem capacidade de aumentar rapidamente sua participação no mercado, pois dispõe de área para aumentar o plantio e também dispõe de tecnologias agrícolas apropriadas. Na safra 2007/ 2008 a produção nacional foi de 123,3 mil toneladas (CONAB, 2009). Como cada tonelada de semente de mamona processada gera aproximadamente 550 kg de torta de mamona, estima-se que cerca de 70 mil toneladas deste co-produto tenham sido produzidas no ano de 2008.

A cultura se apresenta como uma alternativa de relevante importância econômica e social para o Brasil, particularmente para a região Nordeste, onde se concentra mais de 90% da produção (VIEIRA e LIMA, 2008). A Bahia é o principal estado produtor (CONAB, 2009) e produz cerca de 85% da safra no Brasil.

Dos produtos obtidos da mamona, o óleo é o mais importante e principal objetivo para aqueles que a exploram comercialmente. Embora impróprio para consumo humano, a importância do óleo de mamona é evidenciada pelo seu amplo uso industrial. A elevada viscosidade e estabilidade, as quais são mantidas em larga faixa de condições de temperatura.

Devido à alta capacidade de reações químicas dadas pelo ácido graxo ricinoléico, o óleo de mamona tem larga aplicação na fabricação de tintas, vernizes, detergentes, inseticidas, nylon, resinas de plástico, lubrificantes, tubos especiais para irrigação, chapas e engrenagens, aditivos para combustível, bactericidas, fungicidas, produtos sintéticos, fluidos especiais para transmitir pressões hidráulicas, graxas para navio e aviões, espumas plásticas e pára-choques em automóveis,

próteses humanas para coluna vertebral, crânio, mandíbula, dentes e mamas (GIBELLI, 2002).

O óleo da mamona é singular na natureza por tratar-se do único óleo solúvel em álcool etílico, o que, de certa forma, facilita a produção do biodiesel proveniente da mistura de um óleo vegetal ou de gordura animal com álcool, de preferência o metanol ou etanol, sem contar que é o mais viscoso e o mais denso de todos os óleos vegetais. Além disso, ele tem bem mais oxigênio que os demais, com uma hidroxila ligada ao carbono 12, e é constituído, majoritariamente, por um único ácido graxo, o ricinoléico com cerca de 90%, que apresenta 18 carbonos e uma dupla ligação estrategicamente posicionada na sua cadeia no carbono 9 (BELTRÃO, 2007).

Atualmente, um dos mais comentados assuntos a respeito do óleo de mamona é a sua aplicação como combustível de origem renovável, o biodiesel. Com o advento do Programa Nacional de Biodiesel, autorizando a adição de 4% de biodiesel (B4) ao diesel em julho de 2009, diversos estados do Nordeste tiveram grande incentivo do governo federal para a expansão da produção de mamona, embasada principalmente na agricultura familiar (SAVY FILHO, 2005). O biodiesel, combustível obtido a partir do óleo de diversas oleaginosas, entre elas a mamona, é outro subproduto muito importante para economia de um país, pois além de ser de origem vegetal e renovável, pode contribuir para a diminuição da importação de petróleo.

Embora o óleo seja o principal produto da mamona, os co-produtos gerados do processamento também tem grande importância, pois contribuem para o aumento da receita da cadeia produtiva dessa oleaginosa. O principal subproduto da mamona é a torta, produzida a partir da extração do óleo de suas sementes. Trata-se de produto com elevado teor de proteína bruta e com quantidades consideráveis de fósforo e potássio (SEVERINO et al., 2006). Em todo o mundo seu uso predominantemente tem sido como adubo orgânico, embora possa obter valor significativamente maior se utilizada como alimento animal, aproveitando o alto teor de proteína disponível.

A composição química da semente pode variar conforme as características genéticas (cultivar), o manejo e as condições ambientais. Na Tabela 6, encontram-se os teores de umidade (U), óleo (O), proteína (Pr), cinzas (Cz), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) da torta de mamona.

**Tabela 6.** Composição química da torta de mamona, cv. BRS Nordestina.

	Componentes (%)						
	U	O	Pr	Cz	N	P	K
Torta de Mamona	8,13	13,10	28,74	12,11	4,60	3,00	0,96

Análises feitas no Laboratório de Química da Embrapa Algodão, Campina Grande, PB, 2008

Devido a possibilidade de aumento na produção nacional de biodiesel, faz crescer a necessidade de agregar maior valor a torta de mamona com novos produtos tecnológicos. Neste aspecto, o uso de materiais bioadsorventes a partir da torta de mamona será um importante avanço tecnológico para obtenção de novos produtos e processos de tratamento de metais pesados e contaminantes emergentes.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata da descrição dos materiais aplicados à produção e caracterização dos adsorventes a partir da torta de mamona, bem como os métodos e equipamentos utilizados.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) e no Laboratório de Transferência em Meios Porosos e Sistemas Particulados, ambos da Universidade Federal de Campina Grande, em conjunto com o Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão. A caracterização das amostras foi realizada com o apoio do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e no Instituto de Química da USP em São Carlos – SP.

#### 3.1. Origem das Amostras

As sementes utilizadas neste trabalho foram da cultivar BRS 188 Paraguaçu (Figura 1) oriundas do município de Petrolina – PE, fornecidas pelo Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (CNPA – Embrapa Algodão), as quais foram utilizadas para obtenção da torta de mamona.



**Figura 1.** Semente de mamona BRS 188 Paraguaçu

### 3.2. Obtenção da Torta de Mamona

Para a obtenção da torta de mamona foi utilizada uma mini-prensa *Lab made* desenvolvida pela Embrapa Algodão (Figura 2).

O processo de funcionamento da mini-prensa ocorre mediante compressão da amostra a qual extrai o óleo da semente e gera como co-produto a torta (Figura 3).

O material obtido foi hermeticamente armazenado até o momento dos ensaios para produção do carvão.



**Figura 2.** Protótipo da mini-prensa laboratorial.



**Figura 3.** Torta de mamona BRS 188 Paraguaçu

### **3.3. Caracterização Físico-Química da Torta de Mamona**

#### **3.3.1. Teor de Óleo**

A medição do teor de óleo da torta de mamona foi realizada através do método de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), método esse que se baseia na propriedade que têm os núcleos atômicos de absorver energia quando oscilam, excitados em um campo magnético (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

As medidas de RMN foram realizadas em instrumento MQA Oxford 7005 (Figura 4) no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão, em quatro repetições autênticas. A temperatura e umidade do ambiente foram controladas em 20°C e 60%. As amostras permaneceram por 1 hora nestas condições antes das medidas. O sinal de 90° ( $\pi/2$ ) foi obtido a 10,1Vs e de 180° ( $\pi$ ) a 20,2  $\mu$ s empregando uma frequência de 4,3 MHz.

A primeira etapa desta técnica foi a calibração do espectrômetro empregando uma frequência de onda contínua de 4,3 MHz, usando-se farinha deslipidada e óleo de mamona, como os pontos zero e 100%, respectivamente. Uma vez realizada a calibração, procedeu-se à determinação do teor de óleo da amostra. Ao final da leitura, a massa da amostra usada no teste foi inserida no sistema e o teor de óleo fornecido automaticamente.



**Figura 4.** Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear modelo MQA Oxford 7005

### 3.3.2. Teor de Proteína Total

O teor de proteína foi determinado pelo método termogravimétrico em que a % de nitrogênio obtido é multiplicado por um fator de correção para biomassa vegetal, sendo assim obtido o resultado em % (m/ m).

$$P_r = N \cdot 6,25 \quad (7)$$

Em que:

Pr = Teor de proteína total (%)

N = Teor de nitrogênio (%)

### 3.3.3. Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a metodologia oficial da AOAC (1997) em que foram utilizados 4 cadinhos em que acrescentou-se 2,0 gramas da torta de mamona *in natura*. Os cadinhos contendo o material foram aquecidos externamente com bico de Bunsen provocando a combustão da matéria, até que não houvesse mais a presença de chama no interior do frasco. Os cadinhos foram aquecidos em mufla a 600°C por 2 horas e depois resfriados até 300°C e transferidos para dessecador de vidro contendo sílica gel como adsorvente. As massas obtidas foram determinadas por pesagem em balança digital analítica com precisão de quatro casas decimais.

A Equação 5 define o cálculo do teor de cinzas:

$$C_z (\%) = \frac{P(cad) - P(cad)}{PA} \times 100 \quad (8)$$

Em que:

$C_z$  = teor de cinzas

$P(cad)$  = massa de cadinho + cinza (g)

$P(cad)$  = massa de cadinho (g)

PA = massa amostra (g)

### 3.3.4. Teor de Umidade

A análise do teor de umidade foi determinada por meio da perda de massa, em que foram utilizados 4 pesa filtros, previamente secos e com medição da massa. Foram adicionados 2,0 gramas do material e levado a estufa por 24 horas na temperatura de 105°C. Posteriormente sendo retirado da estufa e resfriado no dessecador e em seguida medida a perda de massa por diferença das pesagens em balança digital analítica com precisão de quatro casas decimais.

A Equação 6 define o cálculo do teor de umidade:

$$U_{BS} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad (9)$$

Em que:

$U_{BS}$  = umidade em massa seca

$m_i$  = é a massa inicial (g)

$m_f$  = é a massa final da amostra (g).

### 3.4. Preparação do Carvão Ativado

Inicialmente, a torta de mamona foi submetida a trituração em moinho analítico de bancada e em seguida passadas por peneira com granulometria de 0,5 mm, sendo utilizada toda a faixa granulométrica obtida após a trituração.



**Figura 5:** Torta de mamona com granulometria 0,5 mm

Para carbonização da torta de mamona foram utilizados cápsulas de porcelana, introduzidas em um forno mufla e aquecido a diferentes condições de temperatura e intervalos de tempo em esquema fatorial  $3^2$  (Tabela 7). O forno foi cuidadosamente fechado para não haver a entrada de oxigênio. O carvão assim obtido foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado. Os adsorventes com melhores resultados de caracterização foram avaliados quanto a capacidade de adsorção.

**Tabela 7.** Condições de temperatura e intervalos de tempo de aquecimento utilizado na produção de carvão, a partir da torta de mamona.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
TM-200-30	200	30
TM-200-60	200	60
TM-200-90	200	90
TM-300-30	300	30
TM-300-60	300	60
TM-300-90	300	90
TM-500-30	500	30
TM-500-60	500	60
TM-500-90	500	90

TM – torta de mamona



**Figura 6:** Amostras carbonizadas sob diferentes condições de temperatura e intervalos de tempo de aquecimento

### 3.5. Caracterização do Material

#### 3.5.1. Determinação da Área Superficial

A técnica que é convencionalmente empregada para a determinação da área superficial é definida pelo método BET, análise esta baseada na adsorção gasosa, sendo o gás nitrogênio adsorvido por uma amostra sólida. De modo geral, a

adsorção se dá através do desequilíbrio termodinâmico entre o gás (adsorbato) e a superfície do sólido (adsorvente). Ao estabelecer-se o equilíbrio observa-se a presença de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente, ou seja, há a deposição das moléculas de gás na superfície do material adsorvente. Sendo que as quantidades de moléculas desorvidas dependem das características desse material.

A área superficial total foi calculada através de método BET, método de adsorção gasosa com N<sub>2</sub> a 77 K pela Equação (7), baseando-se na quantificação do número de nitrogênio adsorvido pelo material analisado:

$$S_{BET} = \frac{(m_m N_A A)}{M M} \quad (10)$$

Em que:

$m_m$  = massa de moléculas em uma monocamada completa

$N_A$  = Número de Avogadro

$A$  = Área da superfície ocupada por uma molécula de nitrogênio

$MM$  = Massa molecular do nitrogênio.

Assim, uma massa conhecida da amostra foi desgaseificada, submetida a vácuo a uma determinada temperatura. Essa desgaseificação tem por objetivo eliminar os possíveis contaminantes contidos na amostra.

Empregou-se um equipamento da Micrometrics Instrument Corporation, modelo ASAP 2420, no Laboratório de Microscopia e Microanálise do CETENE, em Recife – PE.

### 3.5.2. Determinação da Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

As análises por espectroscopia no Infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes com torta de mamona *in natura* e carbonizados.

Os espectros na região do infravermelho compreendida entre 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> tanto na amostra *in natura* como nas carbonizadas foram realizados no Espectrômetro Bruker FT-IR VERTEX 70, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em Recife – PE.

### 3.5.3. Análise Elementar de C-N-H-S

As amostras foram analisadas em triplicatas quanto aos teores de C, H, N, S em um instrumento Perkin Elmer PE 2400. Essas análises foram realizadas no Instituto de Química da USP – São Carlos – SP.

### 3.5.4. Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras selecionadas para adsorção foi obtida através de técnica de peneiração no Laboratório de Transferência em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

A peneiração é uma técnica de separação mecânica e classificação de materiais sólidos, baseada exclusivamente no tamanho das partículas. O material é colocado em um conjunto de peneiras cujas aberturas são sucessivamente menores, passando uma parte e ficando outra retida. O diâmetro das partículas pode ser obtido através da média dos diâmetros das peneiras, entre as quais o material está retido.

$$\overline{dp} = \frac{(dp_{\text{sup}} + d_{\text{inf}})}{2} \quad (11)$$

Em que:

$\overline{dp}$  = diâmetro médio de partículas ( $\mu\text{m}$ )

$dp_{\text{sup}}$  = diâmetro da peneira superior ( $\mu\text{m}$ )

$dp_{\text{inf}}$  = diâmetro da peneira inferior ( $\mu\text{m}$ )

As amostras foram peneiradas em um conjunto de peneiras com aberturas de: 710  $\mu\text{m}$  – 500  $\mu\text{m}$  – 425  $\mu\text{m}$  – 300  $\mu\text{m}$  – 212  $\mu\text{m}$  e 180  $\mu\text{m}$  para torta de mamona *in natura* e, para o carvão ativado 212  $\mu\text{m}$  – 180  $\mu\text{m}$  - 90  $\mu\text{m}$  e 37  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado tempo de peneiramento de 10 minutos.

O diâmetro médio da distribuição foi calculado pela Equação de Sauter.

$$\overline{d_s} = \left( \sum \frac{X_i}{d_p} \right)^{-1} \quad (12)$$

Onde:

$\overline{d_s}$  = diâmetro médio da distribuição

$dp_i$  = diâmetro médio entre as peneiras

$X_i$  = fração mássica em cada peneira

### 3.6. Ensaio de Adsorção

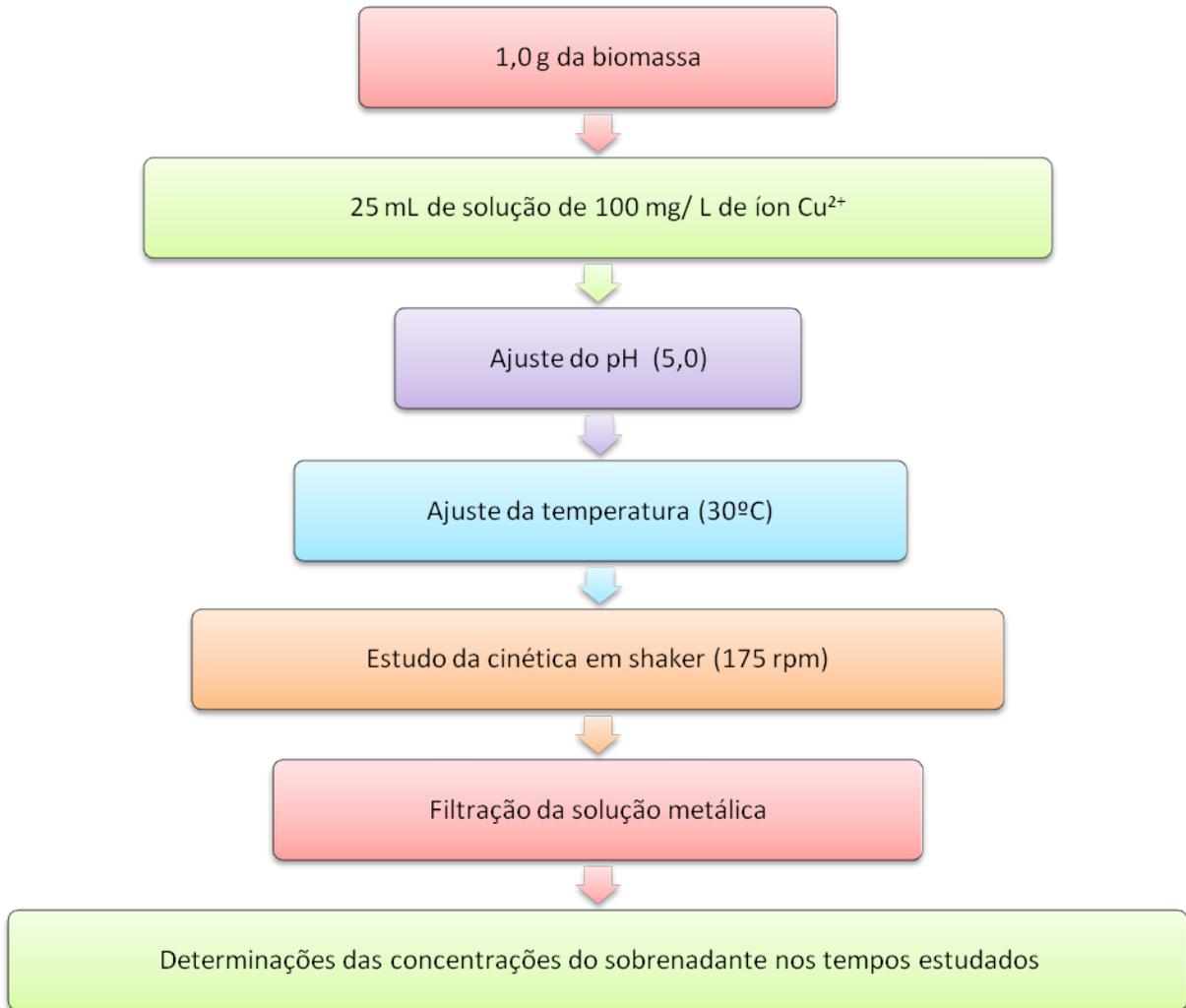
#### 3.6.1. Preparação das Soluções

Para a realização dos experimentos de adsorção foi preparada uma solução de íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ , a partir do padrão titrisol da marca Merck. A partir desta, foi preparada uma solução padrão de 100 mg/ L mediante diluição.

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol/L, com a finalidade de ajustar o pH a 5,0, sendo este pH um parâmetro previamente estipulado. Com o objetivo de trabalhar na melhor faixa de pH para o processo de remoção do íon metálico em estudo ( $\text{Cu}^{2+}$ ), foi utilizado pH 5, de acordo com dados otimizados por Pietrobelli (2007), evitando-se assim a precipitação desse íon.

#### 3.6.2. Cinética de Adsorção

A avaliação da cinética de bioadsorção de íons cobre pela torta de mamona foi realizada com o objetivo de se verificar a evolução do processo adsorptivo até o sistema atingir o equilíbrio. Num erlenmeyer de 125 mL colocou-se um volume de 25 mL de solução com uma concentração de 100 mg/ L de íons cobre, e adicionou-se 1 g da torta de mamona *in natura* ou do carvão ativado produzido. Foi levado a agitação em diferentes intervalos de tempo onde foi mantida uma velocidade de agitação de 175 rpm em um shaker modelo MA 420, da marca Marconi, em temperatura controlada de 30°C. Os ensaios foram realizados em duplicata. As condições experimentais empregadas no teste cinético estão de acordo com dados otimizados por Rocha (2006). Para cada tempo de contato pré-definidos (1, 2, 3, 4, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 min) foram retirados dois erlenmeyers, e a solução do íon cobre foi filtrada e a concentração do sobrenadante foi determinado pelo método eletroanalítico de polarografia de redissolução anódica.



A quantidade de metal adsorvida em cada intervalo de tempo foi calculada pela Equação:

$$q = \frac{V(C_i - C_t)}{M} \quad (13)$$

Em que:

$C_i$  = concentração inicial do Cu<sup>2+</sup> (mg/ L)

$C_t$  = concentração do íon Cu<sup>2+</sup> no tempo t (mg/ L)

$M$  = massa do bioadsorvente (g)

$V$  = volume da solução do íon metálico (mL)

As concentrações encontradas foram usadas para determinar a quantidade adsorvida em função do tempo para cada ensaio.

Foram utilizados modelos matemáticos para a determinação de parâmetros cinéticos.

Na Tabela 8, observa-se as condições de adsorção utilizadas nos testes cinéticos.

**Tabela 8.** Parâmetros experimentais de adsorção

Parâmetros	Adsorção
Concentração cobre	100 ppm
Massa de adsorvente	1 g
Vol. Solução de cobre	25 mL
Agitação	175 rpm
Temperatura	30C <sup>o</sup>
Tempo	1,2,3,4,5,15,30,45,60,90,120,240 min

### 3.7. Determinação do teor de cobre

A concentração dos íons Cu<sup>2+</sup> presente nas amostras foi quantificada por técnica de polarografia ASV (Anodic Stripping Polarographic) utilizando um polarógrafo modelo POL 150, observado na Figura 7. O mesmo está acoplado a uma célula de mercúrio gotejante modelo MDE 150, ambos da marca Radiometer – Analytical. O polarógrafo foi conectado a um microcomputador PC com sistema operacional Windows 98<sup>®</sup>, em que utilizou-se o programa Trace Master X9737-2.03, da Radiometer, para a realização das medições experimentais. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) da Universidade Federal de Campina Grande. A polarografia é uma técnica que utiliza o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho. As informações da espécie química analisada (solução contendo o íon Cu<sup>2+</sup>) foram obtidas por meio de curvas padrão corrente-potencial versus concentração.



**Figura 7.** Polarógrafo modelo POL 150

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, os quais foram distribuídos em duas etapas distintas:

- i) Caracterização do material adsorvente: torta de mamona *in natura* e carvão;
- ii) Cinética de adsorção do adsorbato  $\text{Cu}^{2+}$  sobre os adsorventes do item i.

### 4.1 Caracterização do Material

#### 4.1.1 Caracterização Físico-Química da Torta de Mamona

Os resultados da análise de composição da torta, teor de óleo, proteína total, cinzas e umidade são detalhados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Valores de percentagem da composição da torta de mamona.

Amostra	Óleo (%)	Proteína (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
Torta de Mamona	15,10	41,06	10,35	6,28

O teor de matéria seca para a torta de mamona foi de 93,7 %, o qual foi obtido por diferença do teor de umidade da amostra de torta *in natura*.

#### 4.1.2 Área Superficial (BET)

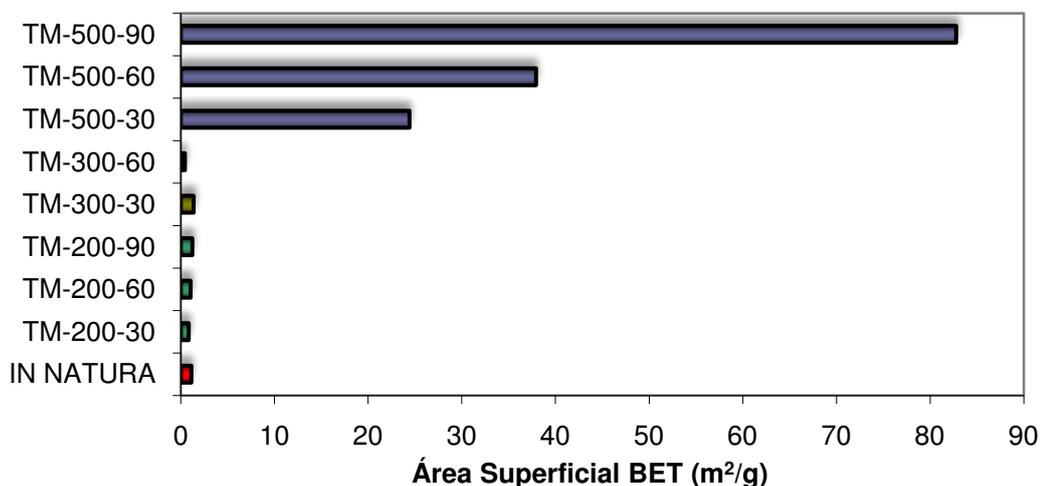
Os resultados da área superficial são observados na Tabela 10. A área foi calculada a partir das isotermas BET de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras tanto *in natura* quanto as calcinadas:

**Tabela 10.** Área superficial das amostras pelo método BET

Amostra	Área Superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)
<i>In natura</i>	1,1187
TM-200-30	0,8371
TM-200-60	1,0394
TM-200-90	1,2203
TM-300-30	1,3623
TM-300-60	0,4312
TM-300-90	-----
TM-500-30	24,4103
TM-500-60	37,9294
TM-500-90	82,7946

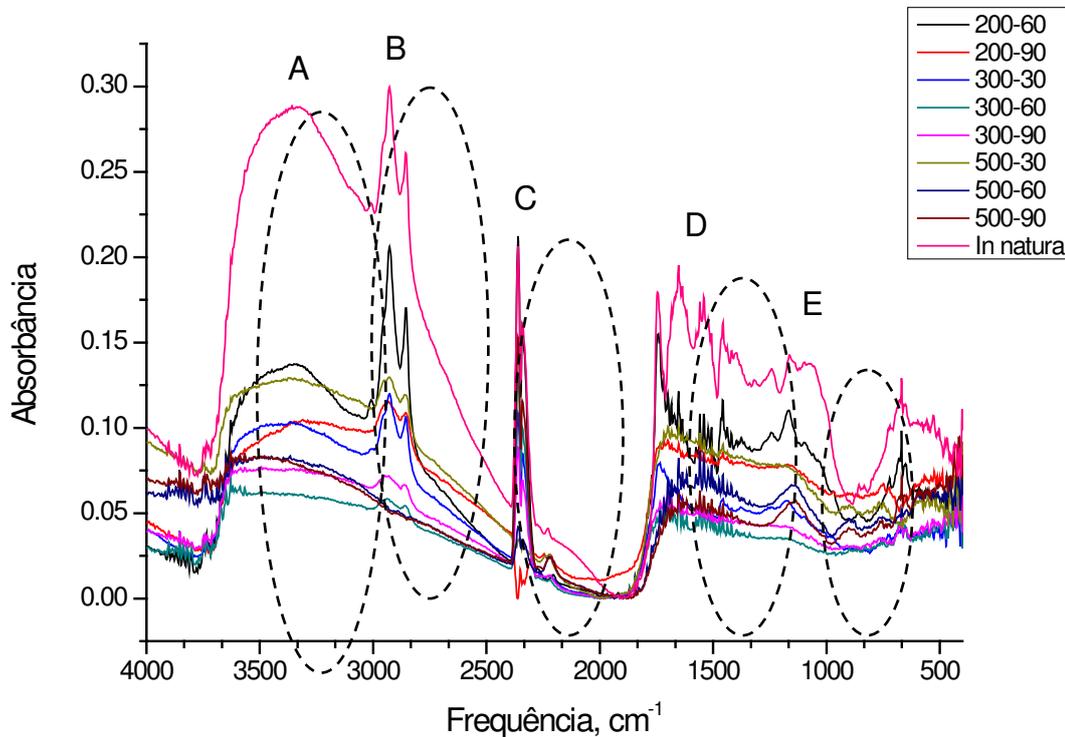
A maior área superficial foi obtida para a amostra TM-500-90 com valor de 82,8 m<sup>2</sup>/ g. Em comparação com a amostra *in natura* houve um aumento de 74 vezes indicando a presença de maior volume de microporos no tratamento em consideração.

De uma forma geral, observa-se em todos os tratamentos um aumento da área superficial em relação à temperatura e ao tempo de calcinação, exceto para os tratamentos TM-300-60 que foi menor a menor área obtida e TM-300-90 que não foi determinado (Figura 8). No entanto, nas temperaturas de 200<sup>o</sup>C e 500<sup>o</sup>C com aumento do tempo de calcinação de 30 a 60 minutos verificou-se crescimento significativo da área superficial.

**Figura 8.** Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET para os materiais estudados

### 4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os resultados da caracterização por infravermelho obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram diferenças entre os tratamentos das amostras calcinadas e a *in natura* (Figura 9).



**Figura 9.** Espectro dos materiais estudados. As letras identificam as regiões características de absorção na região do infravermelho médio.

Na Tabela 11 estão detalhadas as faixas das bandas típicas de absorção de alguns grupos funcionais característicos. Como se pode observar em 3383  $\text{cm}^{-1}$  há uma forte absorção, a qual está associada a ligações O – H típica da presença do resíduo de óleo vegetal hidroxilado e de umidade. Essas vibrações se estendem até a região de 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 3100 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam-se ligações características C – H, C = C e O – H de grupos metilenos, metilas e hidroxilas. De 2450 a 2270  $\text{cm}^{-1}$  ocorre presença de grupos característicos O – H, S – H e – NH<sub>3</sub><sup>+</sup> presentes no óleo, na ricina e em proteínas. Em 1800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  há ocorrência de ligações C=O oriundas de resíduos de ácidos carboxílicos e de ésteres, a qual deve ser de prováveis associações de ácidos graxos e do triglicerídeo. Na região de 1250

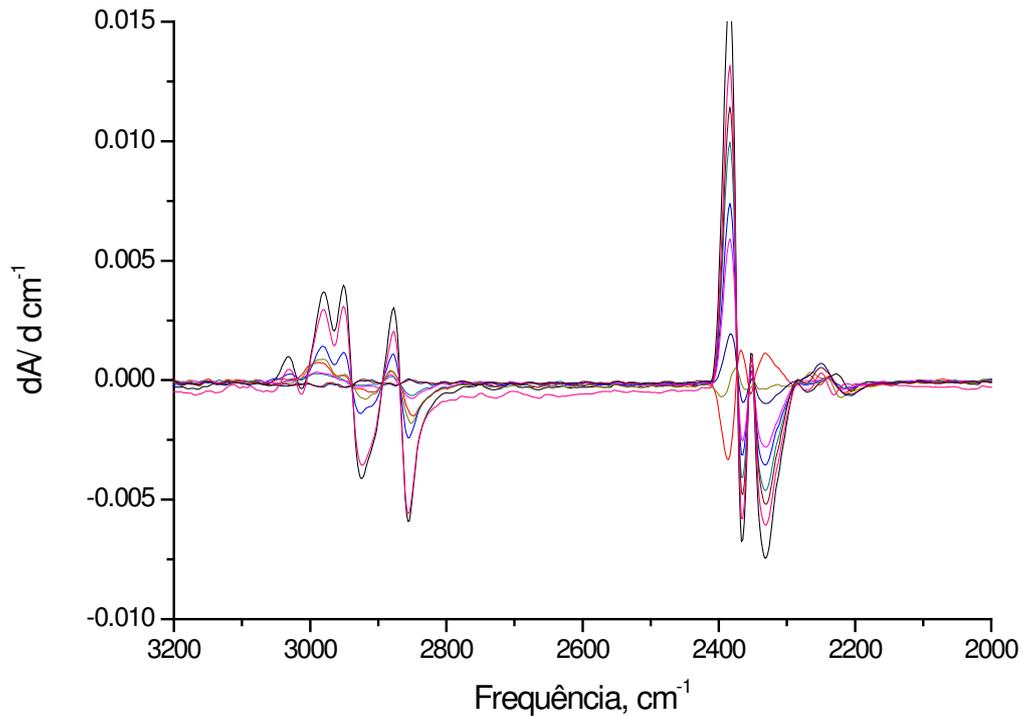
a  $1000\text{ cm}^{-1}$  há confirmação de alguns grupos característicos de ligações C – O e C – N para óleo e proteína.

**Tabela 11.** Regiões de maior absorção no infravermelho médio para os espectros dos materiais calcinados.

REGIÃO	GRUPO	VIBRAÇÃO
A (3500 a 3100)	O - H	Ligação mais forte de H e sobreposição de absorção C – H característicos de ácidos e ésteres
B (3100 a 2700)	C – H, C = C e O - H	Deformações axiais
C (2450 a 2270)	O – H, S – H e – NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Vibrações de deformação axial e de superposição caracterizada por uma estrutura fina no lado de menor frequência.
D (1800 a 1500)	C = O	Deformação axial proveniente de ácidos carboxílicos e cetonas
E (1250 a 1000)	C – O e C - N	Estiramento axial

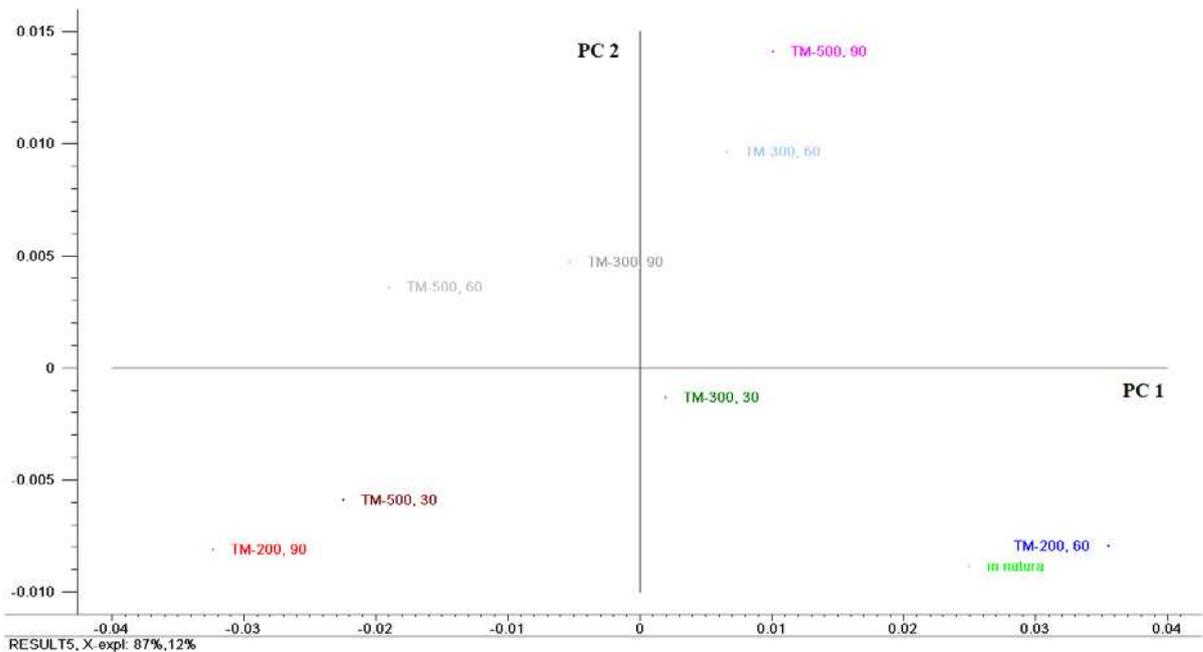
Após o tratamento de calcinação pode-se verificar a diminuição ou até mesmo o desaparecimento de bandas referentes aos grupos funcionais presente no material de partida (tratamento *in natura*). Entretanto, as bandas de absorção na região de  $2450\text{ a }2270\text{ cm}^{-1}$  se mantêm tanto no material de partida como no material calcinado. Nessa região característica há expectativa de ocorrência dos sítios ativos mais relevantes para uso em processos de adsorção.

Para uma melhor visualização das regiões mais informativas dos espectros de infravermelho médio foi realizado tratamento matemático com primeira derivada e suavização dos sinais pelo algoritmo de Savitz-Golay com polinômio de segunda ordem (Figura 10).



**Figura 10.** Tratamento dos espectros derivados empregado primeira derivada e algoritmo Savitz-Golay com polinômio de segunda ordem.

Utilizando os sinais derivados dos espectros e análise de componentes principais (PCA) na região de 3200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar, a partir do gráfico dos escores, a distância e/ou formação de agrupamentos entre os tratamentos empregados (Figura 11).



**Figura 11.** Gráfico dos escores gerados pela PCA para os espectros de infravermelho na região de 3200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  dos adsorventes sintetizados e amostra *in natura*.

Usando a estratégia da PCA pode-se confirmar que com duas variáveis latentes (PCs) este modelo explica 99% da variância existente entre os materiais adsorventes obtidos. Além disso, mesmo não havendo formação de agrupamentos com essa análise exploratória foi possível distinguir que o tratamento TM-500-90 e *in natura* são os mais contrastantes ao longo da PC2.

De acordo com os resultados da PCA, foram usados os espectros brutos de infravermelho para os tratamentos TM-500-90 e *in natura*, os quais evidenciam uma sobreposição em uma região comum (2450 a 2270  $\text{cm}^{-1}$ ), conforme observado na Figura 12. O espectro na cor vermelha é referente ao material *in natura* e na cor verde refere-se a torta de mamona calcinada a 500<sup>o</sup>C por 90 minutos.

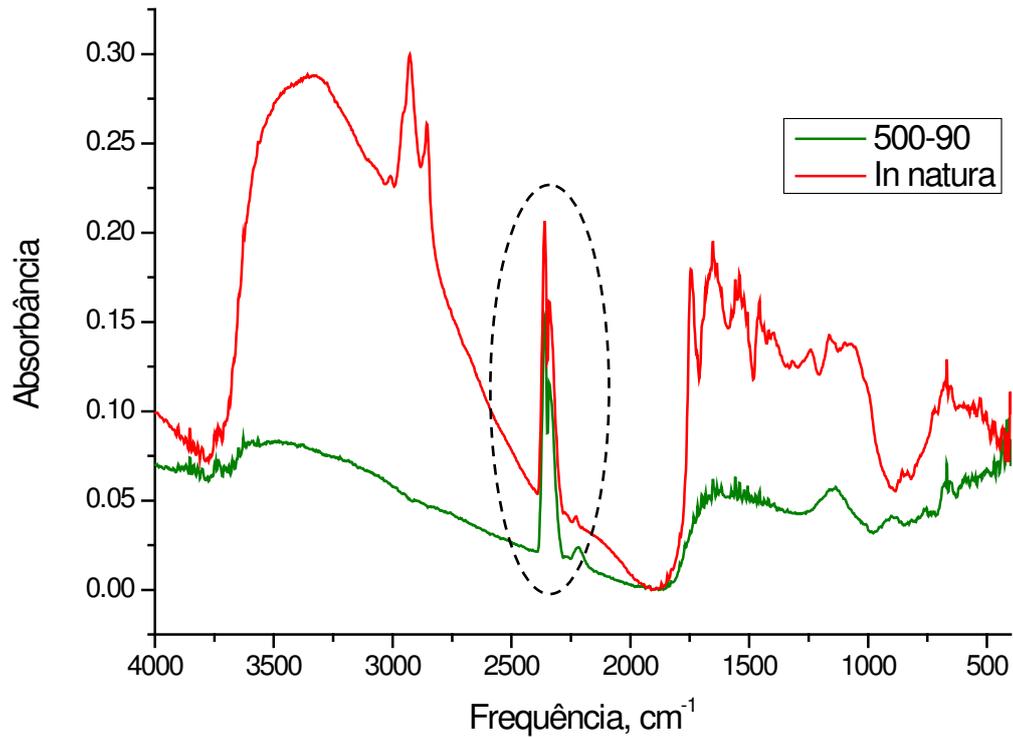


Figura 12. Espectro dos materiais adsorventes na região do infravermelho médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.4 Análise Elementar de N-C-S-H

Os resultados da análise elementar obtidos em sistema automático termogravimétrico podem ser observados na Tabela 12. A composição elementar dos tratamentos da torta de mamona contém teores relevantes de C, N, S e H.

Com aumento da temperatura e do tempo de síntese o teor de C aumentou até o tratamento TM-300-90. Para o teor de N houve incrementos sistemáticos da amostra *in natura* até o tratamento TM-500-90. A partir dos tratamentos na temperatura de 500<sup>o</sup>C ocorre uma redução considerável de massa para C e H. Ressalte-se que para amostra *in natura* em relação ao tratamento TM-200-30 há uma perda de H de 33,7% (m/ m). Isso decorre da perda de água de ligação da amostra *in natura*, a qual tem uma alta concentração de óleo (15,10 %) hidroxilado (90% de ácido ricinoléico), que possui alta tendência para formar ligações de hidrogênio com moléculas de H<sub>2</sub>O. Com aquecimento ocorre a vaporização de água e aumento na massa de C e N até a temperatura de calcinação da amostra a 500<sup>o</sup>C.

A partir da qual verifica-se redução do teor de C devido a perda carbonização mais efetiva e aumento do teor de N com provável formação de sais nitrogenados.

O comportamento para variação no teor de S ocasionou uma redução de massa da amostra *in natura* em comparação aos demais tratamentos de 31,3% em média.

Os teores de C, N e S estão relacionados a presença de óleo, proteínas e da ricina, respectivamente. Ademais, os sítios ativos poderão ser favorecidos com aumento de grupos ligantes como aqueles contidos no óleo vegetal (triglicerídeo hidroxilado), das aminas em proteínas ou de lectinas contendo enxofre. Na torta de mamona usada neste trabalho verificou-se altas concentrações de óleo (15,10%), proteína (41,06%).

Os tratamentos da amostra *in natura* e o TM-500-90 possuem algumas características interessantes as quais em relação ao teor de C houve uma redução de 42% (m/ m), o que denota provável perda da massa de óleo na amostra. Essa verificação pode ser observada dos espectros de infravermelho visualizados nas Figuras 9 e 12. Esse comportamento também é evidenciado para H (59,7%) e S (16,7%). Entretanto, para o N foi verificado aumento na massa correspondente a 34,8%. O incremento do teor de N é decorrente da perda C e provável oxidação dos compostos do tipo proteínas e lectinas para formas mais estáveis.

**Tabela 12.** Resultados da análise elementar de N-C-S-H

Amostra	% C	% N	%H	% S
<i>In natura</i>	53,6	6,6	7,7	1,2
TM – 200 – 30	59,2	7,2	5,1	1,0
TM – 200 – 60	60,9	7,1	5,9	0,9
TM – 200 – 90	62,9	6,7	6,6	0,8
TM – 300 – 30	65,8	6,2	7,3	0,5
TM – 300 – 60	64,7	6,7	6,0	0,7
TM – 300 – 90	64,5	7,2	5,5	0,8
TM – 500 – 30	53,5	7,9	2,9	0,9
TM – 500 – 60	51,4	8,3	2,8	1,0
TM – 500 – 90	31,1	8,9	3,1	1,0

De modo geral, os resultados da análise elementar são coerentes com as demais medidas de caracterização em que a perda de grande massa de C, por exemplo, permite aumento da área superficial e desaparecimento de bandas características de absorção no infravermelho em relação a amostra *in natura*.

#### 4.1.5 Análise Granulométrica

Os materiais em estudo foram classificados granulometricamente via peneiramento. Nas Figuras 13 e 14 estão ilustradas a distribuição granulométrica da torta de mamona *in natura* e do carvão TM-500-90, respectivamente. O carvão foi selecionado segundo os critérios da caracterização física, descritos no item 4.1.2 e 4.1.4.

Observa-se que o diâmetro das partículas da torta de mamona e do carvão, concentra-se entre 605-463  $\mu\text{m}$  e 256-196  $\mu\text{m}$ , respectivamente, uma vez que aproximadamente 94 e 97% dos materiais ficaram retidos entre essas peneiras.

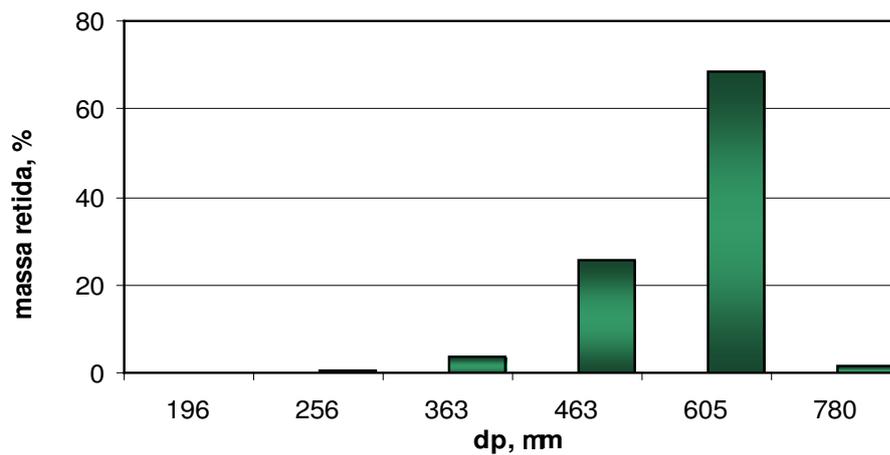


Figura 13. Distribuição granulométrica da torta de mamona *in natura*

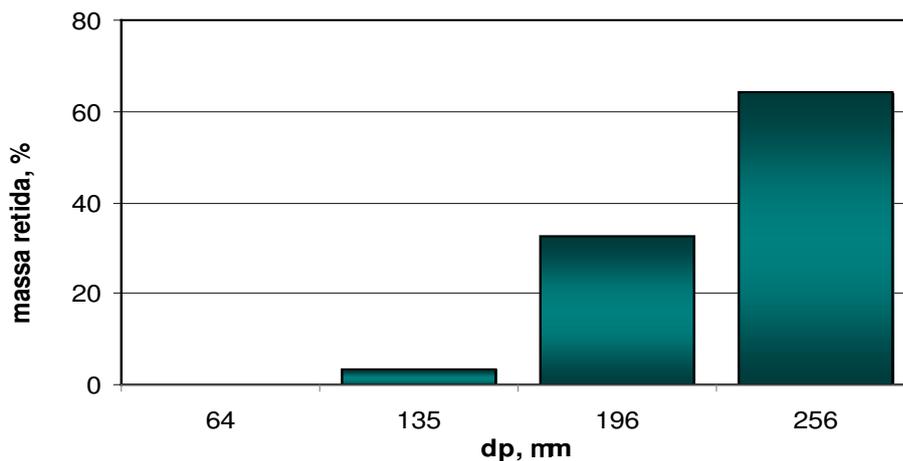


Figura 14. Distribuição granulométrica para o carvão TM-500-90

O diâmetro médio das partículas foi calculado através da equação de Sauter onde se obteve uma média de 544,60  $\mu\text{m}$  para tratamento *in natura* e 226,70  $\mu\text{m}$  para o carvão TM-500-90. Estes cálculos podem ser observados com mais detalhe nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Diâmetro médio das partículas para a torta de mamona *in natura*

Abertura da peneira ( $\mu\text{m}$ )	$dp_i$ ( $\mu\text{m}$ )	retida (g)	$X_i$	$X_i/dp_i$	% de massa retida
710	780	0,79	0,0000	0,0000	1,45
500	605	37,42	0,0145	0,0011	68,72
425	462,5	13,82	0,6872	0,0005	25,38
300	362,5	2,00	0,2538	0,0001	3,67
212	256	0,35	0,0367	0,0000	0,64
180	196	0,07	0,0064	0,0000	0,13
<b>Somatório</b>		<b>54,45</b>	<b>1,0000</b>	<b>0,0018</b>	<b>100</b>
<b><math>d_s</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>				<b>544,60</b>	

**Tabela 14.** . Diâmetro médio das partículas para o carvão TM-500-90

Abertura da peneira ( $\mu\text{m}$ )	$dp_i$ ( $\mu\text{m}$ )	retida (g)	$X_i$	$X_i/dp_i$	% de massa retida
212	256	24,07	0,6427	0,0025	64,27
180	196	12,12	0,3236	0,0017	32,36
90	135	1,26	0,0336	0,0002	3,36
37	63,5	0	0,0000	0,0000	0
<b>Somatório</b>		<b>37,45</b>	<b>1,0000</b>	<b>0,0018</b>	<b>100</b>
<b><math>d_s</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>				<b>226,70</b>	

Nos ensaios de adsorção foi utilizada toda a faixa granulométrica em que a presença de partículas finas favorece a utilização de papel de malha fechada nas filtrações durante os ensaios de remoção.

## 4.2 Cinética de Adsorção

### 4.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas

No presente trabalho foram realizados dois experimentos para avaliação das curvas da cinética de bioadsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela torta de mamona *in natura* e pelo carvão TM-500-90.

Os testes foram realizados em shaker, supondo que na velocidade de agitação utilizada (175 rpm) não houve resistência difusional externa, a temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , com uma concentração inicial de íons cobre de 100 mg/ L e massa de bioadsorvente de 1,00 g, conforme descrito na metodologia experimental.

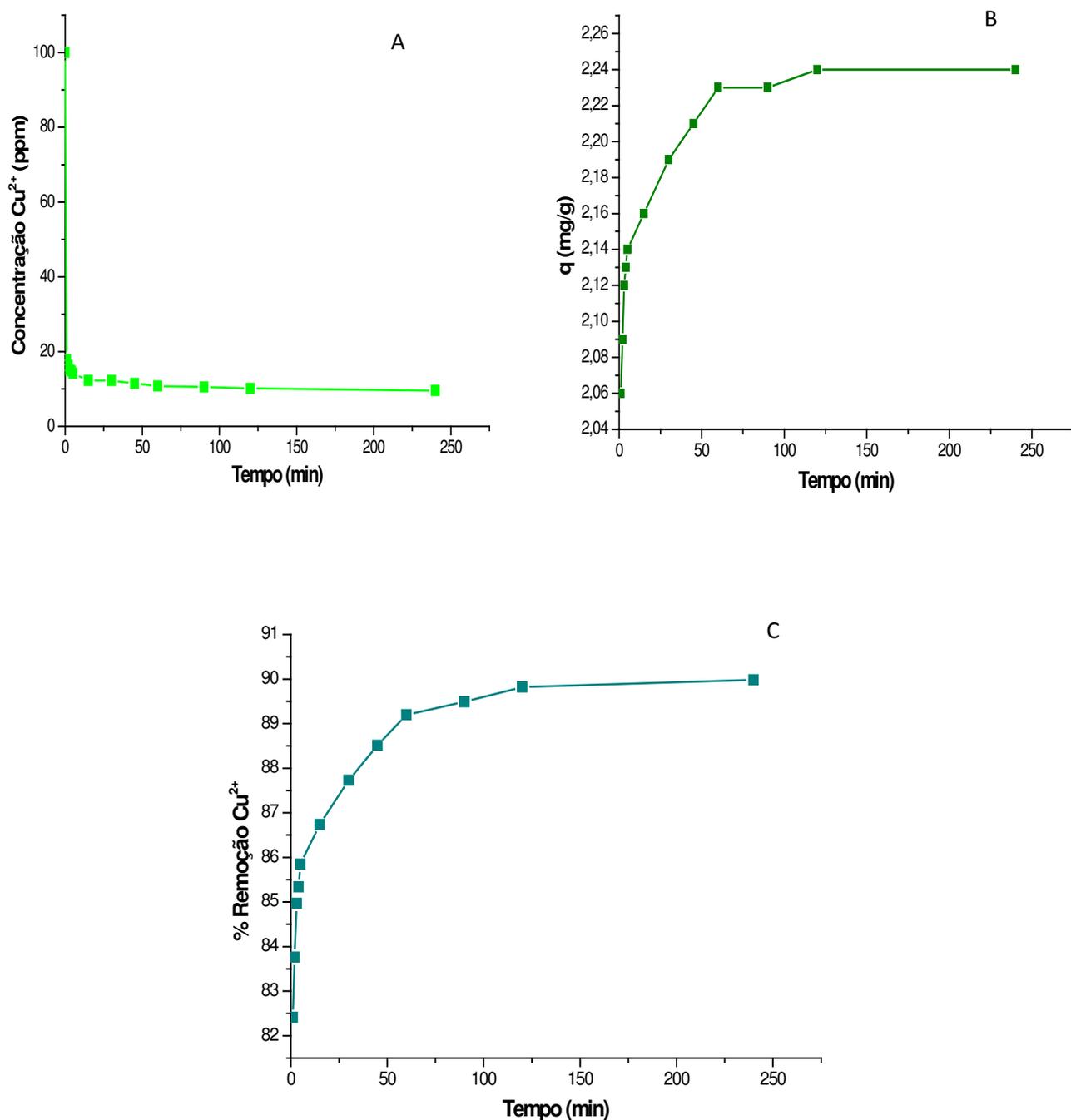
Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos para a adsorção do íon cobre usando a torta de mamona *in natura* são descritos nas Tabelas 15 e 16. Os experimentos foram realizados em duplicatas e calculado os desvios padrões dos valores da concentração.

**Tabela 15.** Dados experimentais da cinética de adsorção para a torta de mamona *in natura*

Tempo (min)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Remoção
1	17,59±0,64	2,06	82,41
2	16,24±0,44	2,09	83,76
3	15,03±0,77	2,12	84,97
4	14,66±0,47	2,13	85,34
5	14,15±0,37	2,14	85,85
15	13,26±1,21	2,16	86,74
30	12,27±1,22	2,19	87,73
45	11,49±0,31	2,21	88,51
60	10,80±0,31	2,23	89,20
90	10,51±0,31	2,23	89,49
120	10,18±0,23	2,24	89,82
240	10,02±0,82	2,24	89,98

Na Figura 15 temos o comportamento cinético da torta de mamona *in natura* em concentração (mg/L), quantidade adsorvida (mg/g) e remoção de íons cobre (%) com relação ao tempo (min). Observou-se que a partir do primeiro minuto de contato obteve-se 82% de remoção do íon cobre o que equivale a uma capacidade de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  igual a 2,06 mg/g.

Foi observado que a cinética de adsorção do íon metálico estudado é bastante rápida nos primeiros 15 minutos. Após este período de tempo há um pequeno aumento no percentual de remoção atingindo um tempo de equilíbrio aos 60 minutos, atingindo o maior valor (89,98%) e 2,24 mg/g de capacidade adsorvida de equilíbrio no tempo máximo estudado neste trabalho (240 minutos).



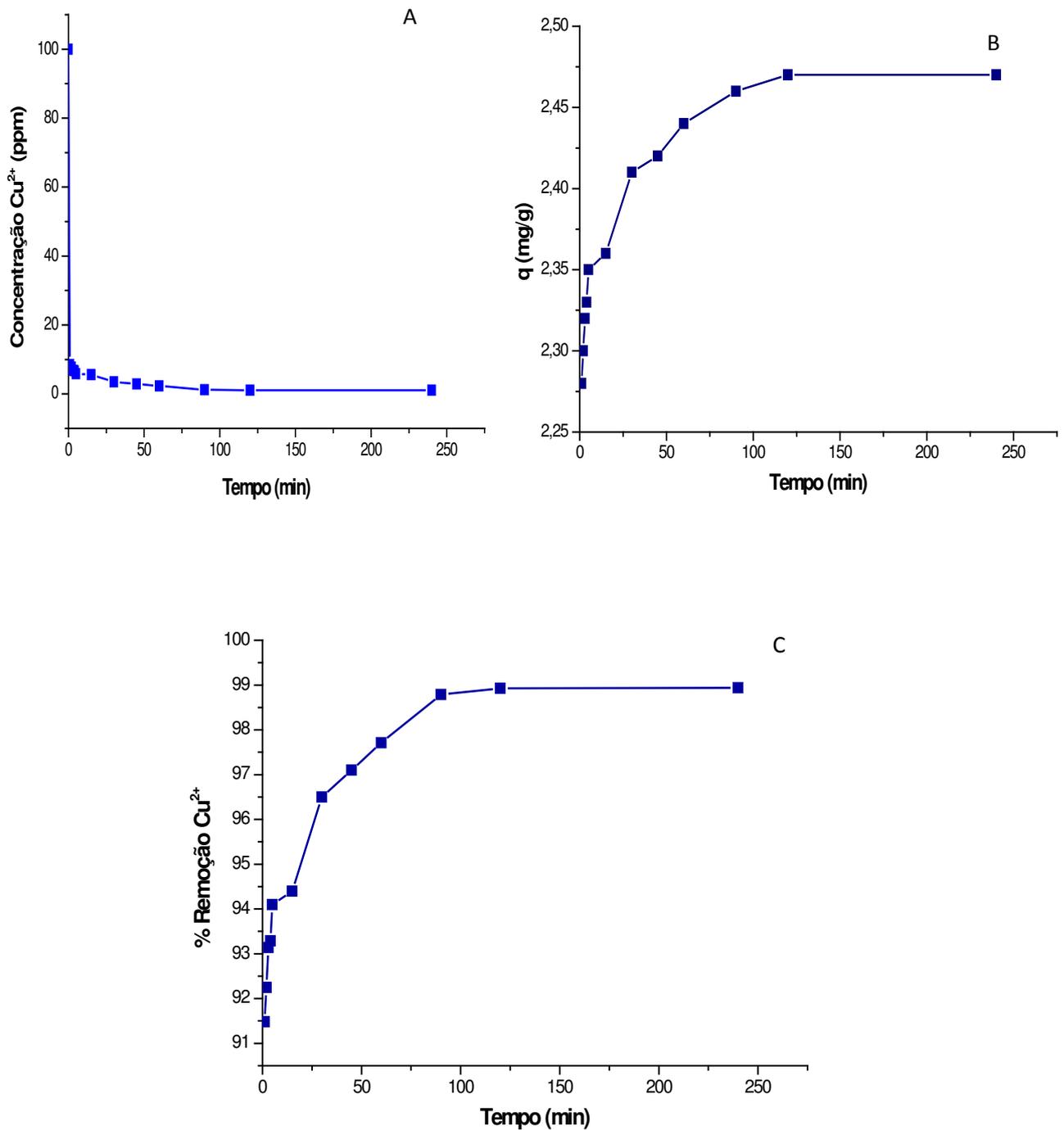
**Figura .15.** Cinética de bioadsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pela torta de mamona *in natura*. (A) concentração (ppm); (B) quantidade adsrovida (mg/g); (C) % de remoção de íons cobre

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos para a adsorção do íon cobre usando o carvão TM-500-90 são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Dados experimentais da cinética de adsorção para o carvão TM-500-90

Tempo (min)	C (mg/L)	q (mg/g)	% Remoção
1	8,52±0,51	2,28	91,48
2	7,75±0,23	2,30	92,25
3	6,86±0,41	2,32	93,14
4	6,71±0,02	2,33	93,29
5	5,90±0,03	2,35	94,10
15	5,60±0,81	2,36	94,40
30	3,50±0,47	2,41	96,50
45	2,90±0,41	2,42	97,10
60	2,29±0,32	2,44	97,71
90	1,21±0,11	2,46	98,79
120	1,07±0,20	2,47	98,93
240	1,06±0,37	2,47	98,94

Analisando a Figura 16 é possível perceber que as maiores variações da quantidade adsorvida com o tempo ocorreram nos primeiros 15 minutos de contato com a carvão, apresentando uma queda na concentração do íon cobre de 100 mg/L a 5,60 mg/L, representando uma remoção de 94% e capacidade de 2,36 mg/g.



**Figura 16.** Cinética de bioadsorção do Cu<sup>2+</sup> pelo carvão TM 500-90. (A) concentração (ppm); (B) quantidade adsorvida (mg/g); (C) % de remoção de íons cobre

Após esse período, a concentração do íon cobre na solução teve uma ligeira diminuição até 1,06 mg/L, atingindo um percentual de remoção de aproximadamente 99% o que equivale a uma capacidade máxima de equilíbrio de 2,47 mg/ g para um

tempo de 240 minutos. Pode-se observar que a velocidade de adsorção é rápida no início do processo tanto para a torta como para o carvão, o que provavelmente está relacionado ao elevado número de sítios de adsorção disponíveis na superfície externa dos carvões.

Diferentemente do que foi observado em outros sólidos adsorventes como as zeólitas, em que o equilíbrio é alcançado em períodos tão elevados quanto 24hs, tem-se aqui uma indicação de que os sítios de adsorção no carvão estão bastante acessíveis, provavelmente situados em poros que não conferem impedimento estérico à aproximação das espécies metálicas (YOUSEFF, 2004).

No Brasil, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) o limite máximo de íon cobre, para a aguardente, é de 5 ppm. Podemos observar que para o carvão com 30 minutos de processo, atingiu-se a concentração de 3,50 ppm do íon cobre, atingindo assim os limites exigidos pela legislação vigente.

A rápida cinética observada para ambos os materiais tem uma importância prática, já que facilitaria a utilização de colunas de menor volume, assegurando uma boa eficiência e economia no processo de adsorção. Não foi aqui determinada a densidade do material sólido, porém durante os testes, visualmente percebeu-se que o adsorvente ficou totalmente imerso no líquido e que quando agitado o adsorvente se mistura bem ao líquido e, ao parar o shaker, o sólido retornava imediatamente ao fundo do erlenmeyer.

Comparando os resultados obtidos com a literatura, verifica-se uma taxa de remoção similar aos resultados de Klen (2006) que obteve remoção superior a 70% dos íons cádmio, cobre e zinco com a biomassa *Sargassum filipendula* após 10 minutos, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 1 a 2 horas.

Bunluesin et al. (2007) utilizando a macrófita aquática *Hidrilla verticulatta* na remoção de cádmio e Keskinan et al. (2004) utilizando *Ceratophyllum demersum* na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  atingiram o equilíbrio em torno de 20 minutos.

Pesquisadores como Sheng et al. (2004), Feng e Aldrich (2004), Lodeiro et al. (2005) e Chojnacka et al. (2005) estudaram a bioadsorção de diferentes metais por diferentes biomassas e confirmaram que a cinética de adsorção é um processo rápido, principalmente nos primeiros 20 minutos, seguido de uma etapa lenta, até que o equilíbrio seja alcançado.

O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio, além de ser vantajoso para o processo é considerado como um indicador de que a bioadsorção de íon cobre pelos materiais seja um processo controlado mais por reações químicas do que por um processo de difusão Loukidou (2004).

#### 4.2.2 Modelagem Cinética

Os parâmetros cinéticos são necessários para determinar as melhores condições operacionais em um processo de remoção de íons. Para poder investigar os mecanismos da bioadsorção, diferentes modelos cinéticos foram utilizados para testar os dados experimentais. Segundo Ho et al. (2004), a equação de primeira ordem tinha sido empregada até alguns anos atrás, porém mais recentemente o modelo de pseudo-segunda ordem tem sido considerado mais apropriado. O modelo cinético selecionado será aquele que se ajuste melhor aos dados experimentais.

##### 4.2.2.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem

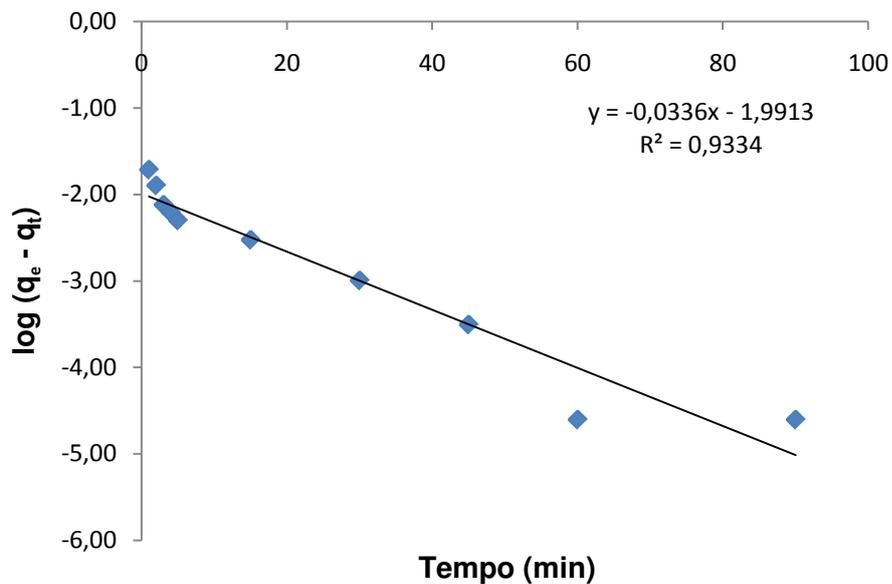
Para analisar a cinética de adsorção do íon cobre segundo o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de Lagergren (1898) foi testado. Dados experimentais da cinética de adsorção para os materiais estudados ajustados para o modelo encontram-se nas Tabelas 17 e 18. As Figuras 17 e 18 ilustram a linearização deste modelo para a obtenção dos parâmetros cinéticos  $k_1$  e  $q_e$  segundo a Equação (3):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

**Tabela 17.** Dados experimentais da cinética de adsorção para a torta de mamona *in natura* ajustados ao modelo de Pseudo Primeira Ordem.

Tempo (min)	q (mg/g)	Log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
1	2,06	-1,71
2	2,09	-1,90
3	2,12	-2,12
4	2,13	-2,21
5	2,14	-2,30
15	2,16	-2,53
30	2,19	-3,00
45	2,21	-3,51
60	2,23	-4,61
90	2,23	-4,61
120	2,24	-1,71

Para a torta de mamona *in natura* (Figura 17) o ajuste realizado pelo modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um coeficiente de correlação de 0,965, com erros consideráveis nos parâmetros cinéticos obtidos se comparados com os experimentais. Os valores de  $k_1$  e  $q_e$  calculados foram de  $0,010 \text{ min}^{-1}$  e  $0,175 \text{ mg/g}$ , respectivamente.

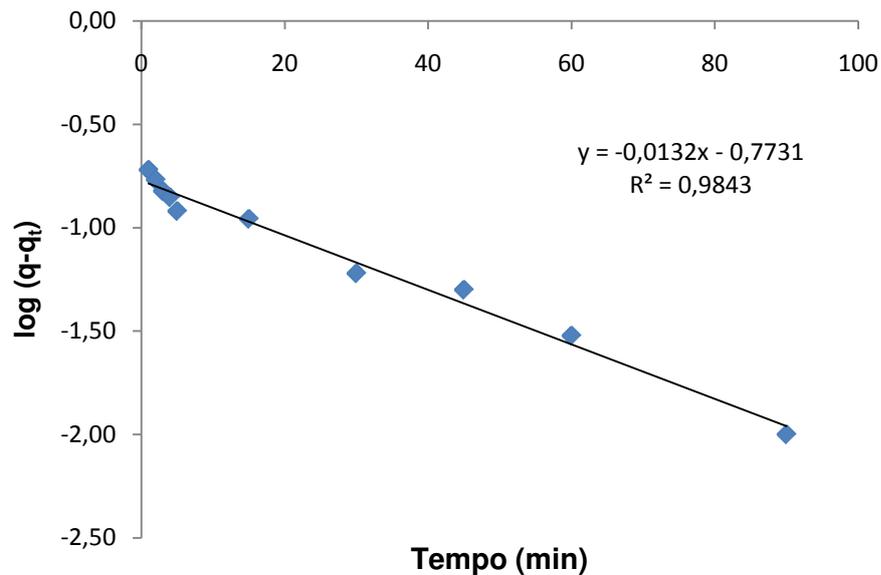


**Figura 17.** Ajuste para o modelo de pseudo-primeira ordem para a torta de mamona *in natura*

**Tabela 18.** Dados experimentais da cinética de adsorção para o carvão TM-500-90 ajustados ao modelo de Pseudo Primeira Ordem.

Tempo (min)	q (mg/g)	Log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
1	2,28	-0,72
2	2,30	-0,77
3	2,32	-0,82
4	2,33	-0,85
5	2,35	-0,92
15	2,36	-0,96
30	2,41	-1,22
45	2,42	-1,30
60	2,44	-1,52
90	2,46	-2,00

Na Figura 18 podemos observar que o coeficiente de correlação para o carvão foi de 0,991 indicando que houve um bom ajuste para os dados experimentais usando esse modelo.



**Figura 18.** Ajuste para o modelo de pseudo-primeira ordem para o carvão TM-500-90.

Os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos de  $k_1$ ,  $q_e$  e  $R^2$  segundo o modelo de pseudo-primeira ordem são apresentados resumidamente na Tabela 19.

**Tabela 19.** Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem para remoção de íon  $Cu^{2+}$

Tempo (min)	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)
In natura	0,010	0,933	0,175	2,24
TM-500-90	0,029	0,984	0,168	2,47

Os parâmetros cinéticos calculados pelo modelo são diferentes daqueles obtidos experimentalmente indicando que, apesar do coeficiente de correlação demonstrar que o modelo de pseudo-primeira ordem segue uma reta,  $q_e$  e  $k_1$  não tem significado físico.

#### 4.2.2.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem

O modelo de pseudo segunda ordem foi avaliado para o processo de bioadsorção utilizando a Equação (6), os termos  $t/q_t$  e  $t$  são relacionados num gráfico, e são apresentados nas Figuras.19 e 20.

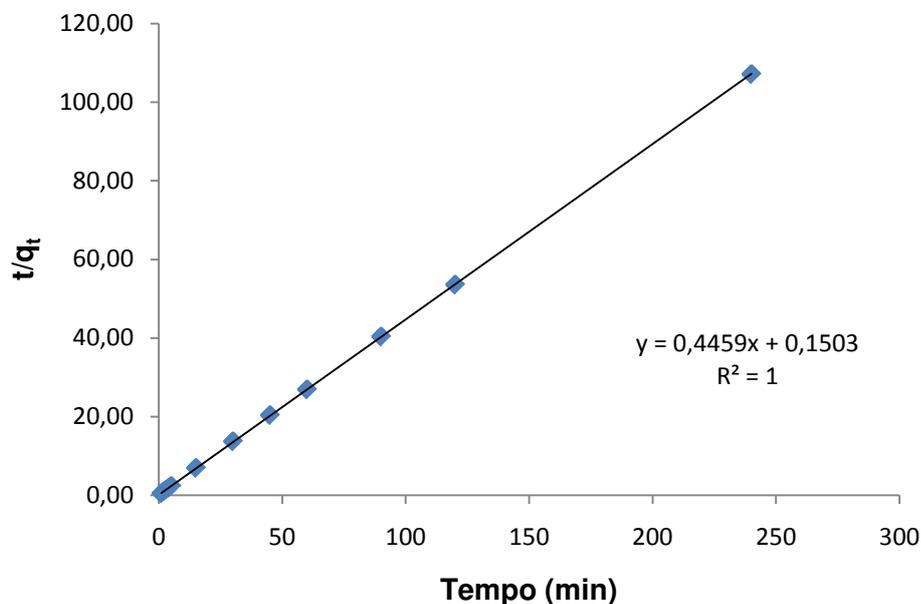
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Dados experimentais da cinética de adsorção para os materiais estudados ajustados para o modelo encontram-se nas Tabelas 20 e 21.

**Tabela 20.** Dados experimentais da cinética de adsorção para a torta de mamona *in natura* ajustados ao modelo de Pseudo Segunda Ordem.

Tempo (min)	q (mg/g)	t/q <sub>t</sub>
1	2,06	0,49
2	2,09	0,96
3	2,12	1,42
4	2,13	1,88
5	2,14	2,34
15	2,16	6,94
30	2,19	13,70
45	2,21	20,36
60	2,23	26,91
90	2,23	40,36
120	2,24	53,57
240	2,24	107,14

Como pode-se observar na Figura 19, o modelo de pseudo-segunda ordem testado para a torta de mamona *in natura* fornece uma descrição apropriada dos dados experimentais através do tempo, já que o coeficiente de correlação que representa o quanto os dados experimentais se ajustam ao modelo, apresenta um valor de uma unidade (1,00).

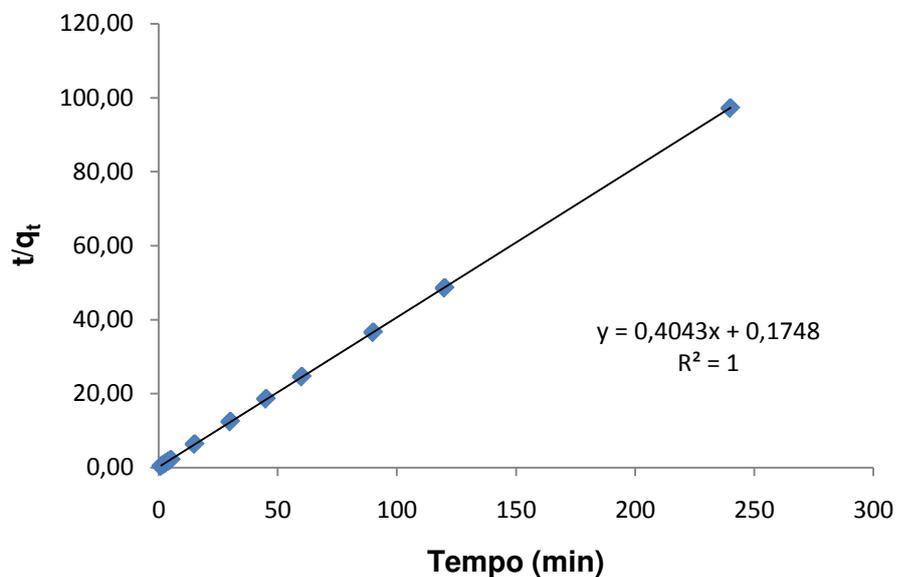


**Figura 19.** Ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem para a torta de mamona *in natura*

**Tabela 21.** Dados experimentais da cinética de adsorção para o carvão TM-500-90 ajustados ao modelo de Pseudo Segunda Ordem.

Tempo (min)	q (mg/g)	t/q <sub>t</sub>
1	2,28	0,44
2	2,30	0,87
3	2,32	1,29
4	2,33	1,72
5	2,35	2,13
15	2,36	6,36
30	2,41	12,45
45	2,42	18,60
60	2,44	24,59
90	2,46	36,59
120	2,47	48,58
240	2,47	97,17

Para o carvão TM-500-90 (Figura 20) o ajuste realizado pelo modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um coeficiente de correlação de uma unidade (1,00), indicando um alto grau de ajuste. Os parâmetros estão detalhados na Tabela.22.



**Figura 20.** Ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem para o carvão TM-500-90

**Tabela 22.** Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem para remoção de íon  $\text{Cu}^{2+}$

Tempo (min)	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)
<i>In natura</i>	1,32	1	2,24	2,24
TM-500-90	0,93	1	2,47	2,47

Com o modelo de pseudo segunda ordem, o coeficiente de correlação obtido com o ajuste linear tanto para a torta de mamona como para o carvão ( $R^2=1,00$ ) foi maior que o obtido pelo modelo de pseudo-primeira ordem, sendo os valores da constante de velocidade  $k_2$  e  $q_{e(\text{exp})}$  determinados a partir dos valores do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta ajustada, respectivamente. Observa-se que os valores de  $q_e$  obtidos experimentalmente e o  $q_e$  obtido pelo modelo apresentam valores iguais, indicando assim que o modelo de pseudo-segunda ordem é adequado para representar os dados cinéticos obtidos experimentalmente.

Rocha et al. (2006) utilizaram como matéria-prima o endocarpo de noz macadâmia e a semente de goiaba para o preparo de carvão ativado avaliando a capacidade desse material para adsorver íon cobre em solução. Em 24 horas de processo, obteve-se uma capacidade máxima adsortiva no equilíbrio de 3,48 mg/ g para o endocarpo da macadâmia carbonizado e de 1,23 mg/ g para a semente de goiaba carbonizada.

Tarley et al. (2004) utilizando casca de arroz na remoção de cádmio e chumbo obtiveram capacidade máxima adsortiva de 4,23 mg/ g para Pb e de 1,42 mg/ g para Cd.

A cortiça foi utilizada como adsorvente para Cu, Zn, e Ni em soluções aquosas por Chubar et al. (2004). Nestas condições, o pH ótimo encontrado foi de 5 e a máxima capacidade de retenção foi de 0,63; 0,76 e 0,34 mg/ g para Cu, Zn, e Ni, respectivamente.

Pino (2005) estudou a remoção dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando o pó da casca de coco verde e obteve porcentagens de remoção de 90, 86 e 99%,

respectivamente, partindo de uma concentração inicial de 20 mg/ L. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram testados para a remoção do cádmio, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou para o processo, atingindo uma capacidade de adsorção de 17,68 mg/ g.

Alves (2007) utilizou carvão ativado para remoção de íon cobre e chumbo e observou-se que os dois metais apresentaram capacidades máximas de adsorção no equilíbrio, em torno de 1,2 mg/ g, quando a concentração inicial é de 25 mg/ L.

Oliveira et al. (2008) prepararam carvão ativado a partir de rejeitos de café utilizando cloreto férrico como agente ativante para adsorção do azul de metileno e o corante têxtil vermelho reativo. Os mesmos observaram que melhores resultados da capacidade de adsorção foram para o CA-Fe280 (carvão ativado com  $\text{FeCl}_3$  a  $280^\circ\text{C}$ ), cuja quantidade adsorvida foi de 71 mg/ g para o azul de metileno e 16 mg/g para o corante têxtil vermelho reativo.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho nos permitem concluir que:

- A torta empregada é considerada de alto teor de óleo (15,10%) e de proteína (41,06%);
- A área superficial aumentou com o tratamento térmico e foi mais significativa para a temperatura de 500<sup>o</sup>C. O tratamento TM-500-90 apresentou uma área 74 vezes superior a amostra *in natura*;
- Na análise elementar houve aumento dos teores de C e N e redução de S e H em relação a amostra *in natura*. Para C o aumento foi até a temperatura de 300<sup>o</sup>C e tempo de 90 minutos. O teor de N aumentou em todos os tratamentos de forma sistemática. O teor de H reduziu de forma irregular para os tratamentos. A concentração de enxofre é reduzida em relação ao tratamento *in natura* para TM-200-30 e para os demais tratamentos permanece sem alteração significativa.
- A análise de infravermelho evidenciou a distinção entre os tratamentos e a verificação de ausência de bandas de absorção do material carbonizado em relação a amostra *in natura*. Evidenciou-se a presença de absorção em 2450 a 2270 cm<sup>-1</sup> para os tratamentos *in natura* e carbonizados, a qual será a provável região dos grupos responsáveis pelos sítios de adsorção;
- O diâmetro médio das partículas para o tratamento *in natura* foi de 544,60 µm e de 226,70 µm para o carvão TM-500-90. As partículas da amostra *in natura* e do carvão concentram-se entre 605-463 µm e 256-196 µm, respectivamente, com 94 e 97% de retenção das partículas;
- Os métodos empregados mostraram-se adequados, tendo em vista que os resultados obtidos permitiram fazer uma avaliação clara e consistente, do desempenho da adsorção como técnica de tratamentos para efluentes contaminados com metais pesados;

- A torta de mamona *in natura* e o carvão TM-500-90 são bioadsorventes eficazes e tem um grande potencial de adsorção no tratamento de efluentes contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$ . A eficiência do processo de remoção, para concentração de 100 mg/ L de  $\text{Cu}^{2+}$ , foi de aproximadamente 90% e 99%, respectivamente, produzindo soluções finais com concentrações de 10,02 e 1,06 mg/ L no equilíbrio;
- A cinética do processo estudado permitiu que a bioadsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  para a torta de mamona *in natura* e o carvão TM-500-90 é rápida, atingindo um tempo de equilíbrio nos primeiros 60 minutos e que satisfazem o modelo de pseudo-segunda ordem. Os valores da capacidade de adsorção de equilíbrio predita pelo modelo para ambos os materiais, 2,24 e 2,47 respectivamente, são iguais aos valores experimentais, apresentando um coeficiente de correlação de uma unidade ( $R=1,00$ ); o modelo de pseudo segunda-ordem é o adequado para representar os dados obtidos experimentalmente nas condições estudadas;
- A remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  para o carvão TM-500-90 atingiu uma concentração de 3,50 mg/ L com 30 minutos de processo, adequando-se dentro do limite exigido pela legislação vigente para a aguardente de cana que é de 5 mg/ L e que, em geral, a contaminação deste é da ordem de 50 mg/ L em algumas aguardentes;
- Os resultados preliminares obtidos neste trabalho evidencia o potencial de utilização da torta de mamona *in natura* e do carvão TM-500-90 como material bioadsorvente, sem que houvesse otimização do processo, sendo uma boa opção para o tratamento de efluentes líquidos, já que esta biomassa é um resíduo produzido em grandes quantidades, cerca de 70 mil toneladas anuais, torna-se necessário agregar-lhe maior valor com novos produtos tecnológicos.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Avaliando de forma geral o desenvolvimento deste trabalho, propõe-se algumas sugestões como perspectivas de trabalhos futuros:

- Verificar a influência da concentração de íons cobre e da temperatura no processo adsorptivo;
- Determinar a capacidade máxima adsorvida por meio das isotermas de adsorção;
- Otimizar o processo de adsorção por meio de Planejamentos Experimentais;
- Verificar a capacidade adsorptiva da torta de mamona para outros íons metálicos;
- Realizar testes com íons metálicos e contaminantes emergentes em colunas de adsorção.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJMAL, M.; KHAN, A.H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. **Role of sawdust in the removed of copper (II) from industrial wastes.** Water Research, v. 32, p. 3085–3091, 1998.

AKSU, Z. **Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature.** Separation and Purification Technology, v. 21, p. 285–294, 2001.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2007.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC internacional.** 16 ed. Maryland: AOAC International, 1141p., 1997.

ASFOUR, M.; FADALI, O. A.; NASSAR, M. M.; EL-GIUNDI, M. **Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood,** Chemical Technologic Biotech, v.35, p 21, 1985.

BECKER, T.; SCHLAAK, M.; STRASDEIT, H. **Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives.** Reactive & Functional Polymers, v. 44, p. 289–298, 2000.

BELTRÃO, N. E. M. **Aplicação do Óleo de Mamona como Fonte de Energia: Biodiesel.** In: LIMA, R. de L. S. (eds). O Agronegócio da Mamona no Brasil. Brasília - DF: EMBRAPA Informação Tecnológica. 2.Ed., 504 p., 2007.

BELTRÃO, N. E. M. **Torta de Mamona (*Ricinus communis* L.):** fertilizante e alimento. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2002. (Comunicado Técnico, 171).

BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K. **Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica,** SENAI, Porto Alegre – RS, Brasil, 63p., 2000

BISHNOI, N. R.; BAJAJ, M.; SHARMA, N.; GUPTA, A. **Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina.** Bioresource Technology, v. 91, n.3, p.305-307, 2004.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes** In.: Encontro Brasileiro de Adsorção, Maringá. Anais do 6º Encontro Brasileiro de Adsorção, p. 22, 2006.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento,** Decreto n.2314 de 04/09/1997.

BRITO, S. M. O; KOTWISKI, F. O.; ARAÚJO, P. H. L.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; **Estudo de adsorção sobre materiais alternativos.** 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande – PB, 2008.

BROWN, P.; JEFcoat, I. A.; PARRISH, D.; GILL, S.; GRAHAM, E. **Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution.** Adv. Environmental Research, v. 4, p. 19-29, 2000.

BULUESIN, S.; KRUAETRACHUE, M.; POKETHITIYOOK P.; UPATHAM, S.; LANZA, G. R. **“Batch and continuous packed column studies of cadmium biosorption by *Hydrilla verticillata* biomass”**, Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 103, n. 6, p. 509-513, 2007.

CANUTO, M. F. C. S. **Estudo da cinética de biossorção do íon  $Cd^{2+}$  pela levedura *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande - PB, 2007.

CAZIÑARES, R.O.; **Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana**, Revista Latinoamericana de Microbiología, v. 42, p. 131 -143, 2000.

CHANDRA, K.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. **Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control**. International journal of mineral processing, v. 68, p. 37-45, 2003.

CHEN, J. P. and WU, S.; **Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon**, Journal of Colloid and Interface Science, v. 280, n. 2, p. 334-342, 2004.

CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A. **“Biosorption of  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions blue-green algae *Spirulina sp.*: Kinetics, equilibrium and the process”**, Chemosphere, v. 59, p. 75-84, 2005.

CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., NEIVA, M.J. **Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II)**, Colloids and Surfaces A, v. 230, p. 57-65, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2003.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Central de Informações Agropecuárias. Série histórica: mamona. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 03 setembro 2009.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC

COSTA, C. A. **Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos**, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, Brasil, 64p., 2000.

CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. Progress in Polymer Science, v. 30, p. 38-70, 2005.

DANTAS, H. B.; LIMA, M. B.; SILVA JÚNIOR U. G.; **Estudo comparativo de remoção de prata e cobre através do carvão ativado e da vermiculita**. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande – PB, 2008.

DEL RIO, D. T. **Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz USP, São Paulo, 2004.

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. 4. reimpressão, São Paulo, EPU, 196 p., 2003.

FENG, D.;ALDRICH, C. “**Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima***”,Hydrometallurgy, v. 73, p. 1-10, 2004.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA M. **Adsorption of lead and mercury by rice husk ash**. Journal of Colloid and Interface Science, v.278, n.14, p. 1-8, 2004.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado, PPG – EQ/UFSC, Florianópolis – SC, 78 p., 2005.

FERREIRA, J. M. **Biossorção de metais presentes nas águas de efluentes de indústrias químicas**. Tese de Doutorado. UFCG, Campina Grande, PB, 2006.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas** 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 744 – 756, 2002.

FOUREST, E., VOLESKY, B. **Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of Sargassum fluitans**. Environmental Science and Technology, v.30, n.1, p.277-282, 1996.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados**. Tese de doutorado em Geoquímica e Geotectônica – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 198 p., 2004.

GABALLAH, I.; KILBETUS, G. **Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks**. Journal of Geochemical Exploration, v. 62, p. 248-286, 1998.

GASPAR, A. T. F S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

GIBELLI, F. Projeto poiuretano de óleo de mamona e seus subprodutos. In: CÂMARA, G. M. S., CHIAVEGATO, E. J. (Coord.). **O agronegócio das plantas oleaginosas**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/ Departamento de Produção Vegetal, cap. 10, p. 181-184, 2002.

GONTIJO, L. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES, 1996.

GUILARDUCI, V. V. da S. **Estudo da Adsorção de Fenol em Carvão Ativado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del-Rei, Minas Gerais – MG, Brasil, 2005.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. M. **Pseudo-second order model for sorption process**. Process Biochemistry, v. 34, p. 451 – 465, 1999.

HO, Y.S. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions**, Scientometrics, v. 59, n. 01, p. 171-177, 2004.

HOMEM, E. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

JIMENEZ, R.Si ; BOSCO, S.M.D; CARVALHO, W. A. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita - Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares**. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. **Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater**. Waste management, v.22, p. 471-480, 2002.

JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. **Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse**. Bioresource Technology, v. 98, p. 1291-1297, 2007.

KAMEL, M. M., MAGDA, M. K., YOUSEEF, B. M., WALY, A. **Adsorption for direct dyes by cellulose derivatives**, American Dyestuff Reporter, v.80, p.34-48, 1991.

KESKINKAN, O.; GOKSU, M. Z. L.; BASIBUYUK, M.; FOSTER, C. F. “**Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant *Ceratophyllum demersum***”, Bioresour Technol., 92, p. 197-200, 2004.

KIM, J W.; SOHN, M. H.; KIM, D. S.; SOHN, S. M.; KNOW, Y. S. **Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu<sup>2+</sup> ion**. Journal Hazardous Materials, v.85, n.3, p. 301-315, 2001.

KLEN, M. R. F. **Estudo do equilíbrio da bioadsorção monocomponente e multicomponente dos íons cobre, zinco e cádmio pela biomassa pré-tratada de alga marinha *Sargassum filipendula***. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PEQ/DEQ/UEM, 2006.

LARSEN, V. J.; SCHIERUP H. H. **The Use of straw for removal of heavy metals from waste water**. Journal Environmental Quality. v 10, n.2, p. 188 – 193, 1981.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5.ed. São Paulo, Edgard Blucher, 527 p., 2000.

LIMA-NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L.; CAMPOS, P. NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S.M.B.; FRANCO, D. W. **Química Nova**, 17, 220, 1994.

LODEIRO, P.; CORDEIRO, B.; BARRIADA, J. L.; HERRERO, R.; VICENTE, M. E. **Biosorption of cadmium by biomass of Brown marine macroalgae**. Bioresource Technology, v. 96, p. 1796-1803, 2005.

LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAPANTSIOS, T. D. **Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae***, Colloids and Surfaces A, v.242, p. 93-104, 2004.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L. ; TIKHONOVA, L. P.; VITAL J.; FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. **Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes**, Colloids and Surfaces A:, v. 242, p. 151-158, 2004.

MACHIDA, M.; KIKUCHI, Y.; AIKAWA M.; TATSUMOTO, H. **Kinetics of adsorption and desorption of Pb (II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model**, Colloids and Surfaces A:, v.240, p. 179-186, 2004.

MANAHAN, S. E. **Environmental Science and Technology**, Lewis: New York, 1997.

MARUYAMA, T; HANNAH, S. A.; COHEN, J. M. **Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes**. Journal Water Pollution Control Federation, v.47, p.962-975, 1975.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. **Removal of heavy metal íons from aqueous solutions using carbon aerogel as na adsorbent**. Journal of hazardous materials, v.122, p. 161-170, 2005.

MEIRELES, L. **Os metais tóxicos e seus efeitos delitérios**. Disponível em: <<http://www.fisiculturismo.com.br/artigo.php?id=168&>>, acesso em: 06 de fevereiro de 2009.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. **The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite**, Water Research, v.31, p.621-629, 1997.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. **Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth.** Journal of hazardous materials, v. 135, p. 280-295, 2006.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.

MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G. B. **Adsorção de Corantes Têxteis sobre Carvão Ativado em Sistema Batelada,** Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. V. II, p. 580-585, 1996.

MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju.** Química Nova, v.32, n.07, p. 1717-1722, 2009.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,** Carbon, v.42, p.83-94, 2004.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. **Adsorption removal of 2-chlorophenol by lowcost coir pith carbon.** Journal of hazardous materials, v.98, p. 257-274, 2003.

NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. **Camparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues.** Process Biochemistry, v. 40, p.1319-1322, 2005.

NASSAR, M. M., EL-GIUNDI, M. S. **Comparative const of colour removal from textile e effluents using natural adsorbents,** Journal Chemical Technol-Brotech, v.41, p. 50, 1991.

OLIVEIRA, E. P.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. **Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub>, como agente ativante**, Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. **The removal of heavy metals by using agricultural wastes**. Water Science and Technology, v. 28, p. 247–255, 1993.

PACHECO, C. E. M. **Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira 1998-99**, CETESB, São Paulo, Brasil, 23p. 1999.

PAREY, V. P. **Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados à Águas Correntes**. Fundação Nacional do Meio Ambiente – FATMA, Florianópolis, p.13-62, 1999.

PERWAK, J.; BYSSHE, S.; GOYER, M. **An exposure and risk assessment for copper**. Washington, DC: EPA. EPA-440/4-81-015, 1980.

PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Avaliação do potencial de bioissorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *egeria densa***. Dissertação de Mestrado. Universidade estadual do Oeste do Paraná – PR, 2007.

PINO, G. A. H. **Bioissorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RJ, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. **Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash**. Waste management, v. 22, p. 821-830, 2002.

RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. **Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling.** Separation and Purification Technology, V. 24, p. 389 – 401, 2001.

ROBINSON, W. D. **The solid Waste Handbook: a practical Guide.** 1986.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** Dissertação de Mestrado. PPG – EM/ Universidade Federal de Ouro Preto – MG, 2006.

RODRIGUES, C. C., **Contribuição ao estudo do tratamento de gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado.** Tese de doutorado, PPG – EQ – DEQ - UFSCar, São Carlos – SP, 134 p., 2002.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. **Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent.** Separation and purification technology, v. 45, p. 25-31, 2005.

SANTOS, E. G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, utilizando biomassas como adsorvente.** Tese de Doutorado, UFCG, Campina Grande, PB, 2005.

SAVY FILHO, A. **Mamona Tecnologia Agrícola.** Campinas: EMOPI, 105 p., 2005.

SCARLATO, Francisco Capuano; PONTIN, Joel Arnaldo. **Do Nicho ao Lixo: ambiente, sociedade e educação.** São Paulo: Atual Editora, 2006.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas – SP, p 1 – 64, 2002.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. New York, John Wiley & Sons, p. 781-784, 872; 1998.

SEKHAR, S. C.; THAM, K. W.; CHEONG, K. W.; “**Indoor air quality and energy performance of air conditioned office buildings in Singapore**”. *Indoor Air*, 13 (4), p. 315-331, 2003.

SEVERINO, L. S.; LIMA, R. L. S.; BELTRÃO, N. E. de M. **Composição química de onze materiais utilizados em substratos para produção de mudas**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2006. 4 p. (Comunicado Técnico, 278)

SHENG, P. X.; TING, Y; CHEIN, I. P.; HONG, L. **Sorption of lead, cooper, cadmium, zinc and nickel by marine alga biomass: characterization of biosorption capacity and investigation of mechanisms**. *Journal of colloid and Interface science*, v. 275, p. 131-141, 2004.

SHUKLA, S. S.; YU, L. J.; DORRIS, K. L.; SHUKLA, A. **Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust**. *Journal os hazardous materials*, v. 121, p. 243-246, 2005.

SILVA, J. F.; TARANTO, P. **Estudo da Modelagem para a Retenção de Metais Pesados através de Biossorção**. *Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção*, Recife, PE, p. 35, 2000.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Tradução: Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460p.

SINGH, K. K; HASAN, S. H.; RASTOGI, R. J. HAZARD. **Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish**. *Journal of hazardous materials*, v. 121, p.51-58, 2005.

SMITH, R. **Chemical process design and integration** . John Wiley & Sons, Ltd, England, p. 189-192, 2005.

SOARES, R.A.R. **Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívia de tiocianato**, dissertação de mestrado, DCMM, PUC-Rio, 1996.

SOUSA, F. W. de. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza – CE, 125p., 2007.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; ROSA, M. F.; MOREIRA, S. A.; NASCIMENTO, R. F. **Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais pesados**. VI Encontro de pesquisa e pós-graduação/ VI Encontro de iniciação científica e tecnológica do CEFET-CE. Fortaleza, Brasil, 2006.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, I. R. N.; OLIVEIRA A. G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F. **Remoção de metais pesados de efluentes aquoso de processo galvanoplástico usando adsorventes naturais**. Resumos do VII curso-Taller Iberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental, Fortaleza, Brasil, 2005.

STACHIW, R.; CENTENO, T. M.; NEVES JR., F.; ASSIS, L. M. **Estudo da capacidade adsorptiva de compostos orgânicos em xisto**. In.: Encontro Brasileiro de Adsorção, 6º, 2006, Maringá. Anais do 6º Encontro Brasileiro de Adsorção, p. 155, 2006.

TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A.; **Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents**. Chemosphere, v. 54, p. 987 -995, 2004.

VEIT, M. T.; **Estimação de parâmetros de transferência de massa para bioadsorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo de coluna de leito**

**fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PEQ/DEQ/ UEM, 2006.

VIEIRA, R.M.; LIMA, E.F. **Importância socio-econômica e melhoramento genético da mamoneira no Brasil.** In QUEIRÓZ, M.A. de; GOEDERT, C.O.; RAMOS, S.R.R. (Ed.). Recursos genéticos e melhoramento de plantas para o nordeste brasileiro. Disponível em: <<http://www.cpatsa.embrapa.br>>. Acesso em: 19 abr. 2008.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals.** Boston: CRC Press, Inc., 396 p., 1990.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption,** BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

VOLESKY, B., **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.** Hidrometallurgy, v.59, p. 203-216, 2001.

YUOSSEF, A. M., EI – NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. **Sorption properties of chemically-activated carbons I. Sorption of cadmium (II) ions.** Colloids and Surfaces, v. 235, p. 153-163, 2004.

ZOUBOULIS, A.I.; LOUKIDOU, M.X.; MATIS, K.A.; **Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils,** Process Biochemistry, v. 39, p. 909 -916, 2004.