



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS**



**AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA PARA
REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO
COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

LÍGIA RODRIGUES SAMPAIO

Campina Grande - PB
2014

**AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA PARA
REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO
COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

TESE DE DOUTORADO

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Doutoranda: Lígia Rodrigues Sampaio

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

Campina Grande - PB
2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S192a Sampaio, Lígia Rodrigues.

Avaliação de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons metálicos em solução aquosa utilizando coluna de adsorção em leito fixo / Lígia Rodrigues Sampaio. – Campina Grande, 2014.

123 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Líbia de Sousa Conrado Oliveira".

Referências.

1. Mamoneira. 2. Bioadsorção. 3. Cobre. I. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. II. Título.

CDU 633.85(043)

**AVALIAÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA PARA
REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO
COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

LÍGIA RODRIGUES SAMPAIO

BANCA EXAMINADORA

Profª Dra. Líbia de Sousa Conrado
(Orientadora – DEQ/UFCG)

Dr. Everaldo Paulo de Medeiros
(Examinador Externo – Embrapa Algodão)

Profª Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
(Examinadora Externa – DEA/UEPB)

Profª Dra. Morgana Fabíola Cunha Silva Canuto
(Examinadora Externa – UAEA/UFCG)

Profª Drª Vera Lúcia Meira de Moraes da Silva
(Examinadora Externa – DQ/UEPB)

*Aos meus pais, **Clóvis e Graça**,
pelo amor incondicional
e por sempre acreditarem
nos meus ideais.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por iluminar meu caminho, por sempre atender as minhas preces nos momentos difíceis e por permitir mais esta vitória.

A **Minha Mãe** e ao **Meu Pai**, pelo amor incondicional, apoio e dedicação na realização dos meus sonhos. Minha, suas orações diárias me ajudaram bastante a estar sempre forte e nunca desistir. Obrigada Dona Graça!

Aos meus Irmãos, **Lívia, Lincoln e Lília**, meus eternos companheiros, pela paciência, amor e apoio.

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^a. Líbia de Sousa Conrado**, pela dedicação, atenção, paciência, ensinamentos, conselhos, amizade e sobretudo pela oportunidade e compreensão das dificuldades durante a elaboração deste trabalho. Como diz nosso amigo Douglas: “Mãe Líbia”, você é demais! Pessoa que vou levar por toda minha vida, que vou admirar sempre pela pessoa e profissional que és.

Ao pesquisador **Everaldo Paulo de Medeiros**, que também foi meu orientador, pela sabedoria, conhecimento, dedicação e pela valiosa contribuição na pesquisa. Obrigada pelo conselhos, não vou esquecer de todos os “Lígia Maria....”

À **Embrapa Algodão**, pela oportunidade de estágio e auxílio no desenvolvimento deste trabalho, e em especial aos pesquisadores **Napoleão Beltrão** (in memoriam) e a **Liv Soares Severino** pelos ensinamentos, sempre irei admirá-los.

A **Embrapa Agroindústria Tropical** pela realização das análises de Termogravimetria.

Aos amigos **estagiários e funcionários da Embrapa Algodão, Welma, Pollyne, Edjane, Katcylânia, Joabson, Demetrius, Clébia** pela amizade e apoio nas análises. E em especial a **Iranilma**, que adquiriu alguns cabelos brancos comigo neste meu doutorado, pela sua amizade, por sempre ouvir meus desabafos e pelo total apoio a esta pesquisa.

Aos colegas do **LEB** (Laboratório de Engenharia Bioquímica) **Bia, Rebeca, Renan, Douglas, Layanna, Kátia, Elizabeth** pelo companheirismo, apoio e momentos de convivência e descontração.

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

A **CAPES** pelo suporte financeiro.

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho”.

Dalai Lama

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|---|
| As | Arsênio |
| A_{sc} | Integral sobre a curva de ruptura (min) |
| A_{st} | Área da seção transversal da coluna (cm ²) |
| b | Parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹) |
| BET | Brunauer – Emmett–Teller |
| C_o | Concentração de alimentação na fase fluida (mg.L ⁻¹) |
| Cd | Cádmio |
| C_e | Concentração do íon na fase líquida no equilíbrio (mg.L ⁻¹) |
| 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 |
| ϵ | Porosidade do leito (adimensional) |
| ETA | Estação de Tratamento de Afluentes |
| F | Fluxo volumétrico em (L.min ⁻¹) |
| Fe | Ferro |
| Hg | Mercúrio |
| Hz | Hertz |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| K | Potássio |
| k_1 | Constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) |
| k_2 | Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) |
| k_F | Constante de Freundlich (L.mg ⁻¹) |
| K_{in} | Coefficiente de transferência de massa |
| K_{TH} | Constante de Thomas (mL.mg ⁻¹ .min ⁻¹) |
| LATECQ | Laboratório Avançado de Tecnologia Química |
| LEB | Laboratório de Engenharia Bioquímica |

| | |
|-------------------------|---|
| M | Molaridade (mol.L^{-1}) |
| $m_{\text{adsorvente}}$ | Massa das esferas de carvão com quitosana (g) |
| MAPA | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| m_f | Massa final (g) |
| m_i | Massa inicial (g) |
| Mn | Manganês |
| Mo | Molibdênio |
| m_s | Massa seca de adsorvente (g) |
| n | Constante empírica |
| N | Nitrogênio |
| Na | Sódio |
| Ni | Níquel |
| nm | Nanômetro |
| P | Fósforo |
| Pb | Chumbo |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| ppm | Parte por Milhão (mg.L^{-1}) |
| Pr | Proteína |
| Q | Vazão volumétrica da fase fluida (L.min^{-1}) |
| q_e | Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) |
| $q_{\text{máx}}$ | Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1}) |
| q_t | Quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}) |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| rpm | Rotações por minuto |
| S_{BET} | Área Superficial total ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) |
| Se | Selênio |
| t | Tempo (min) |
| TM | Torta de mamona |
| U | Umidade |
| U_{BS} | Umidade em base seca |
| V_L | Volume do leite (L) |
| Zn | Zinco |
| ZTM | Zona de Transferência de Massa |

ρ_{ap} Densidade aparente (g.cm⁻³)

ρ_{real} Densidade real (g.cm⁻³)

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Diagrama esquemático de <i>pellet</i> adsorvente..... | 40 |
| Figura 2 - Classificação das isotermas de BET..... | 44 |
| Figura 3 - Dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo (curva de ruptura) | 48 |
| Figura 4 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de adsorção em leito fixo..... | 49 |
| Figura 5 - Estrutura da quitosana..... | 56 |
| Figura 6 - Detalhe de uma mamona..... | 58 |
| Figura 7 - Semente de mamona BRS 188 Paraguaçu | 59 |
| Figura 8 – (a) Protótipo da mini-prensa laboratorial; (b) Torta de mamona BRS 188 Paraguaçu..... | 59 |
| Figura 9 - Torta de mamona na forma particulada..... | 60 |
| Figura 10 - Tratamento TM-500-90..... | 60 |
| Figura 11 - Agitador rotativo MARCONI..... | 61 |
| Figura 12 - Esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizada em quitosana..... | 62 |
| Figura13 - Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear modelo MQA Oxford 7005..... | 63 |
| Figura 14 - Cromatógrafo de Exclusão Molecular BIO-RAD..... | 65 |
| Figura 15 - Fluxograma experimental da cinética de adsorção..... | 70 |
| Figura 16 - Fluxograma experimental das etapas que antecedem e constituem a adsorção em coluna de leito fixo..... | 72 |
| Figura 17 - Sistema experimental para adsorção em coluna de leito fixo..... | 73 |
| Figura 18 - Perfis Cromatográficos; (A) torta de mamona in natura (B) carvão TM 500-90..... | 77 |
| Figura 19 - Espectro dos materiais estudados. As letras identificam as regiões características de absorção na região do infravermelho médio..... | 78 |
| Figura 20 - Microscopias de superfície para as amostras de carvão ativado TM 500-90 (A) ampliação de 1000X (B) ampliação de 5000X, esferas de carvão ativado impregnado com quitosana (C) ampliação de 1000X (D) ampliação de 5000X e esferas de quitosana (E) ampliação de 1000X (F) ampliação de 5000X..... | 80 |
| Figura 21 - Microscopias de superfície para as amostras de esferas de | |

| | |
|--|-----|
| carvão ativado impregnado com quitosana. Em escala de ampliação 3000X. (A) antes da adsorção (B) Após a adsorção..... | 81 |
| Figura 22 - TGA para o carvão TM 500-90..... | 82 |
| Figura 23 - TGA para as esferas de carvão ativado impregnado com quitosana..... | 83 |
| Figura 24 - Distribuição granulométrica para o carvão TM-500-90..... | 85 |
| Figura 25 - Cinética de bioadsorção do Cu^{2+} pelo carvão TM 500-90, esferas de quitosana e esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana com concentração inicial de 50 mg/L..... | 87 |
| Figura 26 - Cinética de bioadsorção do Cu^{2+} pelo carvão TM 500-90, esferas de quitosana e esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana com concentração inicial de 100 mg/L..... | 88 |
| Figura 27 - Isoterma de adsorção do íon Cu^{2+} para o carvão TM 500-90 nas temperaturas de 30°C (A), 35°C (B), 40°C (C) e 50°C (D)..... | 90 |
| Figura 28 - Modelos de Isotermas aplicados ao carvão TM 500-90 nas temperaturas de 30°C (A), 35°C (B), 40°C (C) e 50°C (D)..... | 92 |
| Figura 29 - Isoterma de adsorção do íon Cu^{2+} para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana a na temperatura de 30°C..... | 94 |
| Figura 30 - Modelos de Isotermas aplicados as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana na temperatura de 30°C..... | 94 |
| Figura 31 - Curva de ruptura para bioadsorção do íon Cu^{2+} em carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana nas seguintes condições: altura do leito 6 cm, (A) $Q = 2,5$ mL/min; (B) $Q = 4,5$ mL/min..... | 96 |
| Figura 32. Curva de ruptura para bioadsorção do íon Cu^{2+} em carvão ativado impregnado com quitosana nas seguintes condições: altura do leito 6 cm, $C_0 = 20$ mg/L..... | 97 |
| Figura 33 - Curva de ruptura nas seguintes condições: $Q = 2,5$ e $4,5$ mL/min, altura do leito 6 cm, (A) $C_0 = 4$ mg/L; (B) $C_0 = 16$ mg/L..... | 98 |
| Figura 34 - Curva de ruptura nas seguintes condições: $Q = 2,5$ e $4,5$ mL/min, altura do leito 12 cm, (A) $C_0 = 4$ mg/L; (B) $C_0 = 16$ mg/L..... | 99 |
| Figura 35 - Curva de ruptura para as três repetições no ponto central nas seguintes condições: $C_0 = 10$ mg/L; altura do leito 9 cm e $Q = 3,5$ mL/min.. | 100 |
| Figura 36 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes | |

| | |
|---|-----|
| sobre a quantidade adsorvida de íon metálico..... | 102 |
| Figura 37 - Superfície de resposta para adsorção de cobre em carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana..... | 104 |
| Figura 38 - Concentração de cobre inicial (cor azul) e final (cor vermelha) em amostras de cachaças artesanais..... | 105 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados..... | 28 |
| Tabela 2 - Limites máximos permissíveis de alguns íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)..... | 29 |
| Tabela 3 - Comparação entre adsorção física e química..... | 39 |
| Tabela 4 - Uso de biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas..... | 53 |
| Tabela 5 - Composição química da torta de mamona BRS Nordestina..... | 55 |
| Tabela 6 - Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^3 para o íon cobre..... | 71 |
| Tabela 7 - Matriz do planejamento experimental..... | 71 |
| Tabela 8 - Valores de percentagem da composição da torta de mamona... | 76 |
| Tabela 9 - Área superficial das amostras pelo método BET..... | 77 |
| Tabela 10 - Regiões de maior absorção no infravermelho médio para os espectros dos materiais estudados..... | 79 |
| Tabela 11 - Resultados da análise elementar do carvão TM-500-90..... | 84 |
| Tabela 12- Diâmetro médio das partículas para o carvão TM-500-90 | 85 |
| Tabela 13 - Parâmetros físicos para o carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana..... | 86 |
| Tabela 14 - Parâmetros utilizados para a construção da isoterma de adsorção..... | 89 |
| Tabela 15 - Esquema da Análise de variância e teste de Tukey ($p < 0,05$) aplicado as médias da capacidade máxima adsorvida (q) nas temperaturas de 30, 35, 40 e 50°C..... | 91 |
| Tabela 16 - Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de Cu^{2+} | 92 |
| Tabela 17 - Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de Cu^{2+} | 95 |
| Tabela 18 - Valores obtidos das curvas de ruptura a diferentes concentrações e vazão de operação 2,5 mL/min..... | 96 |
| Tabela 19 - Matriz do planejamento experimental e as variáveis respostas | |

| | |
|---|-----|
| para os ensaios de bioadsorção em leito fixo..... | 101 |
| Tabela 20 - Análise de Variância (ANOVA)..... | 103 |

RESUMO

O aumento na contaminação ambiental é uma condição que a sociedade enfrenta atualmente. A contaminação por metais pesados, do solo, da água e outros ambientes, tem estimulado os pesquisadores a desenvolver tecnologias efetivas e de menor custo para remoção destes poluentes, até porque, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-la de forma eficiente. Diante desse contexto, a bioadsorção vem se destacando como alternativa promissora. A pesquisa proposta possibilitará um estudo com mais detalhamento técnico da torta de mamona na forma de carvão ativado imobilizado em quitosana como bioadsorvente no processo de remoção de íons cobre em soluções aquosas e de suas características quanto à capacidade de adsorção. Ensaios de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo foram executados para se avaliar o desempenho dos bioadsorventes na adsorção de íons cobre. De acordo com os dados da cinética de equilíbrio observa-se que para o íon cobre as porcentagens máximas removidas foram de 96,67% para as esferas de quitosana, 95,11% para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana e 98,94% para o carvão TM 500-90. Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. O modelo matemático de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio para o carvão TM 500-90 e o modelo de Freundlich para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana. Para os experimentos em sistema contínuo foi definido um planejamento experimental de $2^3 + 3$ pontos centrais, encontrando-se a variável vazão de alimentação do leito como sendo a mais significativa obtendo um C/C_0 de 0,97. A técnica de planejamento experimental foi utilizada para avaliar os efeitos das variáveis concentração da solução aquosa sintética de Cu^{2+} na entrada do leito, altura e vazão de operação sobre a quantidade adsorvida pelo bioadsorvente. O fator mais significativo foi o efeito da concentração do metal seguido da altura do leito para a variável resposta quantidade adsorvida

PALAVRAS-CHAVE: mamoneira, bioadsorção, cobre

ABSTRACT

The environmental contamination increase is a condition faced by the society nowadays. The contamination of the soil, water and other environments by heavy metals, has encouraged researchers to develop effective and low-cost technologies aiming the removal of these pollutants as, many times, standard treatment technologies are not capable of doing it efficiently. In this context, the bio-adsorption is showing itself as a promising option. The proposed research will make possible a more technically detailed study of the castor bean pie in the form of activated carbon, immobilized in chitosan as bio-adsorbent in the process of the copper ions removal in aqueous solutions, and of their features regards to the capacity of adsorption. Trials of adsorption in batch and in fixed bed columns were executed to evaluate the performance of the bio-adsorbents on the copper ions adsorption. According to the kinetic equilibrium data, we can see that for the copper ion, the maximum percentages removed were of 96.67% for the chitosan sphere, 95.11% for the spheres of activated carbon of the castor bean immobilized in chitosan, and 98.94% for the TM 500-90 carbon. The experimental models in chitosan of Langmuir and Freundlich were applied to the experimental data of adsorption equilibrium. The mathematical model of Langmuir was the one that better adapted to the equilibrium data for the TM 500-90 carbon, and the Freundlich model to the spheres of activated carbon of the castor bean pie immobilized in chitosan. Considering the experiments in continuous system, an experimental planning was defined of $2^3 + 3$ central points, resulting in a variable flow of the bed feeding as the most significant, having a C/C_0 of 0,97. The experimental design technique was used to evaluate the effects of variables concentration of aqueous solution synthetic of Cu^{2+} at the entrance of the bed height and flow ratio on the amount adsorbed by bioadsorbent. The most significant factor was the effect of the concentration of the metal followed bed height for the adsorbed amount response variable.

KEYWORDS: castor bean, bio-adsorption, copper

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO I..... | 21 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 21 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL..... | 24 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 24 |
| CAPÍTULO II..... | 25 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 25 |
| 2.1 POLUIÇÃO..... | 25 |
| 2.2 METAIS PESADOS..... | 26 |
| 2.2.1 Cobre..... | 29 |
| 2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO..... | 31 |
| 2.3.1 Adsorventes..... | 33 |
| 2.3.2.1 Carvão ativado..... | 35 |
| 2.3.2 Adsorção em Carvão Ativado..... | 36 |
| 2.4 TIPOS DE ADSORÇÃO..... | 38 |
| 2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO..... | 40 |
| 2.5.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem..... | 41 |
| 2.5.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem..... | 42 |
| 2.6 EQUILÍBRIO EM ADSORÇÃO..... | 43 |
| 2.6.1 Isotermas de Adsorção..... | 43 |
| 2.6.1.1 Isotermas de Langmuir..... | 45 |
| 2.6.1.2 Isotermas de Freundlich..... | 45 |
| 2.7 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO..... | 46 |
| 2.7.1 Dinâmica da Adsorção em Coluna de Leito Fixo..... | 47 |
| 2.8 CURVAS DE RUPTURA..... | 49 |
| 2.9 BIOADSORÇÃO..... | 50 |
| 2.10 BIOADSORVENTE..... | 51 |
| 2.10.1 Torta de Mamona..... | 53 |
| 2.10.2 Quitosana..... | 56 |
| CAPÍTULO III..... | 58 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 58 |
| 3.1 ORIGEM DA BIOMASSA..... | 58 |

| | | |
|--------|---|-----------|
| 3.2 | OBTENÇÃO DA TORTA DE MAMONA..... | 59 |
| 3.3 | PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO..... | 60 |
| 3.4 | PRODUÇÃO DE ESFERAS DE CARVÃO ATIVADO DA TORTA DE MAMONA IMOBILIZADO EM QUITOSANA..... | 61 |
| 3.5 | CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOADSORVENTE..... | 62 |
| 3.5.1 | Teor de Óleo da torta de mamona..... | 62 |
| 3.5.2 | Teor de Proteína Total (PBT)..... | 63 |
| 3.5.3 | Teor de Cinzas..... | 63 |
| 3.5.4 | Teor de Umidade..... | 64 |
| 3.5.5 | Teor de Ricina..... | 65 |
| 3.5.6 | Determinação da Área Superficial..... | 65 |
| 3.5.7 | Determinação da Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)..... | 66 |
| 3.5.8 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 66 |
| 3.5.9 | Análise Termogravimétrica..... | 66 |
| 3.5.10 | Análise Elementar de C-N-H-S..... | 67 |
| 3.5.11 | Análise Granulométrica..... | 67 |
| 3.5.12 | Densidade Aparente..... | 67 |
| 3.5.13 | Densidade Real..... | 68 |
| 3.5.14 | Porosidade..... | 68 |
| 3.6 | PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES..... | 69 |
| 3.7 | ENSAIOS DE ADSORÇÃO..... | 69 |
| 3.7.1 | Cinética de Adsorção..... | 69 |
| 3.7.2 | Isotermas de Adsorção..... | 70 |
| 3.8 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 71 |
| 3.9 | ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO..... | 72 |
| 3.10 | DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE..... | 73 |
| 3.11 | DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DE Cu ²⁺ | 73 |
| 3.12 | OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO..... | 74 |
| 3.13 | TESTES PRELIMINARES FRENTE A EFLUENTES REAIS CONTENDO Cu ²⁺ | 75 |
| | CAPÍTULO IV..... | 76 |
| | 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 76 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOADSORVENTE..... | 76 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.1 Teor de Óleo, Proteína Total, Cinzas e Umidade..... | 76 |
| 4.1.2 Teor de Ricina..... | 77 |
| 4.1.3 Área Superficial (BET)..... | 77 |
| 4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)..... | 78 |
| 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 79 |
| 4.1.6 Análise Termogravimétrica..... | 82 |
| 4.1.7 Análise Elementar N-C-S-H | 83 |
| 4.1.8 Análise Granulométrica | 84 |
| 4.1.9 Caracterização do Leito de Carvão Ativado da Torta de Mamona imobilizado em Quitosana..... | 85 |
| 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO..... | 86 |
| 4.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas..... | 86 |
| 4.2.2 Obtenção das Isotermas de Equilíbrio | 89 |
| 4.2.3 Ensaios Preliminares em Coluna de Leito Fixo..... | 95 |
| 4.2.4 Obtenção das Curvas de Ruptura | 96 |
| 4.2.5 Otimização do Processo..... | 100 |
| 4.2.6 Análise Estatística..... | 101 |
| 4.3 TESTES PRELIMINARES FRENTE A EFLUENTES REAIS..... | 104 |
| CAPÍTULO V..... | 106 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 106 |
| CAPÍTULO VI..... | 108 |
| 6 PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 108 |
| CAPÍTULO VII..... | 109 |
| REFERÊNCIAS..... | 109 |

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, devido ao aumento da população mundial e, conseqüentemente, do consumo desenfreado dos recursos naturais acabou ocasionando os altos níveis de poluição. Por serem não biodegradáveis, os metais pesados se acumulam no ambiente, sendo os ecossistemas aquáticos os mais sensíveis à contaminação (SHINDE *et al.*, 2012). Dentre os efeitos causados pela poluição podem-se citar o declínio da qualidade do ar, a extinção de espécies animais e vegetais e, principalmente a contaminação das águas por metais pesados (SIBEL, 2012).

Nos tempos atuais, a preocupação com a conservação dos recursos naturais, e com a degradação da biosfera pelo homem está se tornando alvo de grande destaque e importância. A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas.

As atividades industriais e agrícolas têm introduzido metais pesados nas águas numa quantidade muito maior do que aquela que seria natural, causando grandes contaminações no meio ambiente.

Em geral, os íons metálicos de transição podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. A escolha do cobre como íon modelo se deve principalmente à sua toxicidade e aplicação industrial generalizada. A toxicidade de cobre pode causar prurido e dermatite, queratinização das mãos e as solas dos pés, a intoxicação aguda provoca problemas no sistema gastrointestinal e nervoso (IMAMOGLU e TEKIR, 2008).

O aumento na contaminação ambiental é uma condição que a sociedade deve enfrentar. A contaminação por metais pesados, do solo, da água e outros ambientes, tem estimulado os pesquisadores a desenvolver tecnologias efetivas e

de menor custo para remoção destes poluentes, até porque, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-la de forma eficiente.

Diante desse contexto, a bioadsorção vem se destacando como alternativa promissora para o tratamento de diversos efluentes industriais, pois é um processo efetivo de separação para uma ampla variedade de aplicações, e, até o momento, reconhecido como um método efetivo e economicamente viável para remoção de contaminantes em efluentes líquidos, tanto por sua baixa produção de resíduos como por utilizar materiais dispostos no meio ambiente.

O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado para a remoção de metais pesados de efluentes industriais. Assim, tecnologias de tratamento de efluentes a partir de resíduos agroindustriais vêm sendo testadas para auxiliar empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem agressão ao meio ambiente.

A literatura apresenta trabalhos com diversas biomassas como a casca de banana (NAMASIVAYAM; DINESH KUMAR *et al.*, 2001), a quitosana (SOUSA *et al.*, 2009), o bagaço de cana-de-açúcar (ALOMÁ; MARTÍN-LARA *et al.*, 2012), a serragem de madeira (LIMA; NASCIMENTO *et al.*, 2012), a fibra de coco (GHAE; SHARIATY-NIASSAR *et al.*, 2012) e a casca de laranja (; LIU; NGO *et al.*, 2012).

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 por SANTOS (2005), MORAIS (2005), FERREIRA (2007), CANUTO (2007), LIMA, (2010). Alguns bioadsorventes foram estudados, tais como sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para verificar o desempenho dessas biomassas no tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção do petróleo.

Devido à torta de mamona ser um importante co-produto da cadeia produtiva da mamona devido a alta aplicabilidade de seu óleo para fins industriais, torna-se necessário agregar-lhe maior valor com novos produtos tecnológicos. Neste aspecto, o uso de materiais bioadsorventes a partir da torta de mamona será um importante avanço tecnológico de novos produtos e processos de tratamento de metais pesados.

A quitosana, um polímero obtido de recursos naturais renováveis, tem ganhado grande destaque nas últimas décadas devido suas importantes propriedades. Por se comportar como um polycation, devido à protonação de grupos amino em sua cadeia, tem a capacidade de formar géis com alta capacidade de adsorção e biodegradabilidade. Em adição, é naturalmente biocompatível, apresenta uma baixa toxicidade para os tecidos vivos e apresenta atividades antibacteriana, antifúngica e antitumoral (CHIELLINI *et al.*, 2011). Neste aspecto, associar ou combinar quitosana a novos materiais torna-se interessante para a busca de resultados que sustentem uma melhoria na capacidade de adsorção.

Dentro desse contexto a pesquisa proposta possibilitará um estudo com mais detalhamento técnico da torta de mamona na forma de carvão ativado imobilizado em quitosana como bioadsorvente no processo de remoção de íons cobre em soluções aquosas e de suas características quanto à capacidade de adsorção.

Estabelecidas as melhores condições adsorptivas, ensaios em colunas de adsorção em leito fixo serão conduzidos a fim de obter curvas de ruptura, as quais serão de extrema importância na obtenção de parâmetros que permitirão o escalonamento dos dados obtidos em nível laboratorial para um sistema em planta piloto.

1.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo principal o estudo da utilização do carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana como biomassa adsorvente no processo de adsorção de íons cobre em coluna de leito fixo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a cinética de adsorção do Cu^{2+} em microesferas de quitosana e de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana.
- Determinação da capacidade de captura do íon metálico Cu^{2+} em solução aquosa do carvão TM 500-90 e do carvão ativado da torta de mamona imobilizada em quitosana, em diferentes concentrações de cobre e temperatura.
- Construção do sistema de adsorção em coluna de leito fixo.
- Obtenção das curvas de ruptura para o íon cobre por meio da adsorção em coluna de leito fixo para verificar os efeitos das variáveis de entrada concentração da solução aquosa sintética de Cu^{2+} e vazão de operação em relação à quantidade de Cu^{2+} adsorvido.
- Testes preliminares do bioadsorvente carvão TM 500-90 frente a efluentes reais contendo íons cobre.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLUIÇÃO

De acordo com a resolução CONAMA n. 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 ideia de progresso surgisse ligada à exploração de recursos naturais. 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 autorregulação 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 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 se destacam, Molibdênio, Cobre, Manganês, Zinco e Ferro.

- 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 microrganismos 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 organominerais 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 determinados metais pesados provenientes de atividades decorrentes de processos industriais. Segundo Volesky (2001) essas indústrias mostram-se clientes em potencial 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 -Setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.

| INDÚSTRIA | METAL |
|---|-------------------------------|
| 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 n.430 de 2011, 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 íons metálicos pesados em efluentes industriais segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

| METAL | VALOR MÁXIMO PERMISSÍVEL (ppm) |
|-----------------------|---|
| Cromo hexavalente(Cr) | 0,10 |
| Cádmio total (Cd) | 0,20 |
| Chumbo total (Pb) | 0,50 |
| Níquel total (Ni) | 2,00 |
| Cobre dissolvido (Cu) | 1,00 |
| Mercúrio total (Hg) | 0,01 |
| Zinco total (Zn) | 5,00 |

Fonte: CONAMA Resolução 430 (16 de maio de 2011).

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, 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 (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 +1 e +2, denominados cuproso e cúprico, respectivamente. O estado de oxidação +2 é mais comumente encontrado, e o único em solução. O íon

monovalente 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^{-1}), 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 $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. 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 $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (PAREY, 1999).

O cobre 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^{-1} , de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Durante o processo de destilação ou no período em que o alambique não está em uso, há formação de azinhavre (carbonato básico de cobre) nas paredes internas. Essa mistura solúvel [CuCO_3 , 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, frequentemente, 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^{-1} de nitrato de cobre têm efeito letal sobre trutas arco-íris. O sulfato de cobre provoca efeitos nocivos em cianobactérias a partir de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ (PAREY, 1999).

2.3 PROCESSO DE 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 adsorvato 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 adsorvato presentes na fase fluida 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 adsorvato 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 matériaprima 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 observaram que a adsorção de cobre é aumentada pela presença de ácido húmico, previamente adsorvido ao carvão. Lyubchiket *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.

2.3.1 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.

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). 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.

2.3.1.1 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 petróleos. Atualmente, são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêsego, 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 matériaprima 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).

2.3.2 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 matériaprima de baixo custo originada, sobretudo, de resíduos agrícolas e industriais.

Rocha *et al.* (2006) utilizaram como matériaprima 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 adsorptiva de $3,48 \text{ mg.g}^{-1}$ para o endocarpo da macadâmia carbonizado e de $1,23 \text{ mg.g}^{-1}$ 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 m².g⁻¹ e os ativados com cloreto de zinco têm área superficial de aproximadamente 700 – 900 m².g⁻¹. 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⁺, provoca uma diminuição da adsorção dos íons de Cd (II) em carvão ativado. Concentrações altas de Na⁺ 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 FeCl₃ a 280°C), cuja quantidade adsorvida foi de 71 mg.g⁻¹ para o azul de metileno e 16 mg.g⁻¹ para o corante têxtil vermelho reativo.

Fenget *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⁻¹, e depois lavada repetidas vezes com água destilada. Por fim, este material foi transformado ao ser aquecido a 700°C por 4 h. Este carvão obtido apresentou uma superfície específica de 311 m².g⁻¹, 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.

Bishnoi *et al.* (2004) ativaram as cascas de arroz, sendo que inicialmente lavaram com H₂O e em seguida mantiveram em agitação numa solução 1% de formaldeído durante 12h. Novamente lavaram com H₂O e aqueceram em um forno entre 120 e 140°C por 24h. Esse material foi então submetido a carbonização por 30 minutos a 300°C em mufla. O carvão obtido foi adicionado a uma solução de Cr (VI)

a 10 mg.L^{-1} , 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. Foi observado até 93% de adsorção desse íon.

Costa et al. (2013) utilizaram material particulado das sementes de moringa *oleifera* para adsorção de cobre e notaram alta porcentagem de remoção do metal, com redução de cobre de até 84% para concentração de 200 mg.L^{-1}

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 foi avaliada 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.

2.4 TIPOS DE ADSORÇÃO

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas são 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 calor de adsorção, o intervalo de temperatura da adsorção, a velocidade com que adsorve (embora não seja um método muito preciso) (CIOLA, 1981).

A adsorção física ou fisissorção ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente, devido à 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 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, 2002).

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 3 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física.

Tabela 3 - Comparação entre adsorção física e química.

| ADSORÇÃO FÍSICA | ADSORÇÃO QUÍMICA |
|---|--|
| Forças de Van der Waals | Ligações químicas |
| Calor de adsorção inferior a 20 kJ.mol^{-1} | Calor de adsorção superior a 20 kJ.mol^{-1} |
| A espécie adsorvida conserva sua natureza | A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente |
| A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente | A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente |
| Especificidade baixa | Especificidade elevada |
| Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato | A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas |
| Energia de ativação baixa | Energia de ativação pode ser elevada |
| Adsorção possível em multicamadas | Adsorção no máximo em monocamadas |

Fonte: SOARES (1996).

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

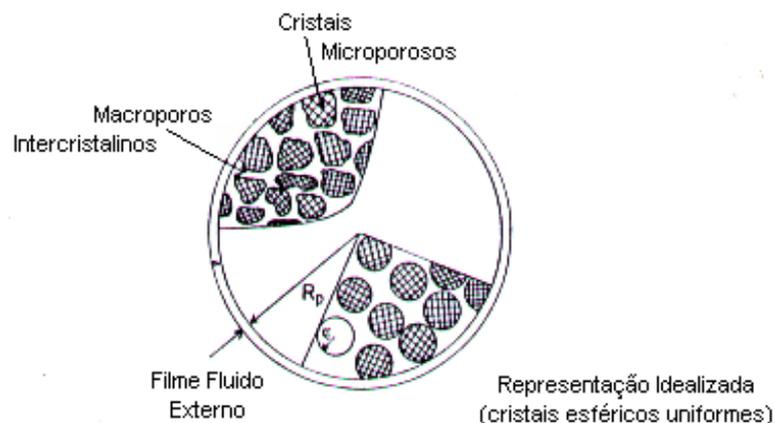
Os estudos de cinética são utilizados para o esclarecimento de um processo e servem como ferramenta na implementação de uma nova tecnologia, neste caso o processo de adsorção de metais.

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 Ruthven (1984) a cinética de adsorção consiste em acompanhar, com o tempo, a transferência de massa da fase fluida para o interior do sólido adsorvente. Na Figura 1 estão ilustrados os aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção, descritos a seguir.

- 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.
- 4) Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

Figura 1 - Diagrama esquemático de *pellet* adsorvente.



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, como de difusão em poros e de difusão heterogênea são aplicados para descrever o transporte de moléculas para o interior das partículas do adsorvente.

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 Equação 1 linearizada (HO e MCKAY, 1999; AKSU, 2001; MOHAN, *et al.*, 2006):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

Em que:

t : Tempo (min)

q_e : Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t : Quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1})

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

A formação de uma linha reta no gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t sugere a possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 1 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 pode ser expressa pela Equação 2, linearizada (HO e MCKAY, 1999):

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

Em que:

t : Tempo (min)

q_e : Quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_t : Quantidade adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

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

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda-ordem, o gráfico de t/q_t em função de t , na Equação 3, 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 EQUILÍBRIO EM ADSORÇÃO

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. As isotermas de adsorção em fase líquida são apresentadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. A obtenção das isotermas é sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (FERNANDES, 2005).

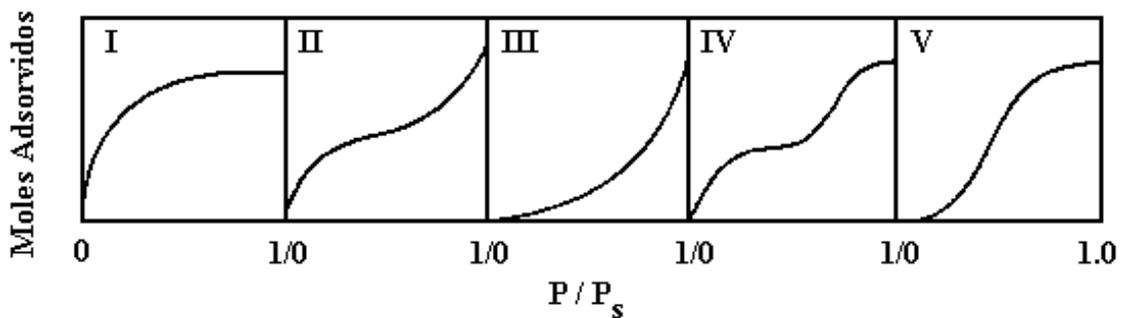
Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI *et al.*, 2004).

2.6.1 Isotermas de Adsorção

Os estudos de equilíbrio fornecem informação sobre a capacidade de remoção de metais pesados. As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelos íons (VOLESKY, 2004). O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do adsorvente.

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo Brunauer *et al.* (1940), frequentemente chamada de classificação de BET, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Classificação das isotermas de BET.



Fonte: RUTHVEN (1984).

- Isotermas do tipo I: São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (exemplo, carvões ativos). A quantidade adsorvida tende a um limite.
- Isotermas dos tipos II e III: A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.
- Isotermas dos tipos IV e V: São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

O tratamento dos dados de equilíbrio na adsorção, geralmente, começa com a seleção de um modelo adequado de isoterma e evolui para a determinação dos parâmetros ou constantes do modelo escolhido. Uma exata descrição matemática da capacidade de adsorção no equilíbrio, mesmo que empírica, é indispensável, pois possibilita a predição de um modelo para um sistema de adsorção e comparação quantitativa do comportamento de adsorção para diferentes adsorventes ou para diversas condições de operação em um mesmo sistema (RODRIGUES, 2002).

Existem dois modelos matemáticos que são representativos das isotermas de bioadsorção, são as isotermas de Langmuir e as isotermas de Freundlich.

2.6.1.1 Isotermas de Langmuir

Apresenta forma convexa e é considerada fortemente favorável (PERRY e CHILTON, 1980).

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química (DORNELLAS DE BARROS, 2000). Considera-se implicitamente que:

- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada.
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A expressão da isoterma de Langmuir para sistema multicomponente é representada pela Equação 3:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

Em que:

q_e : Quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg.g^{-1})

$q_{m\acute{a}x}$: Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1})

b : Parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg.g^{-1})

C_e : Concentração do íon na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1})

2.6.1.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada

no processo de adsorção. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Este modelo é representado pela Equação 4:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

q_e : Quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg.g^{-1})

k_F : Constante de Freundlich (L.mg^{-1})

n : Constante empírica

C_e : Concentração do íon na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1})

De acordo com Moreno (2006), a constante de Freundlich (k_F) indica a capacidade de adsorção do adsorvente e a constante empírica n , afinidade do adsorvente pelo adsorvato (quanto maior o valor de n , mais afinidade o adsorvato terá pelo adsorvente).

2.7 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é o mais empregado entre os sistemas contínuos, pois apresentam como vantagens o pequeno espaço, a simples operação, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua e variações na concentração de metais na alimentação (VALDMAN *et al.*, 2001). Essa operação é mais econômica, e trata-se basicamente de passar a solução em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes.

A adsorção é um processo transiente, em que a zona de transferência de massa (ZTM) é formada no instante em que a concentração do adsorvato no fluido e no adsorvente entra em equilíbrio. No processo de adsorção em coluna de leito fixo, o fluido contendo o adsorvato passa através do leito empacotado a uma vazão constante e a concentração do adsorvato no adsorvente muda ao longo do tempo e com a altura do leito adsorvente (GEANKOPLIS, 2003).

Nas colunas de adsorção em leito fixo, o desempenho dos adsorventes é realizado por meio da análise das curvas de concentração de efluente versus tempo

(curvas de ruptura), as quais são dependentes da vazão, do equilíbrio de adsorção e dos efeitos de transferência de massa no leito (GEANKOPLIS,1993).

2.7.1 Dinâmica da Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Na Figura 3 está ilustrado o esquema da dinâmica da adsorção em coluna de leito fixo, considerando uma solução líquida ou gasosa de concentração conhecida C_0 , que atravessa continuamente um leito poroso adsorvente inicialmente isento de adsorbato. Ao penetrar no leito, o soluto é rapidamente adsorvido, de modo que, a concentração de soluto na saída do leito será zero ($C=0$).

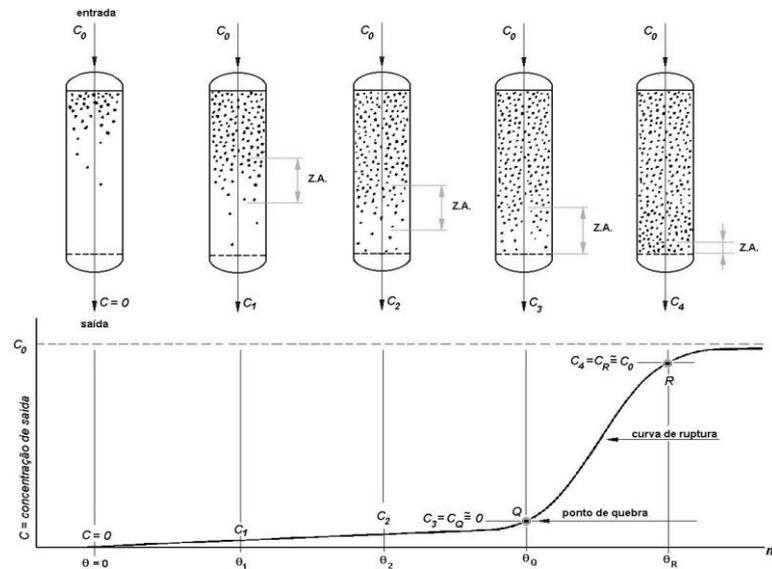
A partir de um instante θ_1 em que a parte superior do leito já está saturada e já não há mais adsorvente puro no leito, a concentração do soluto na saída, apesar de muito menor do que a da entrada, já não é mais zero ($C_1 \neq 0$).

À medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade inferior à velocidade superficial da solução que atravessa o leito.

Em um dado instante θ_2 , mais da metade do leito já está saturado, mas a concentração de soluto na saída (C_2) ainda é bastante pequena. Em um instante θ_Q , a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração de saída (C_Q) já é apreciável. A partir daí, a concentração de soluto na saída aumenta rapidamente até que, num instante θ_R , a solução sai com uma concentração praticamente igual a da entrada ($C_R \approx C_0$).

Se a solução continuar passando pelo leito após o instante θ_R , haverá muito pouca adsorção adicional, visto que o leito já está praticamente em equilíbrio com a solução alimentada. A parte da curva de adsorção entre θ_Q e θ_R constitui a curva de ruptura (LIMA, 2010).

Figura 3 - Dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo (curva de ruptura).



Fonte: GOMIDE (1988).

O cálculo da capacidade de adsorção em colunas de leito fixo pode ser obtido fazendo-se um balanço de massa na coluna, e monitorando a concentração na saída da coluna em função do tempo. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna é igual à concentração de alimentação. Logo, a capacidade de adsorção da coluna pode ser representada pela Equação 5:

$$q = \frac{C_0 Q}{m_S} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \epsilon C_0}{m_S} \quad (5)$$

Em que:

q : Capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1})

C : Concentração do adsorvato na fase fluida na saída da coluna (mg.L^{-1})

C_0 : Concentração de alimentação na fase fluida (mg.L^{-1})

m_S : Massa seca de adsorvente (g)

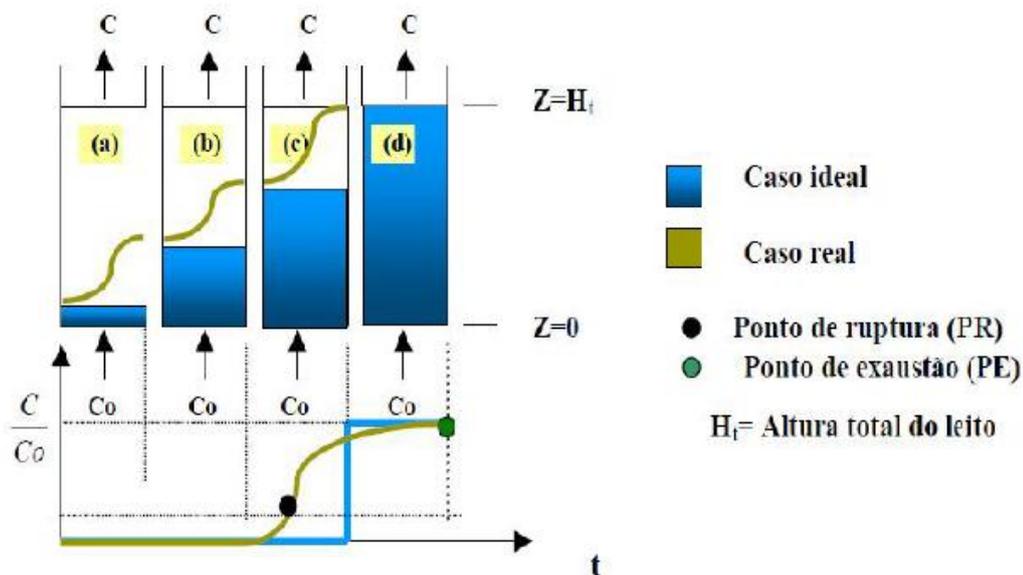
Q : Vazão volumétrica da fase fluida (L.min^{-1})

V_L : Volume do leito (L)

2.8 CURVA DE RUPTURA

Em nível operacional, uma coluna de adsorção em leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver um determinado componente de interesse. Este tempo de trabalho pode ser melhor definido monitorando a concentração da saída. Portanto, essa variação existente da concentração de saída de um leito fixo com a concentração de entrada é chamada de curva de ruptura ou *breakthrough* (GOMES, 2010) como se encontra representado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de adsorção em leito fixo.



Fonte: BARROS *et al.* (2001).

A região curvilínea das seções (a, b, c e d) apresentadas na Figura 5 é definida como a região de zona de transferência de massa (ZTM), onde ocorre a adsorção. A curva de ruptura é representada graficamente por C/C_0 versus t em que C/C_0 , corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna. Com o decorrer do processo a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito fazendo com que esta região diminua com o tempo. Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se

que o sistema iniciou a ruptura, denominado de ponto de ruptura (PR) ou *breakthrough*. O ponto de exaustão (PE) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente, em torno de 95%, mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINUBING, 2006).

São vários os fatores que interferem na zona de transferência de massa, tais como: temperatura, vazão, relação de equilíbrio e parâmetros de construção da coluna.

2.9 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) a 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 Cr^{3+} , Cr^{6+} e 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 $17,68 \text{ mg.g}^{-1}$.

Alves (2007) utilizou carvão ativado para remoção de íon cobre e chumbo, o qual observou que os dois metais apresentaram capacidades de adsorção no equilíbrio, em torno de $1,2 \text{ mg.g}^{-1}$, para uma concentração inicial de 25 ppm.

Tarley *et al.* (2004) utilizando casca de arroz na remoção de cádmio e chumbo obtiveram capacidade adsorptiva de $4,23 \text{ mg.g}^{-1}$ para íons Pb^{2+} e de $1,42 \text{ mg.g}^{-1}$ para 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 $0,34 \text{ mg.g}^{-1}$ para íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

2.6 BIOADSORVENTE

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) estudaram a efetividade global de um bioadsorvente em remover metais dependendo 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 da solução como, temperatura, pH, teor de solvente.

Na literatura é possível constatar diversos trabalhos com a utilização de vários tipos de biomassas residuais, na recuperação de efluentes industriais devido à abundância e o baixo custo destes produtos (Tabela 4).

Tabela 4 - Uso de biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.

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

É possível observar nesta revisão, que 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.

2.6.1 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 para-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 possui maior quantidade de 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 têm 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 um 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 5, 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 5 - Composição química da torta de mamona (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 |

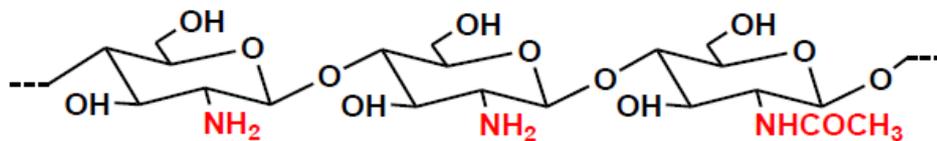
*Análises realizadas no Laboratório de Química da Embrapa Algodão, Campina Grande, PB (2013).

Devido à possibilidade de aumento na produção nacional de biodiesel, observa-se o interesse da 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.

2.6.2 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo biodegradável, hidrofílico, atóxico e biocompatível, obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, um dos polímeros naturais mais abundantes na Terra (WAN NGAH *et al.*, 2011). É um copolímero constituído de unidades β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e β -(1,4)-2-acetamido-2 desoxi-D-glicopirranose, ilustrada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura da quitosana.



Fonte: JUNIOR (2003).

A quitosana possui três tipos de grupos funcionais reativos: um grupo amino, um grupo hidroxila primário e um grupo hidroxila secundário, localizados nas posições C-2, C-6 e C-3, respectivamente, na cadeia polimérica (PARIZE, 2005).

Quitosana é geralmente obtida a partir de resíduos da indústria de processamento de pescado, principalmente do exoesqueleto de caranguejos e camarões. Ela tem como propriedades principais a não toxicidade, boa capacidade de formação de filmes e fibras, adsorção de íons metálicos. Além disso, tem a vantagem de ser um material natural, biodegradável e não poluente.

Devido às suas promissoras propriedades, além da sua abundância e baixo custo, a quitosana tem ganhado cada vez mais destaque nas últimas décadas e está sendo amplamente utilizada em diversas áreas, tais como, no tratamento de água e efluentes industriais, farmacêutica, biomédica e alimentícia (MUZZARELLI *et al.*,

2005). Nos últimos anos, a quitosana, tem sido descrito como um biopolímero para remoção de metais pesados a partir de efluentes industriais, este potencial pode ser atribuído à elevada hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupo hidroxila nas unidades glicosídicas, presença de grandes grupos funcionais, elevada reatividade química destes grupos e facilidade de ser modificada quimicamente, introduzindo novos grupos funcionais na sua cadeia polimérica (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2009).

A utilização de quitosana na forma de pó ou de flocos em processos de adsorção é muito frequente. Porém, nestas formas a quitosana apresenta desvantagens como solubilidade em meio ácido que inviabiliza o processo de reciclagem, e baixa área superficial interna que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) não expostos diminuindo assim a capacidade máxima e a velocidade do processo de adsorção. Esses problemas são minimizados realizando modificações químicas na estrutura do biopolímero, com substâncias que possam incrementar o desempenho da quitosana como material adsorvente (FU *et al.*, 2004; RINAULDO, 2006).

Um das vantagens da quitosana é que ela pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos, para preparar derivados de quitosana (obtido pela inserção de novos grupos funcionais) ou pelo condicionamento do polímero (pela preparação de membranas, esferas, fibras, fibras ocas). Estes processos podem ser usados para controlar a reatividade do polímero (melhorar a afinidade do sorvente com o metal, mudar as séries de seletividades para sorção, mudar a faixa de pH ótimo para sorção) ou melhorar a cinética de sorção (controlando propriedades de difusão).

Deste modo, associar ou combinar quitosana a novos materiais torna-se importante para a busca de resultados que sustentem uma melhoria na capacidade de adsorção.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram detalhados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada para avaliar a eficiência do adsorvente em estudo na remoção de metais em solução aquosa, mediante adsorção em coluna de leito fixo.

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, situada na cidade de Campina Grande - PB.

3.1 ORIGEM DA BIOMASSA

A matéria prima utilizada foi mamona (*Ricinus communis L.*) (Figura 6), fruto da mamoneira, também conhecida como rícino.

Figura 6 - Detalhe de uma mamona.



Fonte: <http://pt.wikipedia.org>.

As sementes utilizadas neste trabalho são da cultivar BRS 188 Paraguaçu (Figura 7), fornecidas pelo Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (CNPA – Embrapa Algodão), as quais foram destinadas à obtenção da torta de mamona.

Figura 7 - Semente de mamona BRS 188 Paraguaçu.



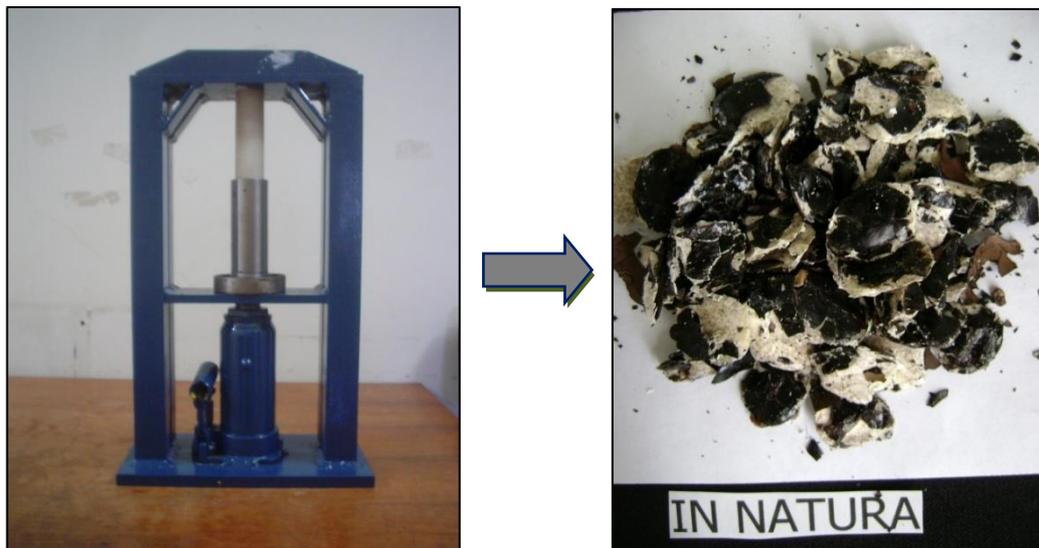
Fonte: Própria (2014).

3.2 OBTENÇÃO DA TORTA DE MAMONA

Para a obtenção da torta de mamona foi utilizada uma mini-prensa desenvolvida em laboratório pela Embrapa Algodão (Figura 8a).

O processo de funcionamento da miniprensa ocorre mediante compressão da amostra, a qual extrai o óleo da semente e gera como co-produto a torta (Figura 8b).

Figura 8 – (a) Protótipo da mini-prensa laboratorial; (b) Torta de mamona BRS 188 Paraguaçu.



Fonte: Própria (2014).

3.3 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A torta de mamona obtida foi submetida à trituração em moinho analítico de bancada e em seguida passadas por peneira de 0,5 mm de granulometria, sendo utilizada toda a faixa granulométrica obtida após a trituração. Na Figura 9 está ilustrada a torta de mamona na forma particulada.

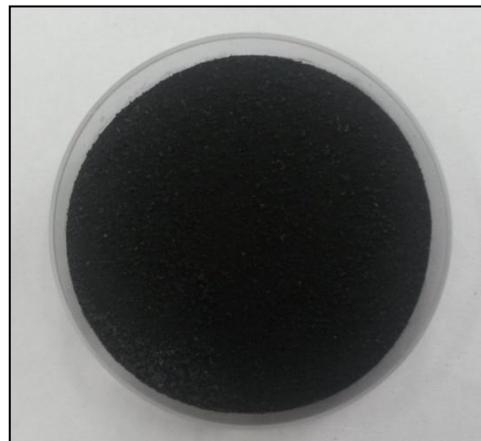
Figura 9 - Torta de mamona na forma particulada.



Fonte: Própria (2014).

Para carbonização da torta de mamona foram utilizadas cápsulas de porcelana, introduzidas em um forno mufla aquecido a 500°C, em um intervalo de tempo de 90 minutos.

Figura 10 - Tratamento TM-500-90.



Fonte: Própria (2014).

Os processos utilizados para obtenção do carvão ativado foram otimizados por SAMPAIO (2009).

3.4 PRODUÇÃO DAS ESFERAS DE CARVÃO ATIVADO DA TORTA DE MAMONA IMOBILIZADO EM QUITOSANA

As esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana foram preparadas a partir da dissolução de 2,5 g de quitosana em 60 mL de ácido acético 1,0%, mantendo-se sob agitação até a completa homogeneização da solução, resultando em uma solução viscosa. Foram adicionados 2,5 g do carvão em 12,5 mL de água destilada, contidos em um béquer. Em seguida a solução viscosa de quitosana e a solução de carvão foram misturados e mantidos sob agitação constante utilizando um agitador rotativo (Figura 11) da marca MARCONI, por cerca de 30 minutos, até a formação de um gel.

Figura 11 - Agitador rotativo MARCONI.



Fonte: Própria (2014).

O gel de carvão com quitosana foi gotejado com auxílio de uma seringa, em um banho de precipitação, contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH) à 8,0% obtendo-se assim as esferas (Figura 12). Logo após a formação das esferas, as mesmas foram deixadas em repouso por 24 horas, à temperatura de 4°C em solução de hidróxido de sódio à 8%. As esferas foram retiradas da solução alcalina e lavadas com água destilada repetidamente para ajuste do pH à 7.

Figura 12 – Esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizada em quitosana.



Fonte: Própria (2014).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOADSORVENTE

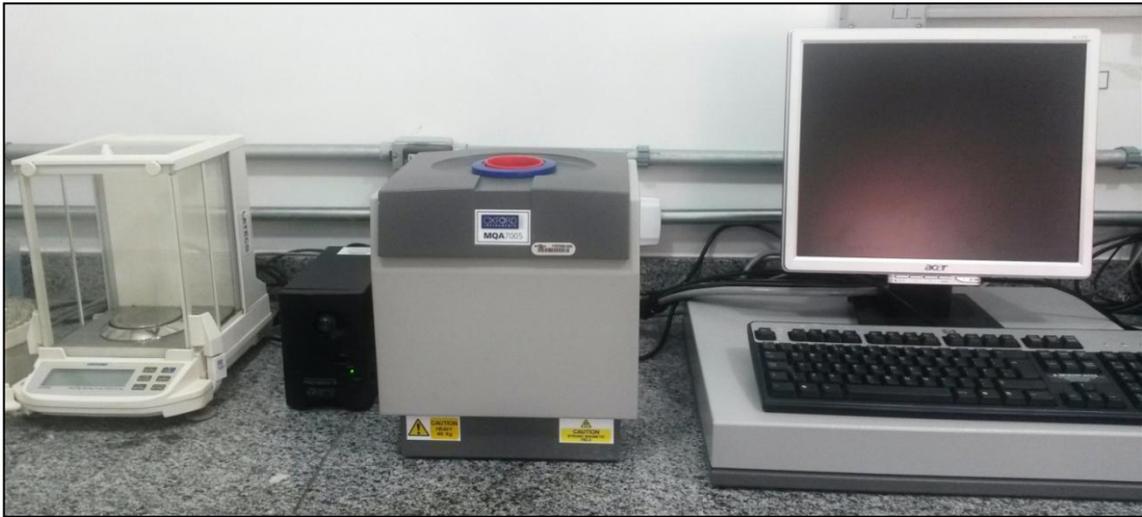
3.5.1 Teor de Óleo da torta de mamona

A medição do teor de óleo da torta de mamona foi realizada utilizando o método de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), método esse que se baseia na propriedade dos 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 13) no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão, em quatro repetições autênticas. A temperatura e umidade relativa do ambiente foram controladas em 20°C e 60%, respectivamente. 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° (π) a 20,2 μ 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 deslipídada e óleo de mamona, como os pontos zero e 100%, respectivamente. Uma vez realizada a calibração, procedeu-se à estimativa 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.

Figura13 - Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear modelo MQA Oxford 7005.



Fonte: Própria (2014).

3.5.2 Teor de Proteína Total (PBT)

O teor de proteína foi determinado pelo método termogravimétrico, em que a porcentagem de nitrogênio obtida deve ser multiplicada, conforme definido na Equação 6, por um fator de correção para biomassa vegetal, sendo assim obtido o resultado em % (m/ m).

$$P_r = N \times 6,25 \quad (6)$$

Em que:

P_r : Teor de proteína total (%)

N : Teor de nitrogênio (%)

3.5.3 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a metodologia oficial da AOAC (1997). Foram utilizados 4 (quatro) cadinhos acrescidos de 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, em seguida 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 7 define o cálculo do teor de cinzas:

$$C_Z = \frac{P(cad+cz)-P(cad)}{PA} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

C_Z : Teor de cinzas

$P(cad + cz)$: Massa de cadinho com cinza (g)

$P(cad)$: Massa de cadinho (g)

PA : Massa amostra (g)

3.5.4 Teor de Umidade

A análise do teor de umidade foi determinada por meio da perda de massa, em que foram utilizados 4 (quatro) pesa filtros, previamente secos e com medição da massa. Foram adicionados 2,0 gramas do material e levado à estufa por 24 horas na temperatura de 105°C. Posteriormente foram retirados da estufa e resfriados no dessecador e em seguida medido a perda de massa por diferença das pesagens em balança digital analítica com precisão de quatro casas decimais. A Equação 8 define o cálculo do teor de umidade:

$$U_{BS} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad (8)$$

Em que:

U_{BS} : Umidade em massa seca

m_i : Massa inicial (g)

m_f : Massa final da amostra (g)

3.5.5 Teor de Ricina

A purificação da ricina foi realizada por meio de Cromatografia de Exclusão Molecular (Figura 14), cuja fase móvel é o ácido trifluoroacético 0,1% (TFA) e a fase estacionária o Sephadex® G-50.

Figura 14 - Cromatógrafo de Exclusão Molecular BIO-RAD.



Fonte: Própria (2014).

As frações correspondentes as proteínas com mais de 30 KDa, entre elas a ricina, foram coletadas sempre no primeiro pico e armazenadas para posterior quantificação pelo método de Bradford.

Na construção da curva analítica para dosagem da ricina usou-se como proteína padrão a albumina bovina. As leituras foram realizadas em triplicatas no comprimento de onda de 595 nm.

3.5.6 Determinação da Área Superficial

Os bioadsorventes em estudo foram analisados por adsorção de N₂ (nitrogênio) a 77K em um instrumento automático de fisissorção, da Micrometrics Instrument Corporation, modelo ASAP 2420 do Laboratório de Microscopia e Microanálise do CETENE, em Recife – PE. Este equipamento opera com um programa que calcula, entre outros, a área superficial do material, volume de poros, e tamanho médio dos poros. Os valores de área superficial foram calculados

conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938).

3.5.7 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 do bioadsorvente.

Os espectros na região do infravermelho compreendida entre 4000 – 400 cm^{-1} foram realizados no Espectrômetro Varian Agilet, Modelo 640, no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ), Embrapa Algodão.

3.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações sobre a morfologia de uma amostra sólida. Sua grande vantagem é a alta resolução que podem alcançar valores da ordem de 2 a 5 nanômetros. Foram analisados o carvão TM 500-90 e as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizada em quitosana, antes e após a adsorção. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro e analisadas empregando um Microscópio Eletrônico de Varredura, no Laboratório de Caracterização de Materiais, UFCG.

3.5.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas foram caracterizadas por TGA e DSC. Os equipamentos utilizados para as análises foram o TGA-STA 6000 da marca PERKIN ELMER do modelo STA6000 e, o equipamento DSC da marca TA INSTRUMENT e o modelo Q20. Para o DSC as amostras foram aquecidas de 25 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sobre atmosfera de N_2 a uma vazão de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante a análise. As análises foram realizadas na Embrapa Agroindustrial Tropical-CNPAT, Fortaleza-CE.

3.5.10 Análise Elementar de C-N-H-S

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H, N, S. O princípio da técnica é a combustão da amostra, que é totalmente queimada e seus produtos são analisados. A partir daí, por diferença é calculada a massa adsorvida e então convertida em porcentagem.

A análise elementar de C-N-H-S foi realizada conforme manual de operação do equipamento. Equipamento Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 do Instituto de Química da USP – São Carlos – SP.

3.5.11 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras foi feita por meio da 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. Utilizou-se um conjunto de peneiras acopladas a uma mesa vibratória com velocidade de 100 rpm.

O diâmetro médio da distribuição foi calculado utilizando a Equação de Sauter, definida pela Equação 9.

$$\bar{d}_S = \left(\sum \frac{X_i}{dp_i} \right)^{-1} \quad (9)$$

Em que:

\bar{d}_S : Diâmetro médio da distribuição

dp_i : Diâmetro médio entre as peneiras

X_i : Fração mássica em cada peneira

3.5.12 Densidade Aparente

A densidade aparente foi determinada a partir de uma massa conhecida de esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana. Essa

massa foi transferida para uma proveta e logo após foi realizada a leitura do volume ocupado das esferas, na proveta. O cálculo da densidade aparente foi feito utilizando a Equação 10.

$$\rho_{AP} = \frac{m_{\text{bioadsorvente}}}{V_{\text{total}}} \quad (10)$$

Em que:

ρ_{AP} : Densidade aparente (g.cm^{-3})

$m_{\text{bioadsorvente}}$: Massa das esferas de carvão com quitosana (g)

V_{total} : Volume ocupado pelas esferas (cm^3)

3.5.13 Densidade Real

Para determinação da densidade real um volume conhecido de óleo vegetal foi transferido para uma proveta de 50,0 mL e em seguida uma massa conhecida do carvão ativado da torta de mamona com quitosana foi adicionado à mesma. Com base no volume deslocado de óleo foi calculada a densidade real das esferas utilizando a Equação 11.

$$\rho_{\text{real}} = \frac{m_{\text{bioadsorvente}}}{V_{\text{deslocado}}} \quad (11)$$

3.5.14 Porosidade

A porosidade do leito representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o bioadsorvente.

A porosidade do leito fixo do carvão com quitosana foi determinada por meio da Equação 12, a partir dos dados da densidade real e aparente.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{AP}}{\rho_{\text{real}}} \quad (12)$$

Em que:

ε : Porosidade do leito fixo (adimensional)

ρ_{AP} : Densidade aparente (g.cm^{-3})

ρ_{real} : Densidade real (g.cm^{-3})

3.6 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para a realização dos experimentos de adsorção foi preparada uma solução concentrada de íon metálico Cu^{2+} , a partir do sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) da marca Merck. A partir desta, foram preparadas as soluções, de concentrações pré-determinadas, mediante diluição.

3.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.7.1 Cinética de Adsorção

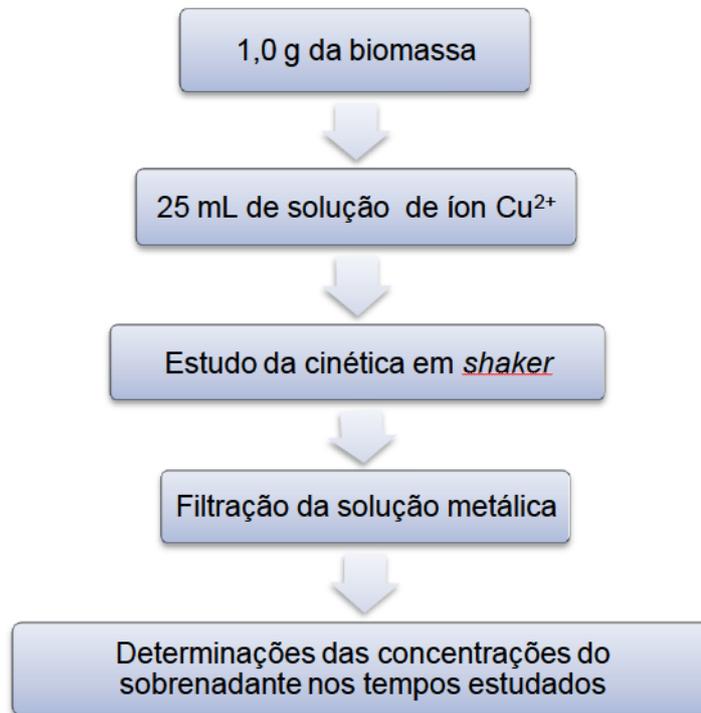
A cinética de adsorção foi realizada com o carvão TM 500-90, as esferas de quitosana e as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado com quitosana.

O tempo necessário para o sistema adsorvato/adsorvente atingir o equilíbrio foi determinado colocando-se em frasco erlenmeyer, 25 mL de solução sintética de cobre ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e 50 mg.L^{-1}) em contato com 1g do material bioadsorvente reticulado em pH 5,0. O erlenmeyer permaneceu sob agitação de 175 rpm, a 25°C até atingir o equilíbrio de adsorção.

Os ensaios foram realizados em duplicata. Para cada tempo de contato pré-determinado foi retirado um erlenmeyer, a solução do íon cobre filtrada e a concentração do sobrenadante foi determinada por Espectrofotometria.

Na Figura 15 está ilustrado o fluxograma experimental da cinética de adsorção.

Figura 15 - Fluxograma experimental da cinética de adsorção.



Fonte: Própria (2014).

A quantidade de metal adsorvida em cada intervalo de tempo foi calculada utilizando a Equação 13:

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

Em que:

C_i : Concentração inicial do Cu^{2+} (mg.L^{-1})

C_t : Concentração do íon Cu^{2+} no tempo t (mg.L^{-1})

m : Massa do bioadsorvente (g)

V : Volume da solução do íon metálico (mL)

3.7.2 Isotermas de Adsorção

Nos experimentos de equilíbrio os ensaios foram realizados seguindo o mesmo procedimento dos experimentos cinéticos, sendo o volume de solução de Cu^{2+} igual a 25 mL, faixa de concentração variando de 10 a 1200 mg.L^{-1} , temperatura de 25°C e no tempo de equilíbrio determinado nos estudos da cinética.

3.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para os experimentos em coluna de leito fixo do bioadsorvente carvão ativado da torta de mamona imobilizado com quitosana foram realizados experimentos para verificar os efeitos das condições operacionais sobre a dinâmica da coluna de adsorção, seguindo um planejamento experimental fatorial cujas variáveis de entrada estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 -Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^3 para o íon cobre.

| VARIÁVEIS | NÍVEL (-1) | PONTO CENTRAL (0) | NÍVEL (+1) |
|---|------------|-------------------|------------|
| Altura do leito (cm) | 6 | 9 | 12 |
| Vazão de alimentação(mL.min ⁻¹) | 2,5 | 3,5 | 4,5 |
| Concentração Inicial (mg.L ⁻¹) | 4 | 10 | 16 |

O planejamento fatorial realizado neste trabalho foi do tipo $2^3 + 3$ pontos centrais, totalizando onze experimentos conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7 - Matriz do planejamento experimental.

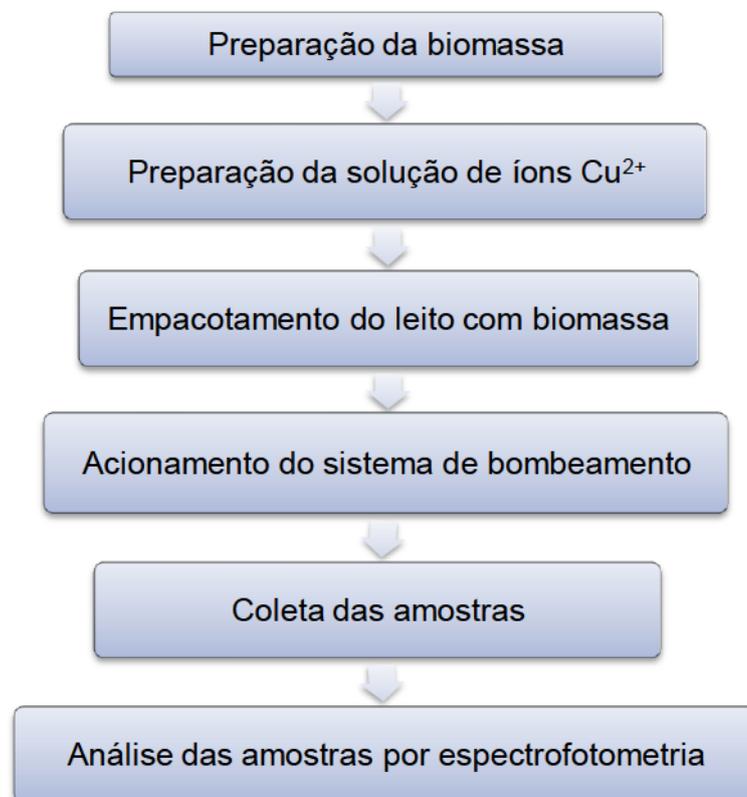
| EXPERIMENTO | ALTURA DO LEITO | VAZÃO | C _i |
|-------------|-----------------|----------|----------------|
| 1 | -1 (6) | -1 (2,5) | -1 (4) |
| 2 | +1 (12) | -1 (2,5) | -1 (4) |
| 3 | -1 (6) | +1 (4,5) | -1 (4) |
| 4 | +1 (12) | +1 (4,5) | -1 (4) |
| 5 | -1 (6) | -1 (2,5) | +1 (16) |
| 6 | +1 (12) | -1 (2,5) | +1 (16) |
| 7 | -1 (6) | +1 (4,5) | +1 (16) |
| 8 | +1 (12) | +1 (4,5) | +1 (16) |
| 9 | 0 (9) | 0 (3,5) | 0 (10) |
| 10 | 0 (9) | 0 (3,5) | 0 (10) |
| 11 | 0 (9) | 0 (3,5) | 0 (10) |

3.9 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Para os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo, em sistema contínuo, foram avaliados os efeitos da altura do leito de biomassa, vazão de alimentação do adsorbato e concentração inicial do efluente.

A metodologia do estudo experimental que antecede e constitui o processo de adsorção em coluna de leito fixo, encontra-se ilustrada na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma experimental das etapas que antecedem e constituem a adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Própria (2014).

O módulo experimental (Figura 17) utilizado para adsorção em leito fixo era constituído por um recipiente de capacidade de 1,0L para armazenamento da solução de íons Cu²⁺, de três colunas de plástico de 9 mm de diâmetro interno com 6,0; 9,0 e 12,0 cm de altura.

As colunas foram preenchidas com o bioadsorvente em estudo. A solução era bombeada do recipiente, em sistema de fluxo descendente utilizando um sistema de Cromatografia (BIO RAD). As amostras eram aspiradas e em seguida injetadas no

sistema por meio de uma válvula. A coleta das amostras eluídas foi realizada de maneira automática em intervalos pré-programados.

Figura 17 - Sistema experimental para adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Própria (2014).

As preparações da biomassa e da solução de íons Cu^{2+} estão descritas nos itens anteriores.

3.10 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE

A concentração dos íons Cu^{2+} presente nas amostras antes e após a adsorção foi quantificada pela técnica de Espectrofotometria UV-VIS utilizando um espectrofotômetro, modelo BIOMATE 3, marca analítica. As medidas foram feitas em 500 nm de absorvância usando o 4-(2'-Piridilazo) resorcinol a 0,01% (m/ v) como reagente cromogênico em meio amoniacal a 25% (v/ v) e as concentrações obtidas por meio de curva padrão.

3.11 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DE Cu^{2+}

A capacidade de remoção do íon Cu^{2+} na coluna pelas esferas de carvão com quitosana é calculada pela Equação 14.

$$q_0 = C_0 \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \left(\frac{QA_{SC}}{ZA_{st}\varepsilon} - 1 \right) \quad (14)$$

Em que:

q_0 : Quantidade adsorvida de íon metálico(mg.L⁻¹)

C_0 : Concentração x da solução aquosa sintética na entrada do leito (mg.L⁻¹)

Q : Vazão volumétrica (cm³.min⁻¹)

ε : Porosidade do leito (adimensional)

A_{SC} : Integral sobre a curva de ruptura (min)

A_{st} : Área da seção transversal da coluna (cm²)

Z : Altura do leito (cm)

A quantidade adsorvida de íon Cd²⁺ pelo bioadsorvente foi obtida em mg.L⁻¹, sendo dessa forma necessário dividir o resultado obtido (q_0), pela densidade deste bioadsorvente (g.L⁻¹), para expressar esta quantidade adsorvida em mg.g⁻¹.

A percentagem de remoção do íon será obtida pela Equação 15.

$$\%Rem = \frac{mq_0}{C_0Qt} \quad (15)$$

Em que:

m : Massa do bioadsorvente (g)

t : Tempo de operação (min)

3.12 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

Para verificar a influência das variáveis de entrada estudadas no sistema foi utilizado o programa computacional Statistica® versão 7.0, para ajustar os dados experimentais por regressão linear. Possibilitando assim a otimização do processo.

3.13 TESTES PRELIMINARES FRENTE A EFLUENTES REAIS CONTENDO Cu^{2+}

Foi analisado um total de 14 amostras de origens distintas de aguardente obtidas aleatoriamente no comércio da cidade de Campina Grande. A adsorção foi realizada em mesa agitadora a temperatura ambiente utilizando 1,0 g do carvão ativo da torta de mamona, no tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos. Em seguida, as soluções foram filtradas e a concentração do cobre determinada em 510 nm usando PAR (4-(2'-Piridilazo) resorcinol) como reagente cromogênico.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção de íons cobre em solução sintética e em efluente real utilizando um adsorvente alternativo obtido a partir da torta de mamona. Foram feitas a caracterização da torta de mamona, do carvão TM 500-90 e das esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado com quitosana e, para remoção do metal foram feitos os estudos da cinética e das isotermas de adsorção do íon cobre pelos adsorventes e também os resultados correspondentes à dinâmica de adsorção. Dessa forma, puderam-se determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção do íon cobre.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BIOADSORVENTE

4.1.1 Teor de Óleo, Proteína Total, Cinzas e Umidade

Os resultados da análise de composição da torta de mamona, teor de óleo, proteína total, cinzas e umidade estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de percentagem da composição da torta de mamona.

| Amostra | Óleo (%) | Proteína (%) | Cinzas (%) | Umidade (%) |
|-----------------|----------|--------------|------------|-------------|
| Torta de Mamona | 14,05 | 40,03 | 10,20 | 6,01 |

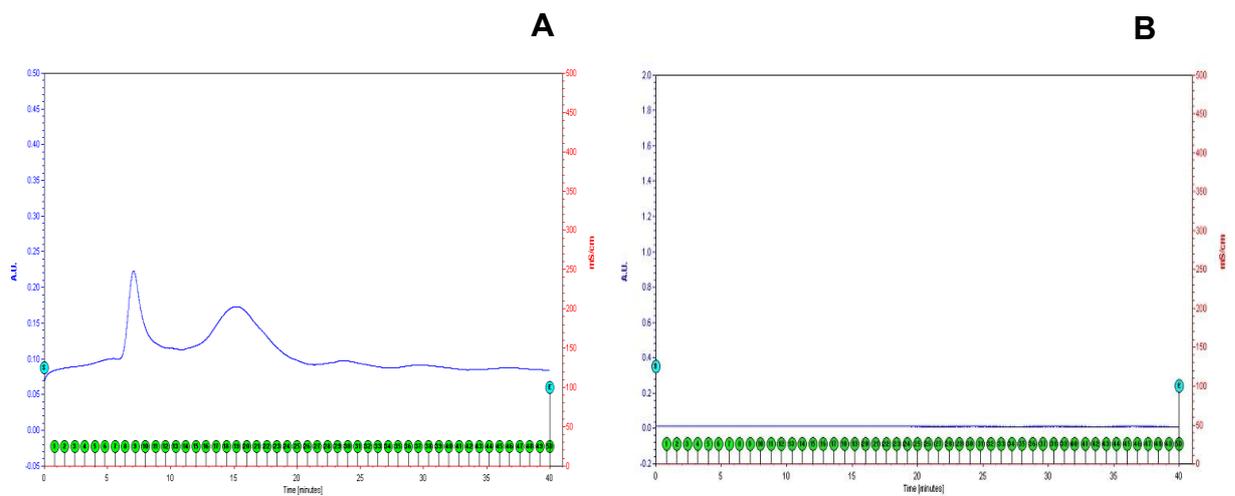
O teor de matéria seca para a torta de mamona foi de 93,99 %, o qual foi obtido por diferença do teor de umidade da amostra de torta *in natura*.

Lacerda (2013) ao analisar a composição bromatológica da torta de mamona encontrou os teores de 49,26% para proteína, 92,85% para a matéria seca e 7,22% para as cinzas. Xavier et. al. (2011) ao trabalhar com a torta de mamona como adubo orgânico encontraram em sua composição 13,1% de óleo na torta.

4.1.2 Teor de Ricina

Na Figura 18, observa-se os perfis cromatográficos para a torta de mamona e o carvão TM 500-90.

Figura 18. Perfis Cromatográficos; (A) torta de mamona in natura (B) carvão TM 500-90



Na Figura 18 (A) o primeiro pico da esquerda para direita que aparece entre os minutos 8 e 14 evidencia a separação da ricina para a amostra. Na Figura (B) pode-se observar que não houve presença de pico entre esses minutos, logo não há presença de ricina no bioadsorvente TM 500-90. Portanto, comprova-se que a altas temperaturas a ricina foi desnaturada.

4.1.3 Área Superficial (BET)

Os resultados da área superficial para o carvão TM 500-90 são observados na Tabela 9.

Tabela 9. Área superficial das amostras pelo método BET

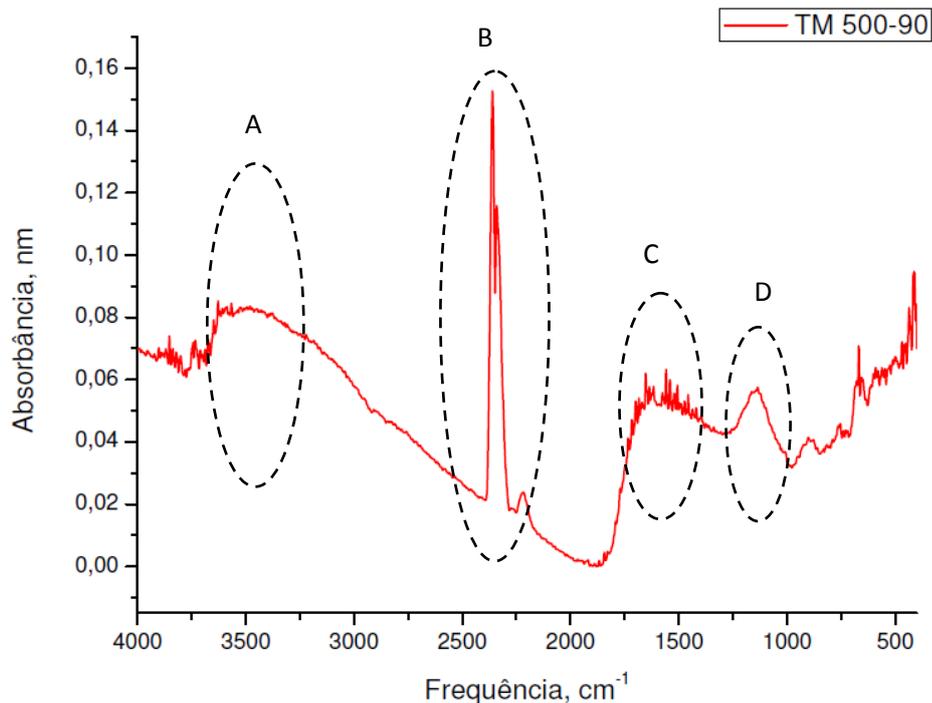
| Amostra | Área Superficial (BET) (m ² /g) |
|-----------|--|
| TM-500-90 | 82,80 |

A partir da isoterma BET de adsorção e dessorção de N_2 , obtivemos para o carvão TM 500-90 área superficial de $82,80 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando um grande volume de microporos.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Estão descritos na Figura. 19 os resultados da caracterização por infravermelho obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} para o carvão TM 500-90.

Figura 19. Espectro dos materiais estudados. As letras identificam as regiões características de absorção na região do infravermelho médio.



Na Tabela 10 estão detalhadas as faixas das bandas típicas de absorção de alguns grupos funcionais característicos. Como se pode observar em 3383 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 cm^{-1} . De 2450 a 2270 cm^{-1} ocorre presença de grupos característicos O – H, S – H e $-\text{NH}_3^+$ presentes no óleo, na ricina e em proteínas. Em 1800 a 1500 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 cm^{-1} há confirmação de alguns grupos característicos de ligações C – O e C – N para óleo e proteína.

Tabela 10. Regiões de maior absorção no infravermelho médio para os espectros dos materiais estudados.

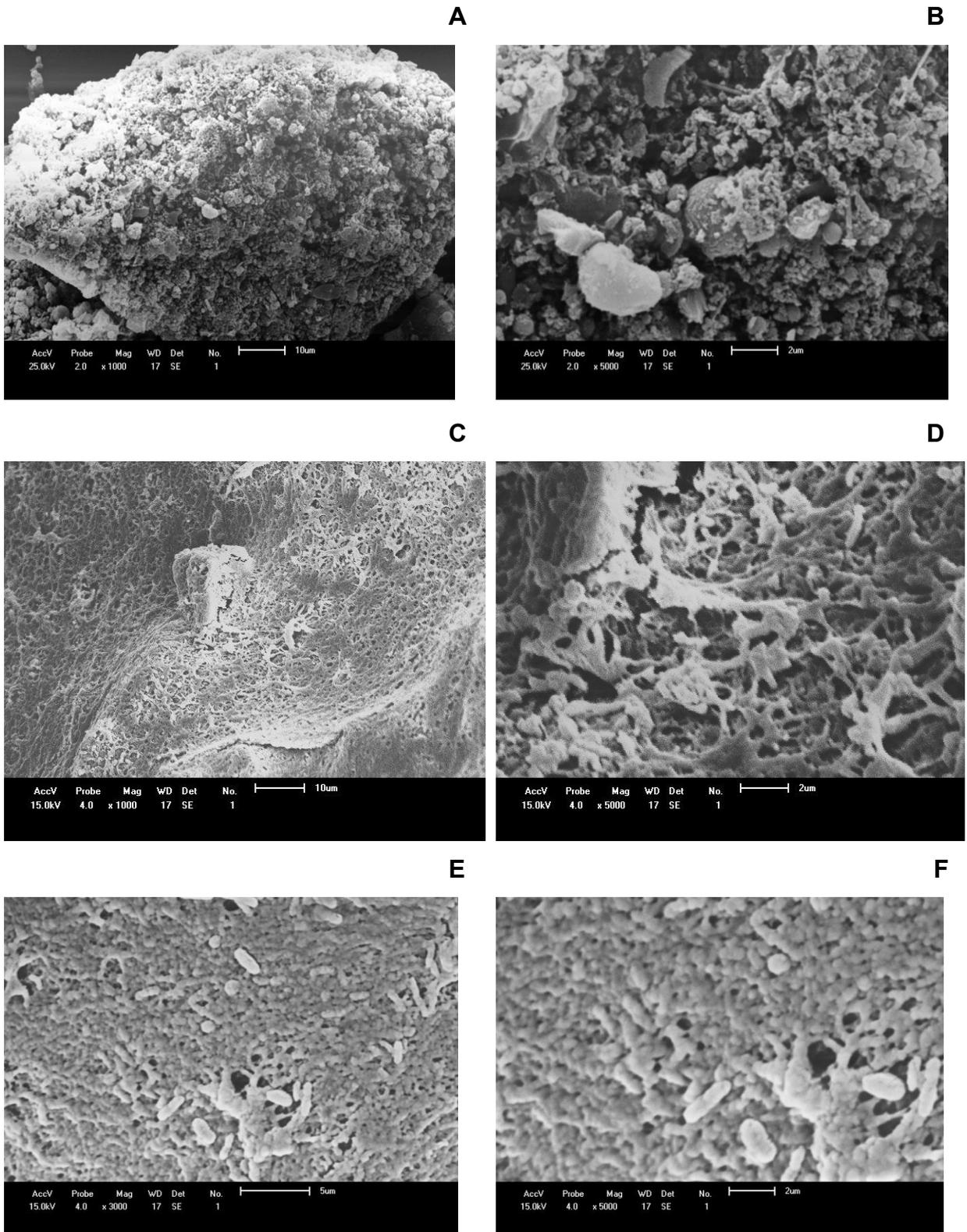
| REGIÃO | GRUPO | VIBRAÇÃO |
|-----------------|---|---|
| A (3500 a 3100) | O – H | Ligação mais forte de H e sobreposição de absorção C – H característicos de ácidos e ésteres |
| B (2450 a 2270) | O – H, S – H e – NH ₃ ⁺ | Vibrações de deformação axial e de superposição caracterizada por uma estrutura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

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises de MEV foram realizadas no intuito de investigar a morfologia das amostras dos bioadsorventes.

As micrografias para o carvão TM 500-90, para as esferas de carvão ativado impregnado com quitosana e para as esferas de quitosana estão representadas na Figura 20.

Figura 20. Microscopias de superfície para as amostras de carvão ativado TM 500-90 (A) ampliação de 1000X (B) ampliação de 5000X, esferas de carvão ativado impregnado com quitosana (C) ampliação de 1000X (D) ampliação de 5000X e esferas de quitosana (E) ampliação de 1000X (F) ampliação de 5000X

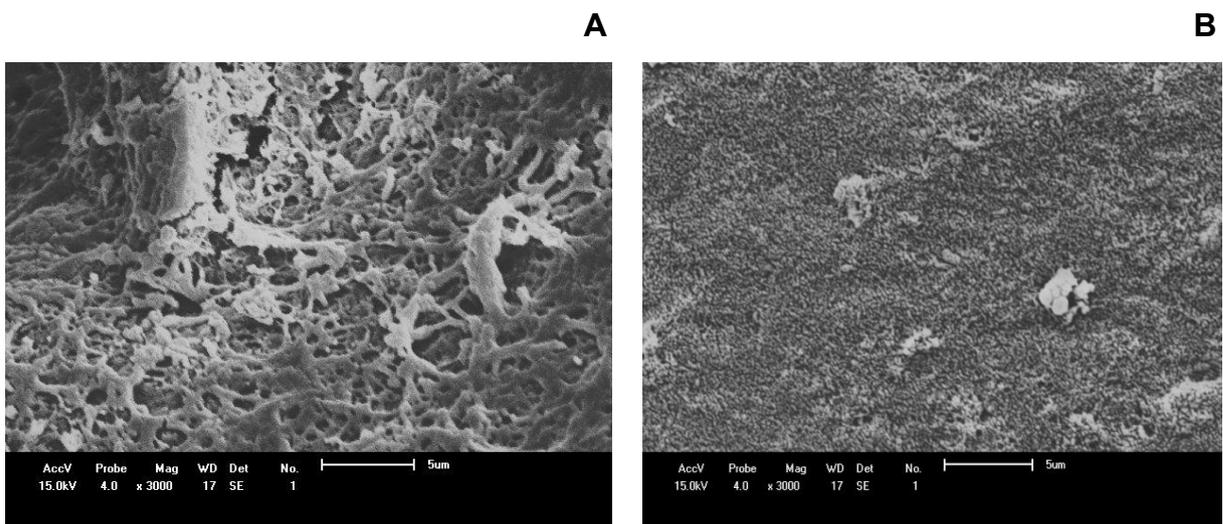


Pelas micrografias da Figura 20 (A – F), observa-se a ocorrência de poros na superfície dos bioadsorventes em todos os sistemas e que o tamanho dos poros aumenta na seguinte ordem: carvão TM 500-90> esfera de carvão ativado imobilizado em quitosana> esfera de quitosana.

A ocorrência de poros na superfície das esferas é uma característica desejável, pois pode favorecer a interação da matriz com o adsorvato, considerando que quanto maior a área superficial, melhor será sua capacidade de adsorver metais (CUNHA, 2013).

As micrografias para as esferas de carvão ativado impregnado com quitosana antes e após a adsorção estão representadas na Figura 21.

Figura 21. Microscopias de superfície para as amostras de esferas de carvão ativado impregnado com quitosana. Em escala de ampliação 3000X. (A) antes da adsorção (B) Após a adsorção.

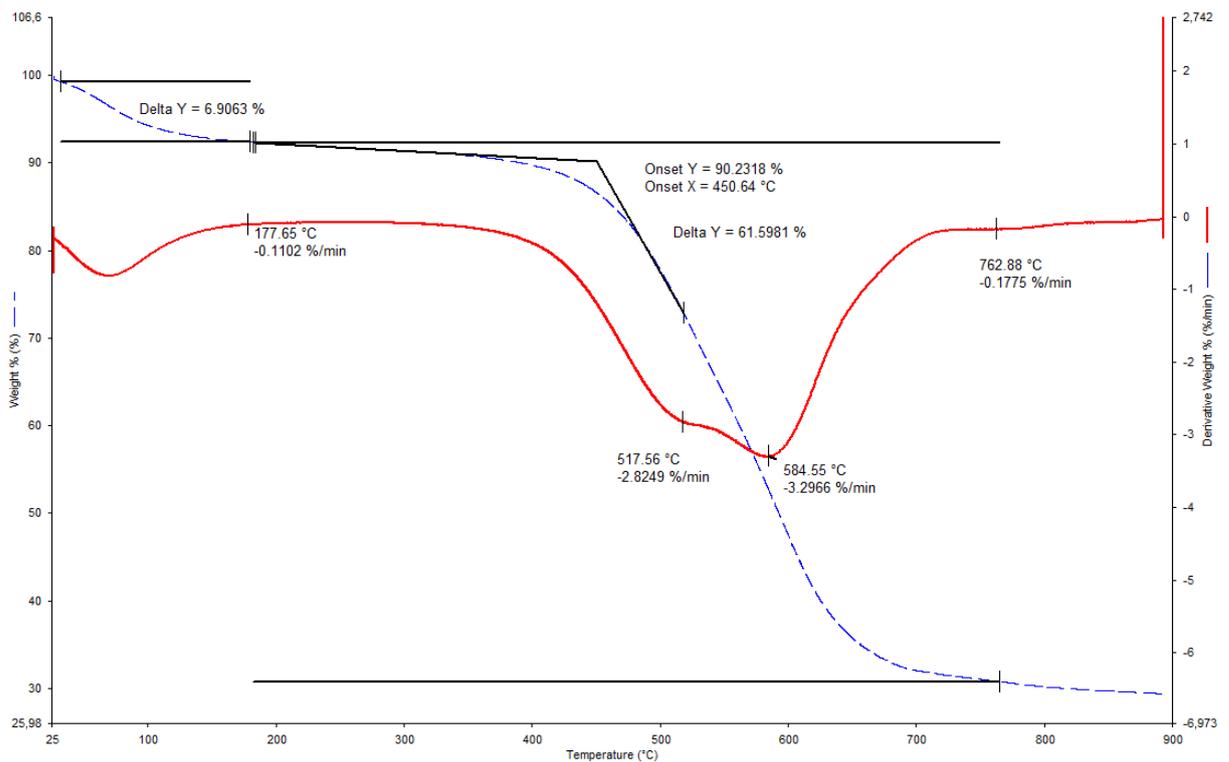


Na Figura 21 B podemos observar a impregnação do cobre nos sítios ativos presentes no carvão ativado imobilizado em quitosana, sendo possível notar que não há presença de poros, formando uma estrutura morfológicamente lisa e homogênea.

4.1.6 Análise Termogravimétrica – TGA

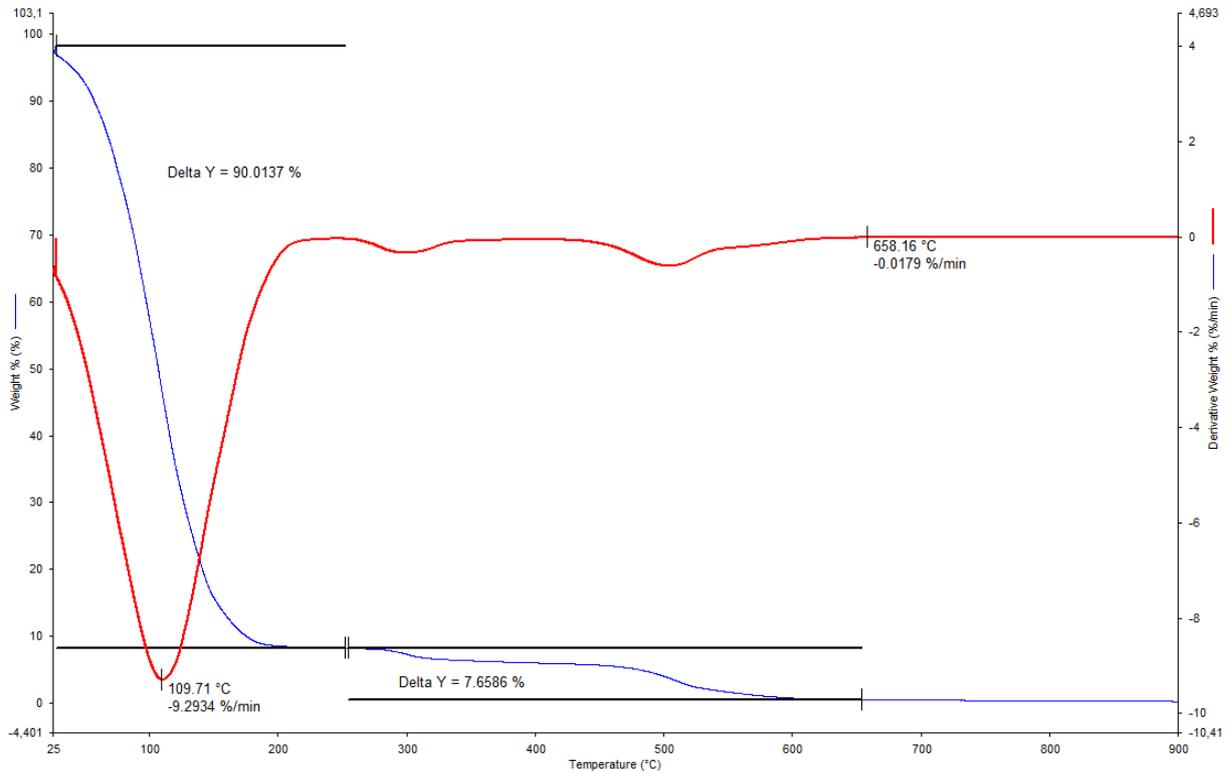
As esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana e o carvão TM 500-90 foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA, DTG), Figura 22.

Figura 22. TGA para o carvão TM 500-90



Na Figura 22, os picos endotérmicos de desidroxilação aparecem entre 517 e 584 °C, esta perda de hidroxila altera a estrutura do carvão. A partir desta análise confirmou-se a temperatura de 500 °C para calcinação da torta de mamona in natura.

Figura 23. TGA para as esferas de carvão ativado impregnado com quitosana



Na Figura 23, observa-se uma etapa de decomposição a partir da curva de TGA. Em torno de 100°C a curva apresenta uma região característica de perda de água, devido ao material analisado ser úmido. Pode-se observar em torno de 300°C um pequeno pico referente a quitosana e em torno de 500° C outro pico referente ao carvão. Pereira Junior et. al. (2013) ao analisar a decomposição térmica da quitosana, também observou um pico exotérmico em torno de 300°C.

4.1.7 Análise Elementar de N-C-S-H

Os resultados da análise elementar para o carvão TM-500-90 obtidos em sistema automático termogravimétrico podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 11. Resultados da análise elementar do carvão TM-500-90

| Elemento | TM-500-90 (%) |
|------------|---------------|
| Carbono | 31,1 |
| Nitrogênio | 8,9 |
| Hidrogênio | 3,1 |
| Enxofre | 1,0 |

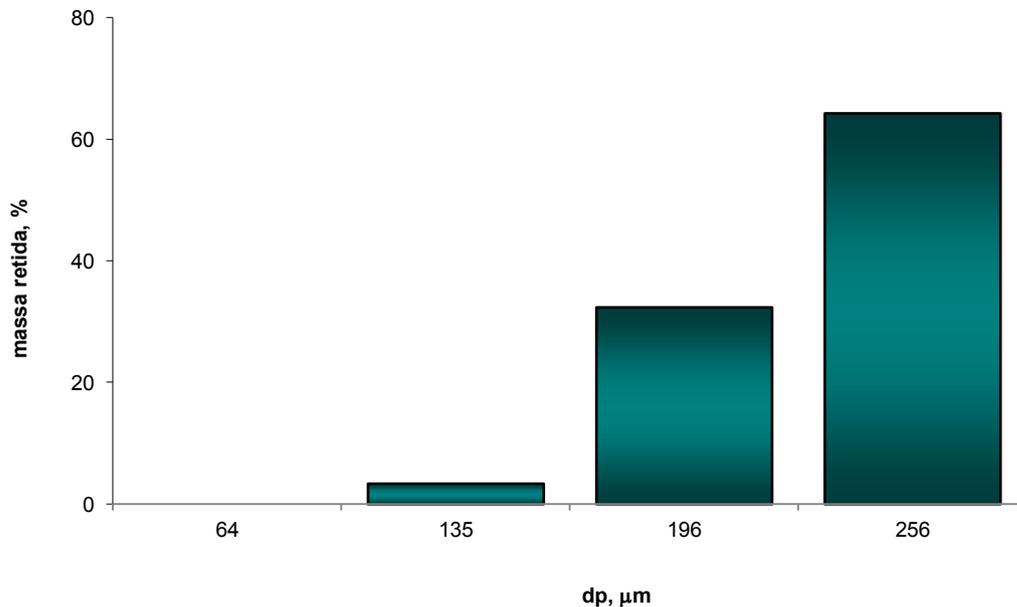
Podemos observar que o carvão é rico em C, N e S e que seus teores estão relacionados a presença de óleo, proteínas e da ricina, respectivamente. Ademais, os sítios ativos poderão ser favorecidos com aumento de grupos ligantes como aqueles contidos no óleo vegetal (triglicerídeo hidroxilado), das aminas em proteínas ou de lectinas contendo enxofre. Na torta de mamona usada neste trabalho verificou-se altas concentrações de óleo (14,05%), proteína (40,03%).

4.1.8 Análise Granulométrica

O material em estudo foi classificado granulometricamente via peneiramento. Na Figura 24 está ilustrada a distribuição granulométrica do carvão TM-500-90.

Observa-se que o diâmetro das partículas do carvão concentra-se 256-196 μm , respectivamente, uma vez que aproximadamente 97% do material ficou retido entre essas peneiras.

Figura 24. 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 226,70 μm para o carvão TM-500-90. Estes cálculos podem ser observados com mais detalhe na Tabela 12.

Tabela 12. Diâmetro médio das partículas para o carvão TM-500-90

| Abertura da peneira (μm) | dp _i (μm) | 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 |
| Somatório | | 37,45 | 1,0000 | 0,0018 | 100 |
| d_s (μm) | | | | 226,70 | |

4.1.9 Caracterização do Leito de Carvão Ativado da Torta de Mamona imobilizado em Quitosana

Os resultados para a determinação da porosidade do leito da coluna de adsorção são apresentados na Tabela 13. Os resultados foram obtidos

experimentalmente para o carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana.

Tabela 13. Parâmetros físicos para o carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana

| Bioadsorvente | ρ_{ap} (g.cm⁻³) | ρ_{real} (g.cm⁻³) | ϵ | d_p (*) (mm) |
|--|---|---|------------------------------|--------------------------------------|
| carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana | 0,67 | 1,005 | 0,33 | 4,9 |

(*) O diâmetro da partícula foi determinado por análise de imagens pelo Programa IMAGE J.

A porosidade do leito é de suma importância para o cálculo da quantidade adsorvida de íon metálico (q_0).

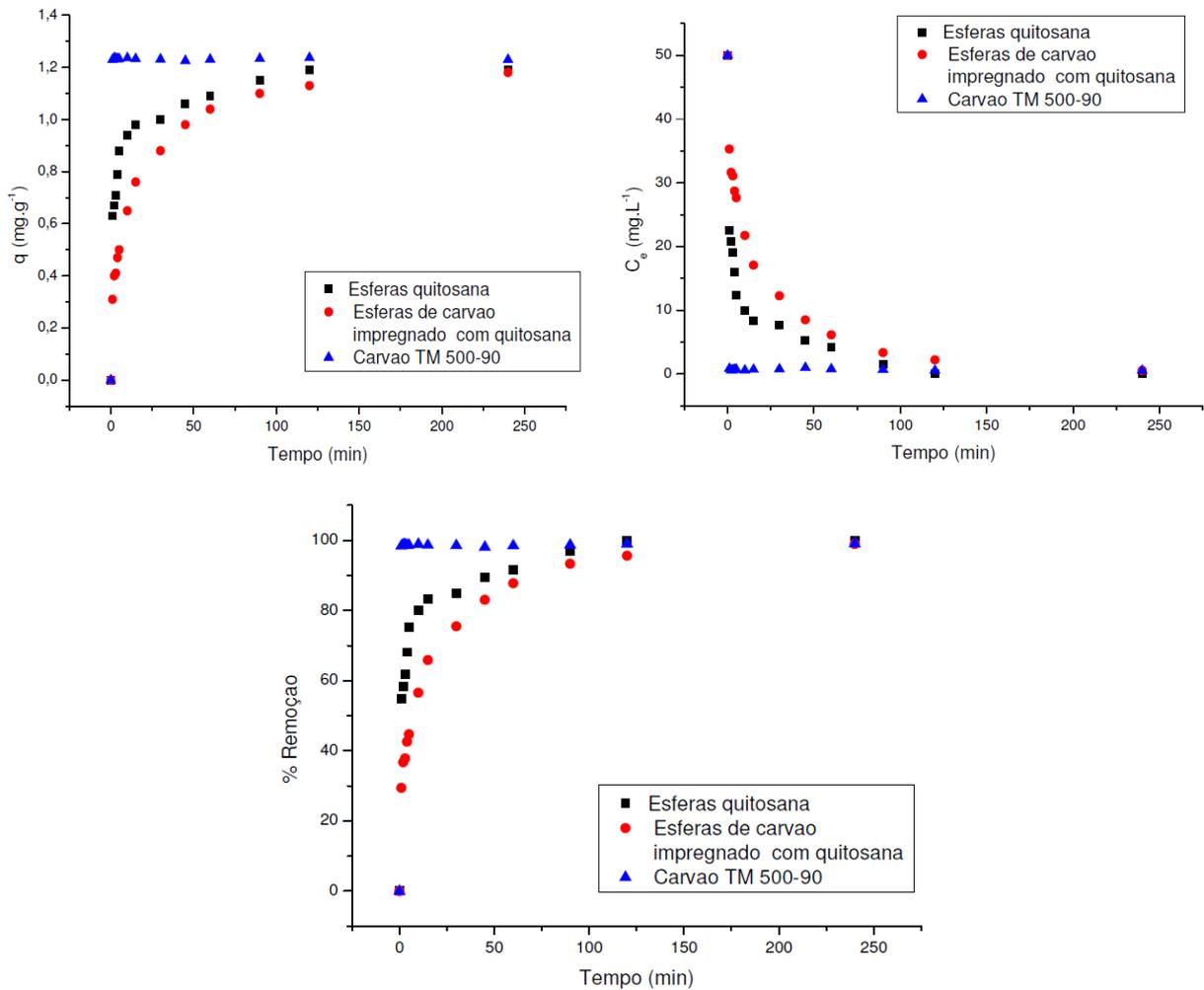
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas

No presente trabalho foram realizados experimentos para avaliação das curvas cinéticas de bioadsorção de íons Cu^{2+} pelo carvão TM 500-90, pelas esferas de quitosana e pelas esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana, sendo possível fazer a comparação das capacidades bioadsorptivas entre as mesmas. Os testes foram realizados em shaker, supondo que na velocidade de agitação utilizada (175 rpm) não houve resistência difusional externa, a temperatura de 30°C, com uma concentração inicial de íons cobre de 100 e 50 mg.L⁻¹ e massa de bioadsorvente de 1,00 g, conforme descrito na metodologia experimental.

A Figura 25, mostra a variação da concentração em função do tempo para os íons Cu^{2+} nos sistemas com carvão TM 500-90, esferas de quitosana e esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana a uma concentração inicial do íon metálico de 50 mg.L⁻¹.

Figura 25. Cinética de bioadsorção do Cu^{2+} pelo carvão TM 500-90, esferas de quitosana e esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana com concentração inicial de mg.L^{-1} .



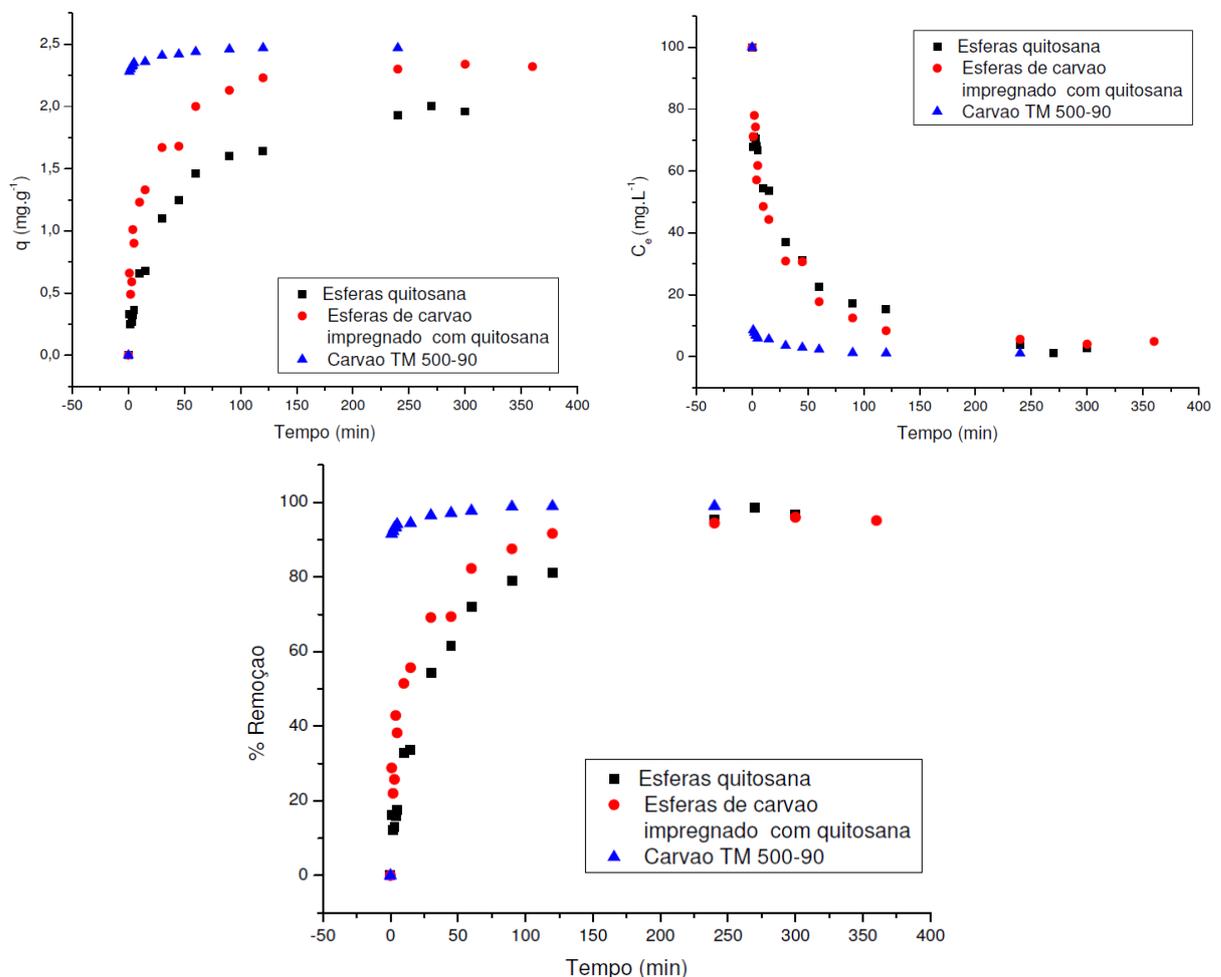
Na Figura 25 observou-se uma diferença significativa entre os bioadsorventes estudados nos primeiros minutos de contato onde o carvão TM 500-90 obteve a cinética de adsorção mais rápida atingindo 98% de remoção do íon cobre no primeiro minuto de contato, o que equivale a uma capacidade de adsorção do Cu^{2+} igual a $1,18 \text{ mg.g}^{-1}$.

As esferas de quitosana e as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana, o tempo de equilíbrio é atingido aos 90 minutos de contato, após este período de tempo há um pequeno aumento no percentual de remoção obtendo uma capacidade adsorptiva de equilíbrio no tempo máximo estudado de $1,19 \text{ mg.g}^{-1}$ para as esferas do carvão ativado da torta de mamona

imobilizado em quitosana e 1,18 para as esferas de quitosana. Já para o carvão TM 500-90 o tempo de equilíbrio é atingido no primeiro minuto de contato obtendo capacidade adsortiva de $1,23 \text{ mg.g}^{-1}$ aos 240 minutos.

A Figura 26, mostra a variação da concentração em função do tempo para os íons Cu^{2+} nos sistemas com carvão TM 500-90, esferas de quitosana e esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana a uma concentração inicial do íon metálico de 100 mg.L^{-1} .

Figura 26. Cinética de bioadsorção do Cu^{2+} pelo carvão TM 500-90, esferas de quitosana e esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana com concentração inicial de 100 mg.L^{-1}



Analisando a Figura 26 nota-se que as maiores variações da quantidade adsorvida com o tempo ocorreram no estágio inicial em que a cinética de adsorção é mais rápida, e observa-se também um segundo estágio cinético mais demorado que tende ao estado de equilíbrio com o decorrer do tempo. Pelos resultados é possível

verificar que um tempo de contato entre a fase fluida e a sólida de aproximadamente 120 minutos para o carvão TM 500-90, 240 minutos para as esferas de quitosana e 180 minutos para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana foram necessários para que os sistemas alcançassem o equilíbrio na remoção dos íons cobre.

Após esse período, a concentração do íon cobre na solução apresentou uma queda na concentração atingindo uma capacidade máxima de equilíbrio de 2,47 mg.g⁻¹ para o carvão TM 500-90, 1,96 mg.g⁻¹ para as esferas de quitosana e 2,34 mg.g⁻¹ para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana.

A obtenção das curvas cinéticas foi realizada com o objetivo de se determinar o tempo de equilíbrio necessário para a determinação da capacidade máxima de adsorção através das isotermas de adsorção.

4.2.2 Obtenção das Isotermas de Equilíbrio

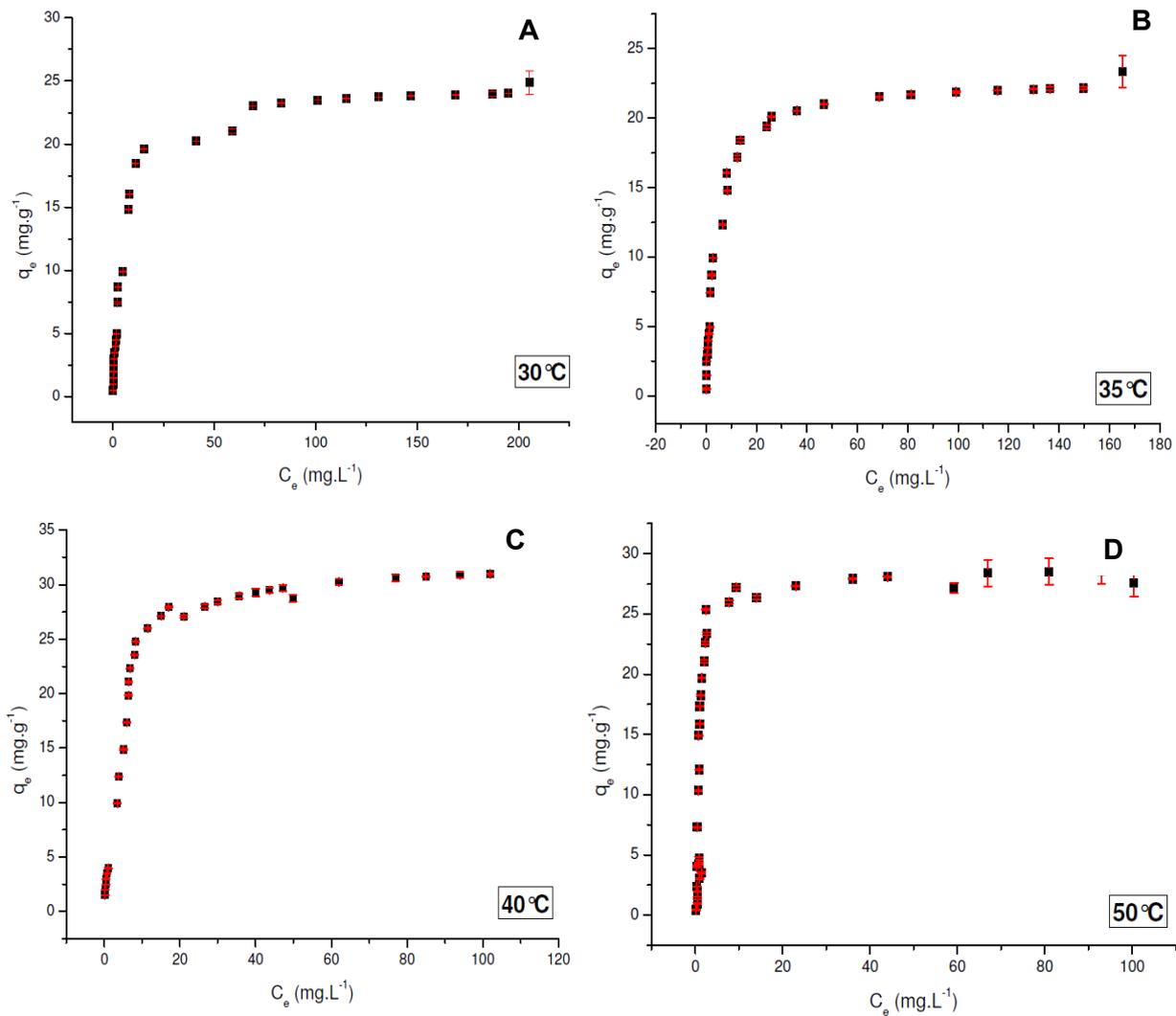
Isotermas de adsorção traçam a capacidade de adsorção, q , versus a concentração residual do metal em solução no equilíbrio (C_{eq}). Para a obtenção dos dados de equilíbrio foram obtidas as isotermas de bioadsorção do íon cobre utilizando o carvão TM 500-90 e as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana. Todos os experimentos foram conduzidos em batelada até o tempo de equilíbrio obtido pelos ensaios cinéticos, para ambos os bioadsorventes. Os parâmetros otimizados no ensaio de adsorção e utilizados para a construção das isotermas de adsorção são descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros utilizados para a construção da isoterma de adsorção

| Bioadsorvente | massa (g) | Volume (mL) | Temperatura (°C) | C_i do metal (mg.L ⁻¹) |
|--|-----------|-------------|------------------|--------------------------------------|
| Carvão TM 500-90 | 1,0 | 25 | 30,35,40,50 | 20-1200 |
| Carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana | 1,0 | 25 | 30 | 20-700 |

A Figura 27 apresenta as isotermas de adsorção para o carvão TM 500-90 nas temperaturas de 30, 35, 40 e 50°C.

Figura 27. Isoterma de adsorção do íon Cu^{2+} para o carvão TM 500-90 nas temperaturas de 30°C (A), 35°C (B), 40°C (C) e 50°C (D)



Analisando os resultados da Figura 27 é possível notar que o aumento da temperatura é favorável para o sistema com o carvão TM 500-90, gerando um pequeno aumento em sua capacidade de adsorção. Para melhor analisarmos quantos graus de aumento da temperatura foram significativos para a capacidade adsorptiva máxima, fizemos o teste de Tukey com 95% de confiança. Os resultados do teste de média foram obtidos utilizando o software Sisvar e são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Esquema da Análise de variância e teste de Tukey ($p < 0,05$) aplicado as médias da capacidade máxima adsorvida (q) nas temperaturas de 30, 35, 40 e 50°C.

| Fonte de Variação | GL | Médias |
|--------------------|----|----------------------------------|
| | | q_{\max} (mg.g ⁻¹) |
| Temperatura | 3 | |
| 30°C | | 23,00 b |
| 35°C | | 24,50 b |
| 40°C | | 28,00 a |
| 50°C | | 29,00 a |
| CV (%) | | 3,03 |

Como podemos observar na Tabela 15 o teste de Tukey evidenciou resultados significativos para capacidade adsorptiva máxima (q_{\max}) quando houve um aumento maior ou igual a 10°C na temperatura de adsorção. .

Para descrever o processo de adsorção do íon cobre no bioadsorvente carvão TM 500-90, ajustaram-se os dados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados são mostrados na Figura 28 e na Tabela 16.

Figura 28. Modelos de Isotermas aplicados ao carvão TM 500-90 nas temperaturas de 30°C (A), 35°C (B), 40°C (C) e 50°C (D)

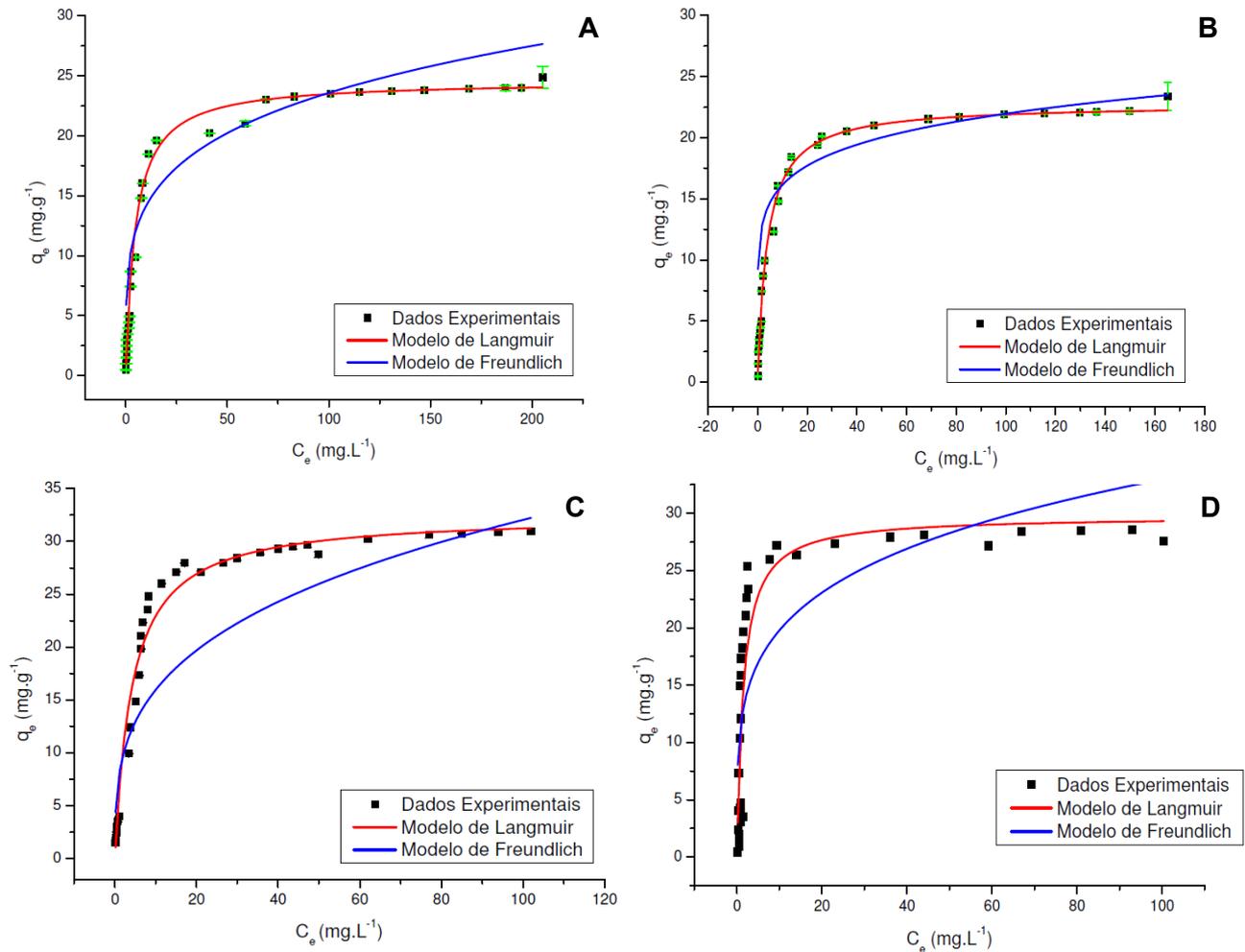


Tabela 16. Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de Cu^{2+} .

| Bioadsorvente | Temperatura | Langmuir | | | Freundlich | | |
|---------------------|-------------|--|--------------------------|-------|------------------------------|-------|-------|
| | | q_{max} (mg.g^{-1}) | b (L/mg) | R | K (L.g^{-1}) | $1/n$ | R |
| Carvão TM 500-90 | 30°C | 24,58 | 0,21 | 0,994 | 8,50 | 0,22 | 0,927 |
| | 35°C | 22,73 | 0,26 | 0,988 | 11,85 | 0,13 | 0,894 |
| | 40°C | 32,53 | 0,24 | 0,995 | 7,96 | 0,30 | 0,952 |
| | 50°C | 30,20 | 0,66 | 0,907 | 11,88 | 0,22 | 0,795 |

Os valores da capacidade máxima de adsorção (q_{\max}), da constante de adsorção de Langmuir (b), das constantes empíricas de Freundlich K e $1/n$ e dos coeficientes de correlação (R), são mostrados na Tabela 16. Estes valores foram obtidos por regressão não linear utilizando o software Origin 8.0.

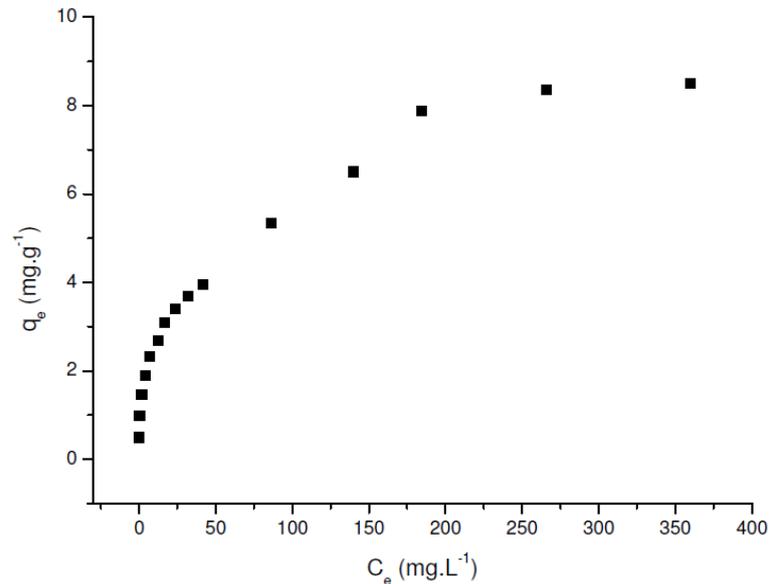
Conforme verificado nessa Tabela o modelo que melhor representou as isotermas de adsorção para o carvão TM 500-90 foi o modelo de Langmuir, apresentando um maior valor na qualidade do ajuste. Analisando-se a constante de adsorção de Langmuir (b), observa-se que o aumento da temperatura gera um aumento de b . Segundo Guibal et al. (1999), um alto valor de b está refletido no declive inicial acentuado da isoterma de adsorção, indicando alta afinidade para o adsorbato.

O modelo de Langmuir para as quatro temperaturas apesar de apresentarem valores de $R > 0,90$ a que apresentou um melhor ajuste para o valor de q_{\max} foi a temperatura de 30°C , pois reflete o comportamento observado nos dados experimentais, já que o q_{\max} experimental foi de $24,86 \text{ mg.g}^{-1}$ e o do modelo foi de $24,58 \text{ mg.g}^{-1}$.

Na literatura, encontramos diversos bioadsorventes que vêm sendo utilizados na bioadsorção do cobre, como, carvão ativado do caroço de buriti (PINTO et al., 2012), pó das sementes de moringa *oleifera* (COSTA et al., 2013) e (SOUSA NETO, 2012), onde apresentaram capacidade máxima de adsorção de $10,28 \text{ mg.g}^{-1}$, 18 mg.g^{-1} e $64,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Portanto, a capacidade máxima adsorvida do íon cobre pelo carvão TM 500-90, comprova ser eficiente para adsorver íon metálico cobre.

Na Figura 29 encontra-se a isoterma experimental de adsorção do íon cobre nas esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana na temperatura de 30°C . Esta temperatura foi escolhida para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana devido ser a temperatura utilizada na adsorção em coluna de leito fixo.

Figura 29. Isoterma de adsorção do íon Cu^{2+} para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana a na temperatura de 30°C .



Foi observado na Figura 29 que a quantidade adsorvida do íon cobre no bioadsorvente aumenta com a concentração de equilíbrio dos mesmos em solução, levando progressivamente à saturação do mesmo em elevadas concentrações. O sistema atinge uma capacidade máxima de adsorção de íon cobre de $8,5 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir são apresentados na Figura 30 e na Tabela 17. Os ajustes foram obtidos utilizando-se o Software Origin 8.0.

Figura 30. Modelos de Isotermas aplicados as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana na temperatura de 30°C

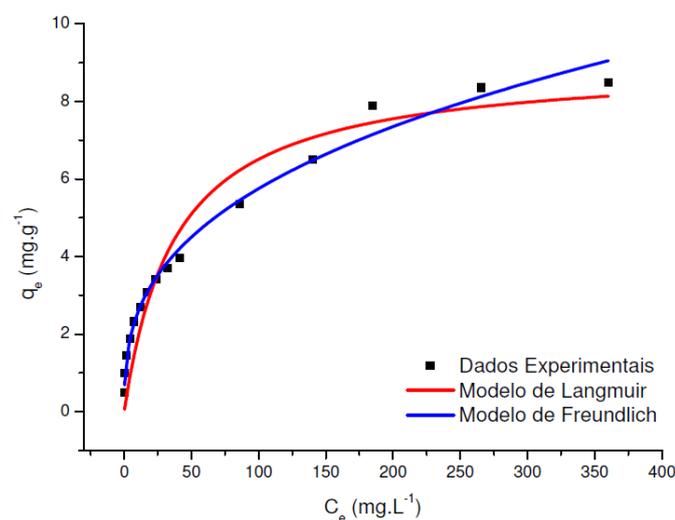


Tabela 17. Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de Cu^{2+} .

| Bioadsorvente | Temperatura | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--|-------------|---------------------------------|-------------------------------|-------|----------------------------|------|-------|
| | | q_s (mg.g^{-1}) | b (L.mg^{-1}) | R | K (L.g^{-1}) | 1/n | R |
| Carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana | 30°C | 8,99 | 0,026 | 0,963 | 1,12 | 0,35 | 0,994 |

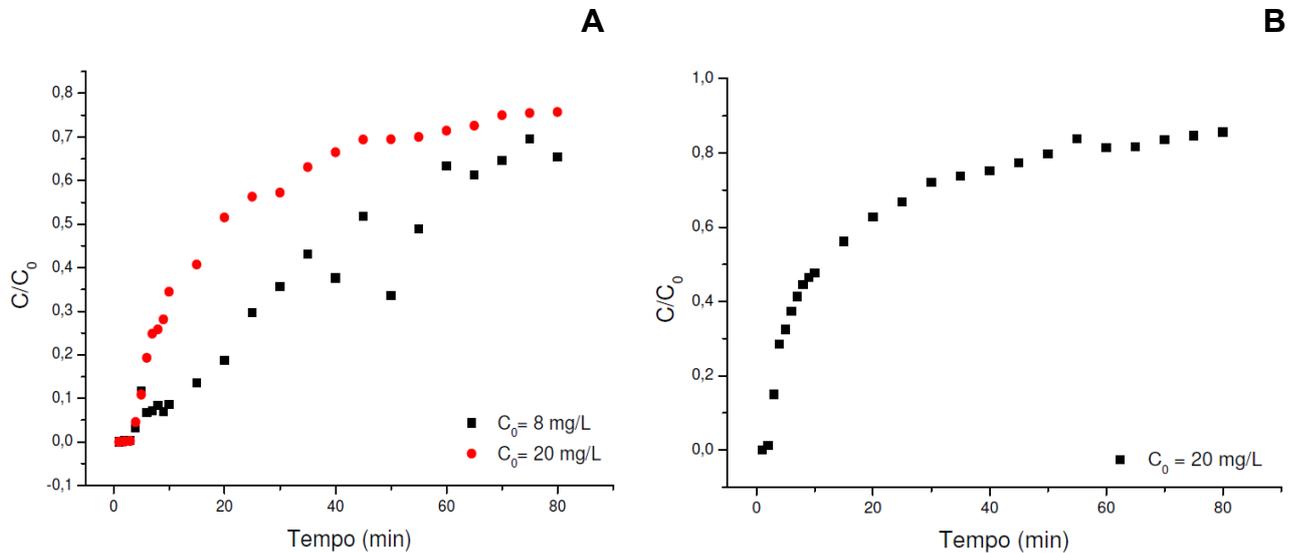
Baseado nos resultados do coeficiente de correlação (R), os dados experimentais foram melhores ajustados pelo modelo Freundlich, onde obteve-se 0,99 de ajuste. Esse modelo considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever sistemas com superfícies heterogêneas.

4.2.3 Ensaios Preliminares em Coluna de Leito Fixo

Após a realização dos estudos em regime de batelada utilizando o carvão TM 500-90 e as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana, foram realizados estudos com as esferas em coluna de leito fixo. Para tal foram realizados testes preliminares com o intuito de verificar o comportamento das esferas de carvão ativado impregnadas com quitosana em relação aos efeitos das variáveis: concentração da solução de Cu^{2+} na entrada do leito e vazão de operação, nos quais, inicialmente foi verificado o efeito da variável concentração da solução na entrada do leito e em seguida o efeito da vazão de operação em relação ao processo em estudo.

As curvas de ruptura para bioadsorção do íon Cu^{2+} foram obtidas para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana na temperatura de operação de 25°C, nas concentrações de 8 e 20 mg.L^{-1} , a uma vazão de 2,5 mL.min^{-1} , onde estão ilustradas na Figura 31 (A), enquanto que a Figura 31 (B) corresponde a curva na concentração de entrada de 20 mg.L^{-1} a uma vazão de 4,5 mg.L^{-1} .

Figura 31. Curva de ruptura para bioadsorção do íon Cu^{2+} em carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana nas seguintes condições: altura do leito 6 cm, (A) $Q = 2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (B) $Q = 4,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$



Os resultados obtidos para as curvas de ruptura mostram que um aumento na concentração de alimentação no leito implica em um maior valor da razão C/C_0 , ou seja, o bioadsorvente irá saturar mais rapidamente com o aumento da concentração conforme se pode visualizar na Figura 31 (A). Analisando a Figura 31 (B) foi possível verificar que a partir de 35 min houve uma pequena estabilidade, ou seja, a concentração na saída ficou praticamente constante, demonstrado que seria necessário mais um tempo para atingir a saturação do leito.

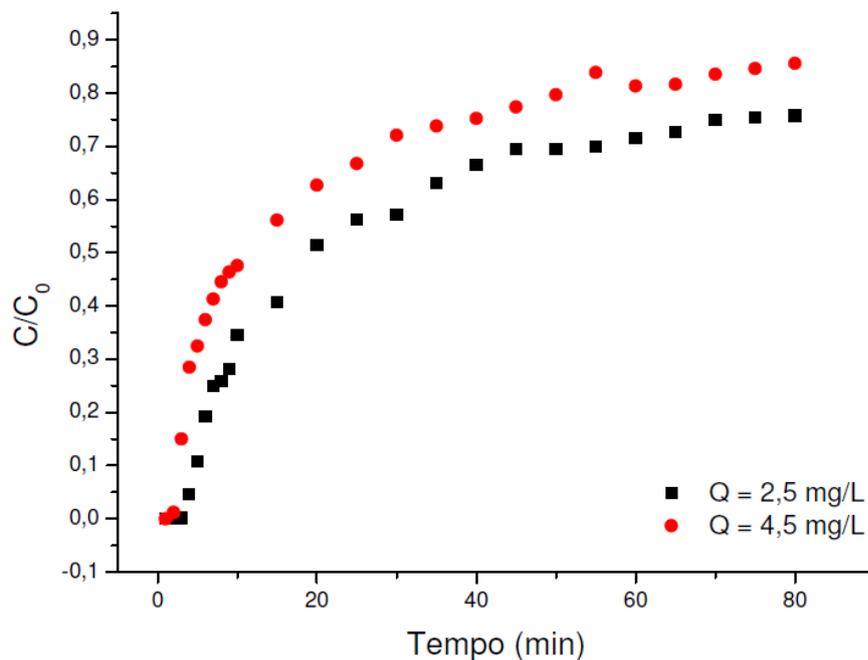
Com base nos dados experimentais podemos evidenciar que existe uma tendência de aumento da razão C/C_0 com o aumento da concentração da solução aquosa sintética de Cu^{2+} na entrada do leito, onde para uma concentração de 8 mg/L esta razão foi de 0,65 e para uma concentração de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi de 0,75, valores referentes ao tempo de 80 minutos, onde estão apresentados na Tabela 18, conforme observado na Figura 31 (A).

Tabela 18. Valores obtidos das curvas de ruptura a diferentes concentrações e vazão de operação $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

| Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | C/C_0 |
|--|---------|
| 8 | 0,65 |
| 20 | 0,76 |

O efeito da vazão de operação sobre as curvas de ruptura está ilustrado na Figura 32. As curvas de ruptura foram obtidas variando-se a vazão de operação, 2,5 e 4,5 mL.min⁻¹, a concentração de íons cobre e a altura do leito fixo mantido constantes em 20 mg.L⁻¹ e 6 cm.

Figura 32. Curva de ruptura para bioadsorção do íon Cu²⁺ em carvão ativado impregnado com quitosana nas seguintes condições: altura do leito 6 cm, C₀ = 20 mg.L⁻¹.



Pode-se observar por meio dos perfis apresentados na Figura 32, que assim como a concentração de entrada no leito fixo influenciou o aumento na relação C/C₀ o aumento da vazão de operação também elevou o valor de C/C₀ de 0,76 para 0,86. Canuto (2012) ao estudar a adsorção de íons Cd²⁺ em leito fixo utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em quitosana como bioadsorvente também verificou maiores valores na relação C/C₀ com o aumento da vazão de operação.

De acordo com os ensaios preliminares para bioadsorção de íons cobre através do carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana, as curvas de ruptura evidenciaram que o leito necessitaria de um longo tempo para saturar, visto que aos 35 minutos as curvas de ruptura atingem uma certa estabilidade. Portanto, os experimentos serão realizados com um maior tempo de coleta.

4.2.4 Obtenção das Curvas de Ruptura

As curvas de ruptura consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, até sua total saturação (equilíbrio). Devido a grande capacidade de adsorção do adsorvente, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração de adsorbato na saída da coluna atingisse aproximadamente entre 70% e 80% da concentração de entrada ($C/C_0 \approx 0,7; 0,8$). Para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando $C/C_0=1$, seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção.

Com base nos ensaios preliminares, foram definidas as condições de operação a serem utilizadas no estudo da dinâmica da coluna de bioadsorção, condições estas apresentadas na metodologia experimental. Portanto, foi utilizado um planejamento 2^3 com 3 experimentos no ponto central.

As Figuras 33 (A), 33 (B), 34 (A), 34 (B), e a Figura 35 mostram as curvas de ruptura obtidas dos experimentos, onde foi possível analisar o comportamento dinâmico da coluna. Elas foram obtidas para os valores de 4, 10 e 16 mg.L^{-1} de concentração de solução sintética de íons Cu^{2+} na entrada do leito, de 2,5, 3,5 e 4,5 mL.min^{-1} para as vazões de alimentação e de 6, 9 e 12 cm para a altura do leito.

Figura 33. Curva de ruptura nas seguintes condições: $Q = 2,5$ e $4,5 \text{ mL.min}^{-1}$, altura do leito 6 cm, (A) $C_0 = 4 \text{ mg.L}^{-1}$; (B) $C_0 = 16 \text{ mg.L}^{-1}$.

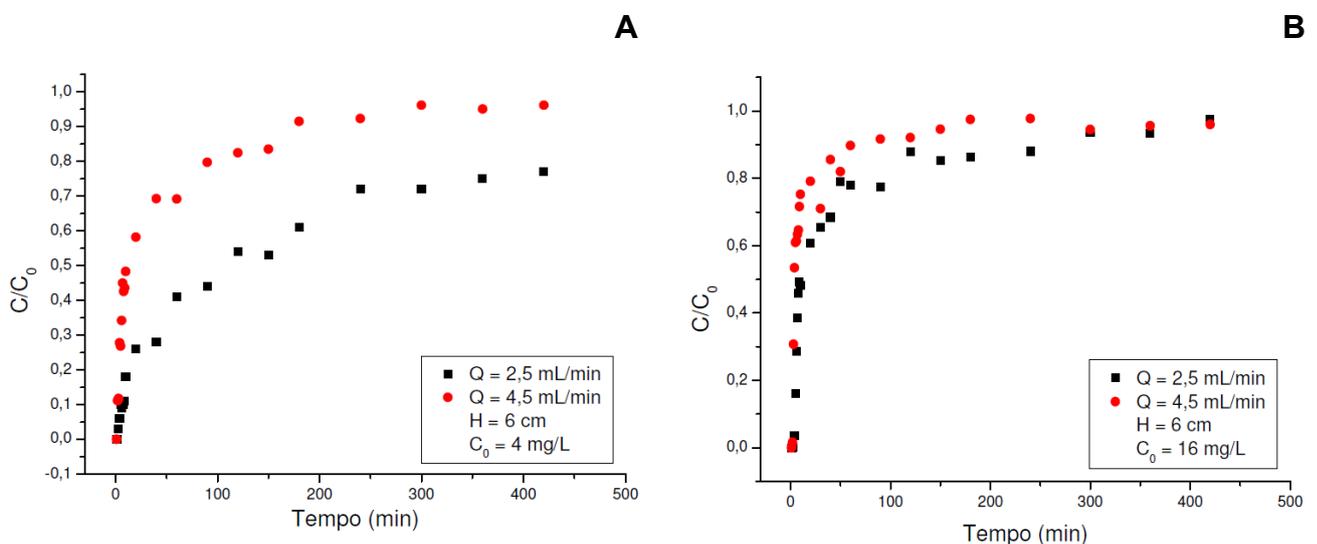
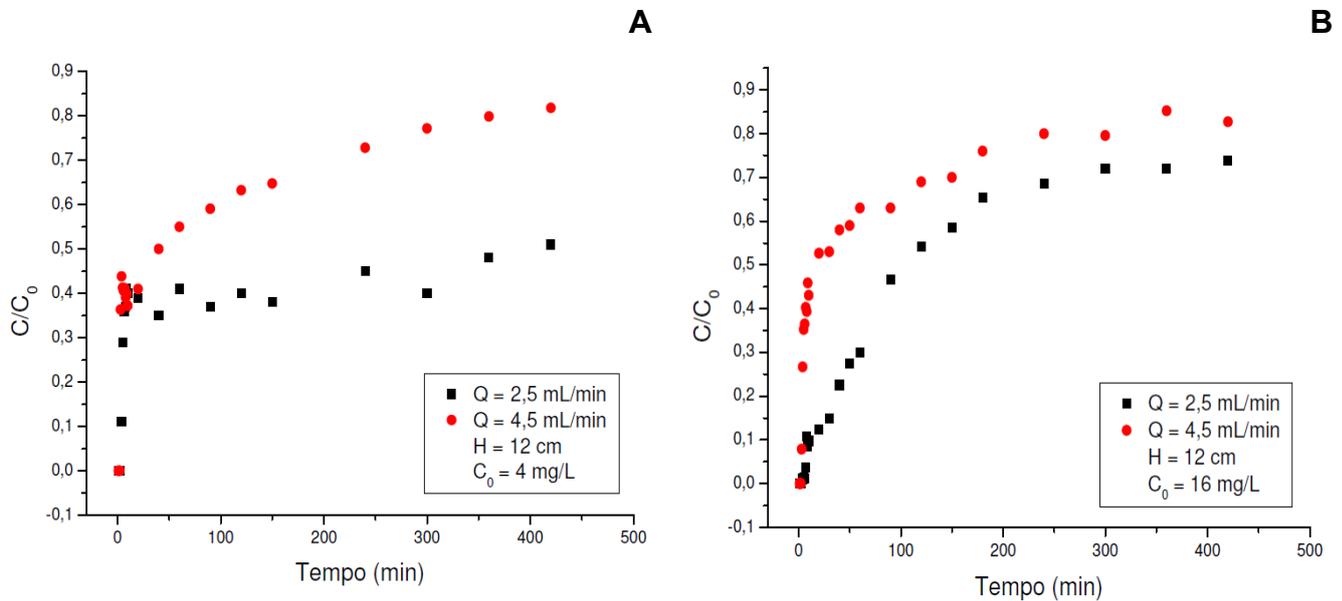


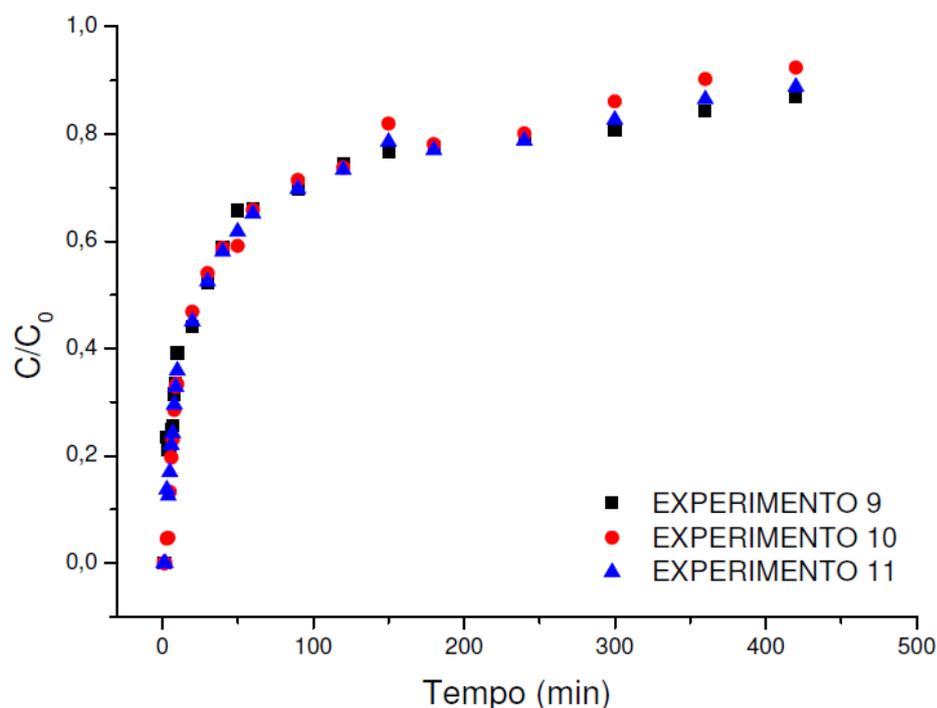
Figura 34. Curva de ruptura nas seguintes condições: $Q = 2,5$ e $4,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, altura do leito 12 cm , (A) $C_0 = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (B) $C_0 = 16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Nas Figuras 33 (A)/33 (B) e 34 (A)/34 (B) os experimentos foram realizados mantendo-se constante a altura do leito, variando-se vazão de alimentação e a concentração do metal na entrada do leito. Os resultados obtidos para as curvas de ruptura mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em uma maior relação de C/C_0 , independentemente do aumento da altura da coluna ou da concentração de alimentação, devido a diminuição da resistência de transferência de massa.

A Figura 35 mostra as curvas de ruptura referentes ao ponto central do planejamento experimental.

Figura 35. Curva de ruptura para as três repetições no ponto central nas seguintes condições: $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; altura do leito 9 cm e $Q = 3,5 \text{ mL.min}^{-1}$.



A Figura 35 evidencia uma boa reprodutibilidade dos dados obtidos para uma concentração de cobre de 10 mg.L^{-1} na entrada do leito, 9 cm de altura e $3,5 \text{ mL.min}^{-1}$ de vazão de alimentação, referentes ao ponto central do planejamento. No entanto, para os tempos finais ocorreram pequenas variações nos valores obtidos, ao qual podemos atribuir a leitura do metal.

4.3 Otimização do Processo

Mediante análise do planejamento experimental foi realizada a otimização do processo de bioadsorção do íon Cu^{2+} em coluna de leito fixo, que tem por objetivo verificar o efeito das variáveis de entrada, neste caso, a altura do leito, a vazão de alimentação e a concentração da solução aquosa sintética do metal.

Na Tabela 19 estão descritos os resultados obtidos na adsorção em coluna de leito fixo para as condições operacionais utilizadas. As respostas foram a quantidade adsorvida e o percentual de remoção de cobre pelo bioadsorvente carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana.

Tabela 19. Matriz do planejamento experimental e as variáveis respostas para os ensaios de bioadsorção em leito fixo.

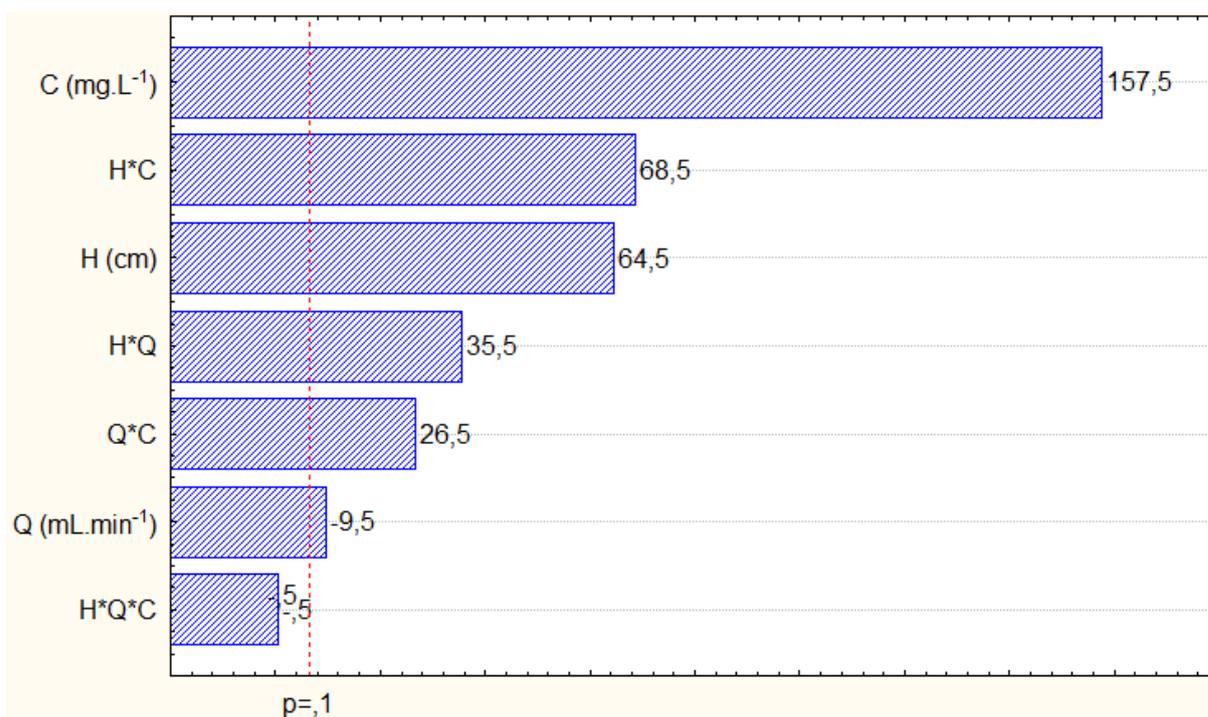
| Ensaio | H (cm) | Q (mL.min ⁻¹) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | q ₀ (mg.g ⁻¹) | %Rem |
|--------|-----------|------------------------------|---|---|-------|
| 1 | - 6 | - 2,5 | - 4 | 0,62 | 45,05 |
| 2 | + 12 | - 2,5 | - 4 | 0,42 | 79,08 |
| 3 | - 6 | + 4,5 | - 4 | 0,26 | 10,5 |
| 4 | + 12 | + 4,5 | - 4 | 0,42 | 43,93 |
| 5 | - 6 | - 2,5 | + 16 | 0,93 | 16,67 |
| 6 | + 12 | - 2,5 | + 16 | 1,42 | 61,16 |
| 7 | - 6 | + 4,5 | + 16 | 0,84 | 8,13 |
| 8 | + 12 | + 4,5 | + 16 | 1,68 | 38,78 |
| 9 | 0 9 | 0 3,5 | 0 10 | 0,93 | 35,01 |
| 10 | 0 9 | 0 3,5 | 0 10 | 0,85 | 32,00 |
| 11 | 0 9 | 0 3,5 | 0 10 | 0,92 | 34,63 |

4.3.1 Análise Estatística

Um estudo pelo software STATISTICA 5.0 foi realizado a fim de determinar os efeitos de cada variável investigada no processo. A estatística foi realizada utilizando a quantidade adsorvida de cobre (q_0) e de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais, obtendo a análise de efeitos para a resposta e a possibilidade de obter um modelo estatisticamente significativo e preditivo.

O efeito das variáveis altura do leito, vazão de alimentação e solução aquosa sintética do íon Cu^{2+} foram avaliadas dentro de intervalo de confiança de 90%. Este estudo pode ser visualizado na Figura 36 na forma de diagrama de Pareto, na qual os valores abaixo de 10% ($p < 0,10$) não são significativos.

Figura 36 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida de íon metálico.



Para o diagrama de Pareto da Figura 36, o C representa a influência da concentração da solução aquosa sintética do cobre na entrada do leito, o H representa a influência da altura do leito, o Q representa a influência da vazão de alimentação, e os outros representam a influência das variáveis combinadas.

Analisando a Figura 36, observa-se que as variáveis C (concentração de alimentação do leito) e H (altura do leito) são parâmetros significativos sobre a quantidade adsorvida ao nível de 90% de confiança, sendo a maior influência para a concentração da solução aquosa sintética do íon Cu^{2+} seguido da interação entre ela e a altura do leito. Para as quatro interações entre as variáveis apenas uma não foi estatisticamente significativa ($\text{H}^*\text{Q}^*\text{C}$), evidenciando assim a importância das interações entre as variáveis no processo.

Os dados referentes à análise de variância (ANOVA) para a quantidade adsorvida q_0 ao nível de 90% de confiança, encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Análise de Variância (ANOVA).

| | SQ | GL | MQ | F |
|----------------|-----------|-----------|--------------------------------|------------------------------|
| Regressão | 1,785588 | 8 | 0,2231985 | 8,72 |
| Resíduo | 0,016453 | 2 | 8,2265x10 ⁻³ | |
| TOTAL | 1,802040 | | | |
| R ₂ | 0,99 | | | |
| | | | F _{calculado} = 27,13 | F _{8;2;0,10} = 3,13 |

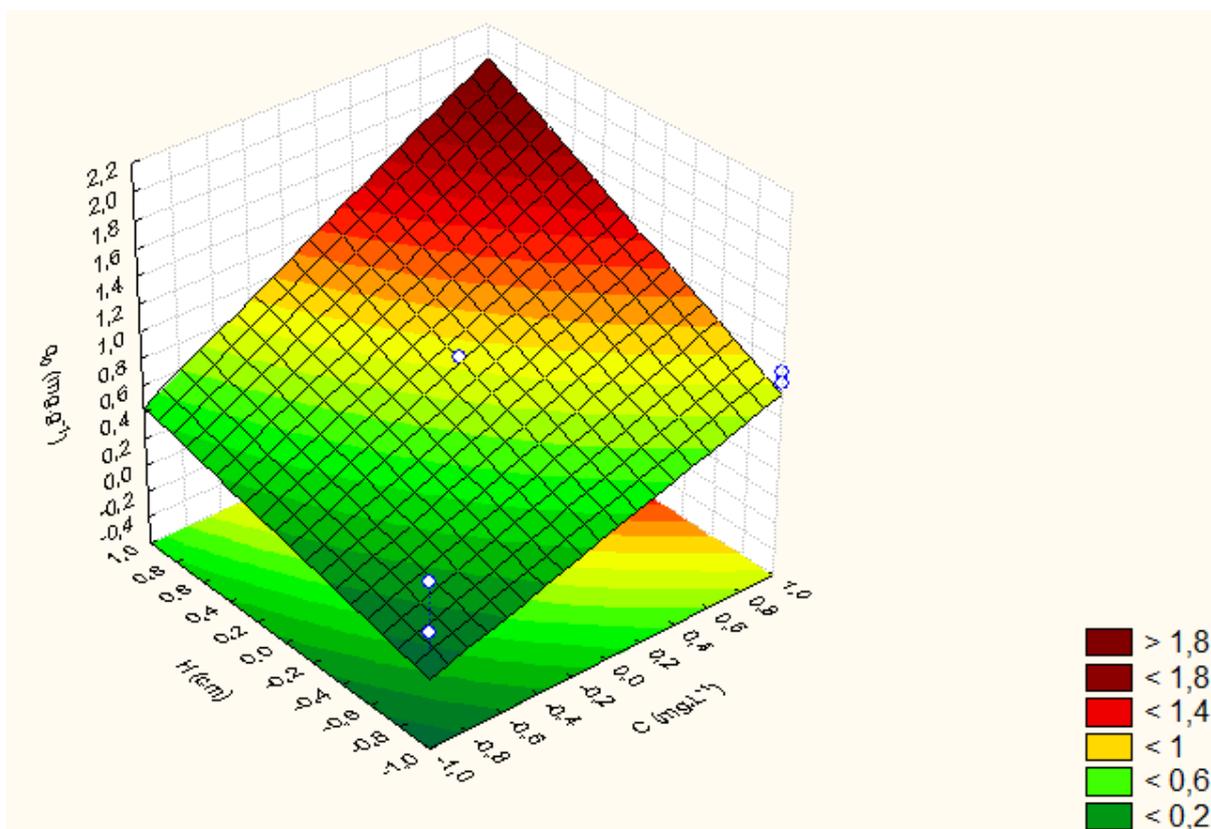
Baseado no resultado do planejamento experimental foi proposto um modelo codificado que relaciona a capacidade de adsorção (q_0) do carvão ativado da torta de mamona imobilizada em quitosana para o cobre com as variáveis estudadas, obtendo-se a equação 16.

$$q_0 (mg \cdot g^{-1}) = 0,844 + 0,161250H - 0,023750Q + 0,393750C + 0,088750HQ + 0,171250HC + 0,066250QC \quad (16)$$

Analisando-se a variância dos resultados (ANOVA) na Tabela 21, podemos observar que o teste F fornece com 90% de confiança que o $F_{calculado}$ é de 8,72 vezes maior que o $F_{tabelado}$ com 8 graus de liberdade para a regressão e 2 graus de liberdade para o resíduo, indicando que a regressão é altamente significativa e preditiva. Assim pode-se afirmar que o modelo da Equação 16 mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.

A Figura 37 apresenta a superfície de resposta obtida para o planejamento, relacionando as variáveis de entrada com a resposta obtida, quantidade adsorvida de cobre.

Figura 37. Superfície de resposta para adsorção de cobre em carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana.



Através da superfície de resposta, apresentada na Figura 37, verifica-se que a adsorção de cobre depende da concentração de alimentação e da altura do leito pois com o aumento destas variáveis há um aumento na quantidade adsorvida (q_0), e que a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações e maiores alturas.

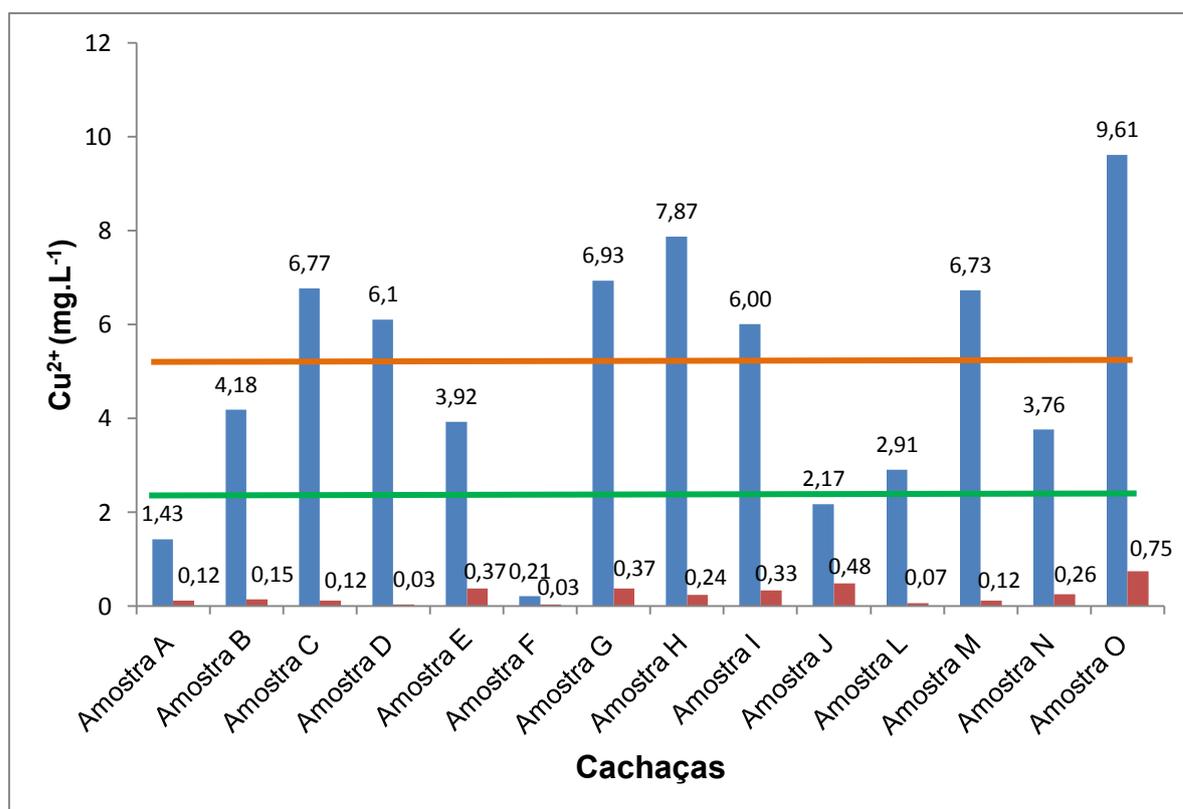
4.4 Testes preliminares frente a efluentes reais contendo Cu^{2+}

Para os testes preliminares frente a efluentes reais escolhemos trabalhar com as cachaças artesanais por ser um produto de grande produção por médios e pequenos produtores de nossa região, que utilizam alambiques de cobre na fabricação das cachaças.

Foram avaliadas 14 amostras distintas de nossa região, como mostra a Figura 33 Nas amostras analisadas, 12 (86%) estavam com teores de cobre acima de 2 mg.L^{-1} , chegando a atingir $9,61 \text{ mg.L}^{-1}$. Deste modo, apenas duas amostras

atenderam á legislação vigente. Após a adsorção com o carvão ativado houve redução da concentração de cobre para valores abaixo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em todas as amostras. Portanto, a adsorção com carvão ativado de torta de mamona permite a remoção da contaminação de cobre aguardente de cana produzidos em alambiques de cobre.

Figura 38. Concentração de cobre inicial (cor azul) e final (cor vermelha) em amostras de cachaças artesanais



Cantão et. al. (2010) utilizaram os aluminossilicatos zeólita e bentonita para remoção de íons cobre em cachaça. Os resultados evidenciaram que a bentonita foi mais eficiente na remoção do cobre do que a zeólita A redução foi de 29,4% em relação à testemunha, o que foi suficiente para resultar em um valor abaixo do limite máximo permitido pela legislação.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

O estudo de bioadsorção mostrou que o carvão TM 500-90 e o carvão da torta de mamona imobilizada em quitosana pode ser empregada como bioadsorvente alternativo, e de baixo custo, para ser utilizada na remoção de Cu (II).

Comparando as capacidades adsorptivas entre o carvão TM 500-90 e o carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana, foi possível constatar que a imobilização do carvão ativado é viável, pois não afetou a sua capacidade adsorptiva, tornando-se assim a utilização deste bioadsorvente possível em colunas de adsorção.

A partir da obtenção das curvas cinéticas foi possível verificar que a concentração do íon cobre na solução apresentou uma queda na concentração atingindo uma capacidade máxima de equilíbrio de 2,47 mg/g para o carvão TM 500-90, 1,96 mg/g para as esferas de quitosana e 2,34 mg/g para as esferas de carvão ativado da torta de mamona imobilizado em quitosana.

O estudo de equilíbrio da bioadsorção do íon cobre evidenciou que os modelos de Langmuir, para o carvão TM 500-90, e o de Freundlich, para o carvão da torta de mamona imobilizado em quitosana, descreveram bem o processo de adsorção.

Foi verificado através das curvas de ruptura dos ensaios preliminares do processo de bioadsorção em coluna de leito fixo, que ao utilizar uma faixa de concentração do íon cobre de até 20 mg/L, que o leito necessitaria de um longo tempo para atingir a saturação, embora apresentasse uma razão de C/C_0 em torno de 0,85 após 80 min de operação.

A análise estatística realizada gerou um modelo preditivo e estatisticamente significativo para a variável quantidade adsorvida do íon Cu^{2+} ao nível de 90% de confiança, e o efeito da concentração do metal na alimentação do leito foi o fator mais significativo seguido da altura do leito para a variável resposta quantidade adsorvida de íon metálico.

Para os testes preliminares frente a efluentes reais, neste caso a aguardente de cana, após a adsorção com o carvão ativado houve redução da concentração de cobre para valores abaixo de 0,5 mg/L. Portanto, a adsorção com carvão ativado de torta de mamona permite a remoção da contaminação de cobre aguardente de cana produzidos em alambiques de cobre.

CAPÍTULO VI

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Aplicar estes sistemas para a adsorção de outros íons metálicos para estudo em sistema estático e dinâmico.
- Estudar a viabilidade do carvão ativado da torta de mamona para o tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos.
- Fazer o estudo mais detalhado da bioadsorção com as aguardentes de cana.
- Ampliar o projeto já realizado para uma escala piloto.
- Realizar estudo completo da adsorção (adsorção/dessorção) para recuperação do metal e da biomassa em estudo.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste.** Journal of Hazardous Materials, p. 298 – 303, 2010.

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.

ALOMÁ, I.; MARTÍN-LARA M. A.; RODRÍGUEZ I. L.; BLÁZQUEZ G.; CALERO, M. **Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 43, n. 2, p. 275-281, 2012.

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).

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-a short review**. Adv Colloid Interface Science, v.152, p. 26-38, 2009.

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.

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.

BRUNAUER, S. *et al.* **On a theory of the Van der Waals adsorption of gases**. J. Am. Chem. Soc., v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Am. Chem. Soc., v. 60, p. 309-319, 1938.

CANUTO, M. F. C. S. **Estudo da cinética de bioadsorção do íon Cd²⁺ pela levedura *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande - PB, 2007.

CANUTO, M. F. C. S. **Remoção do íon Cd²⁺ por processo de biossorção em leito fixo usando levedura imobilizada em quitosana.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 113p., 2012.

CANUTO, M. F. C. S.; FERREIRA, J. M.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C.; MEDEIROS, M. R. **Remoção do Íon Metálico Cádmio (Cd²⁺) Utilizando Resíduo da Indústria Alcooleira.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v. 2, p. 29-33, 2007.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CASTILLA, M.C. **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón,** Departamento de Quimicalnorgánica, Facultadde Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

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 enviromental 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 Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions blue-green algae *Spirulina sp.*: Kinectcs, 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: 10 setembro 2013.

Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução Nº 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>, acesso em: 21 de julho de 2014.

COSTA, E. C.; BARBOSA, C. A. E. S.; GARCIA, H. L. **Pó das Sementes de Moringa oleifera como Adsorvente de Poluentes Metálicos**. Scientia Plena. Vol 9, num. 10. 2013.

COSTA, F. X.; BELTRÃO, N. E. M.; MELO FILHO, J. S.; SILVA, D. P.; DANTAS, G. F.; SILVA, F. E. A. **Avaliação da fisiologia e bioquímica da mamoneira em função da aplicação de composto orgânico de lixo e torta de mamona como fertilizantes**, Engenharia Ambiental, v. 8, n.1, p. 101-109, 2011.

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.

DE LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F.; DE SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. **Modified coconuts hellfibers: A Green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions**. Chemical Engineering Journal, v. 185-186, n. 0, p. 274-284, 2012.

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.

DORNELLAS DE BARROS, M. A. et al.; **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes**, Revista Tecnológica, Ed especial, p.65- 72, 2000.

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 *Eckloniamaxima*”**, Hydrometallurgy, v. 73, p. 1-10, 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.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; CONRADO, L. S.; CAVALCANTI, E. B.;GOMES, W. C.**Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae***. Química Nova, v.30, p. 1188-1193, 2007.

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.

FU, G. Q.; SHI, K. Y.; YUAN, Z.; NIU, W. Q.; HE, B. L.; LIU, B. et al. **A modified chitosan adsorbent for selective removal of low density lipoprotein**. Chinese Chemical Letters, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 347-349, Apr. 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.

GAEE, A.; SHARIATY-NISSAR, M.; BARZIN, J.; ZARGHAN, A. **Adsorption of copper and nickel ions macroporous chitosan membrane: Equilibrium study.** Applied Surface Science, v. 258, n. 19, p. 7732-7743, 2012.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles.** Prentice Hall, 2003.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**, PTR Prentice Hall, EUA, 4ª ed., 1026 p., 1993.

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.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias – Operações de Transferência de Massa**, Editora do Autor, Vol. 4, São Paulo–SP, 1988.

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.

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

HO.S.Y; MCKAY.G, **Sorption of dye from aqueous solution by peat**, Chemical Engineering journal 70, p.115-124, 1998.

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.

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. **Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks**. *Desalination*, v. 228, p. 108–113, 2008.

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, A. C. G. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico à base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

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.

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 Cu²⁺ ion**. *Journal Hazardous Materials*, v.85, n.3, p. 301-315, 2001.

KLEINUBING, S.J. **“Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo”**. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas – SP, 2006.

LACERDA, R. S. **Caracterização química, bioquímica e físico-química da torta de mamona para seu aproveitamento na produção de material biodegradável e na alimentação animal**. Tese de Doutorado, Pirassununga – SP, 209 p., 2013.

LARSEN, V. J.; SCHIERUP H. H. **The Use of straw for removal of heavy metals from washesater**. *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, L.M.R.; ALSINA, O.L.S de; SILVA, V.L. de M.; SANTOS, T.C. dos; SOUZA, R.S. **Avaliação da ampliação de escala na adsorção de gasolina em leito fixo com biomassa bagaço de cana-de-açúcar**. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu – PR, 2010.

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.

LIU, C.; NGO, H. H.; GUO, W.; TUNG, K.-L. **Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water**. Bioresource Technology, v. 119, n. 0, p. 349-354, 2012.

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**.JournalWaterPollutionControlFederation, v.47, p.962-975, 1975.

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, R.M.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E.C.; FRANCO, T.T. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno**. In: 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas - SP, p. 1-6, 2006.

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

MUZZARELLI, R.; MUZZARELLI, C.; HEINZE, T., **Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical Sciences Polysaccharides I**. Advances in Polymer Science. Springer Berlin-Heidelberg, v. 186, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; DINESH KUMAR M.; SELVI K.; ASHRUFFUNISSA BEGUM, R.; VANATHI T.; YAMUNA R.T. **“Waste” coir pith – a potencial biomass for the treatment of dyeing wastewaters**. Biomass and Bioenergy, v. 21, n. 6, p. 477-483, 2001.

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 FeCl₃, como agente ativante,** Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

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.

PARIZE, A. L. **Microesferas de quitosana contendo corante urucum preparadas pelas técnicas de coacervação, impregnação e spray drying.** Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PEREIRA JUNIOR, V. A.; ARRUDA, I. N. Q.; BEMME, L. C.; OLIVEIRA, K. A. M.; STEFANI, R. **Caracterização térmica e espectroscópica de microcápsulas de quitosana incorporada de própolis.** Revista eletrônica da Univar, v. 2, n. 10, p. 161-165, 2013.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H.; **“Manual da Engenharia Química”.** Traduzido por MACEDO, H. e outros. Guanabara Dois, Rio de Janeiro – RJ, 5ª edição, cap.16, 1980.

PERWAK, J.; BYSSHE, S.; GOYER, M. **Na exposureandriskassessment for copper.** Washington, DC: EPA. EPA-440/4-81-015, 1980.

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

PINO, G. A. H. **Biossorção 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.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II)**. Acta Amazônica, vol. 42(4), p. 541 – 548, 2012.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. **Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ 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 metais removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling**. Separation and Purification Technology, V. 24, p. 389 – 401, 2001.

RINAULDO, M. **Chitin and chitosan: Properties and applications**. Progress in Polymer Science. v. 31, p. 603-632, jul. 2006.

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.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption**, Journal of Environmental Management 70, 157-164, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption – Theory & Practice**. Fortaleza, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

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.

SAMPAIO, L. R. **Produção e avaliação de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 110p., 2009.

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.

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).

SHINDE, R. N.; DAS, S.; ACHARYA, R.; RAJURKARB, N. S.; PANDEYET, A.K. **Iron-complexed adsorptive membrane for As(V) species in water**. Journal of Hazardous Materials, v. 233-234, p. 131-139, 2012.

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

SIBEL, O. **A survey of Turkish pre-service science teachers' attitudes toward the environment.** Eurasian J. of Educational Research, v. 12, n. 46, p. 121-140, 2012.

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 NETO, V. O. **Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza-CE, 170 p., 2012.

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-TallerIberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental, Fortaleza, Brasil, 2005.

SOUSA, F. W.; SOUSA, M. J.; OLIVEIRA, I. R. M.; OLIVEIRA A. G.; CAVALCANTE, R. M.; FECHINE, P. B. A.; NETO, V. O. S.; DE KEUKELEIRE, D. **Evolution of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ion from wastewater of na electroplating factory**. Journal of Environmental Management, v. 90, n. 11, p. 3340-3344, 2009.

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, 6°, 2006, Maringá. Anais do 6° 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.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. **Continuous Biosorption of Cu and Zn by Immobilized Waste Biomass Sargassum sp.**, Process Biochemistry, v.36., p. 869-873, 2001.

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.cpatia.embrapa.br>>. Acesso em: 19 junho de 2014.

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

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

WAN NGAH, S. W.; GHANI, S. A.; KAMARI, A. **Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads**. Bioresource Technology, v. 96, p. 443, 2011.

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.