



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

Iranilma Maciel Nascimento

**PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA
PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE E CÁLCIO**

Campina Grande – PB

2014

Iranilma Maciel Nascimento

**PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA
PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE E CÁLCIO**

*Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado a Universidade Estadual da
Paraíba - UEPB em cumprimento à exigência
para obtenção do Título de graduado em
Química Industrial.*

Orientadores: Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva

Dr. Everaldo Paulo de Medeiros (Embrapa Algodão)

Campina Grande – PB

2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

N244p Nascimento, Iranilma Maciel.
Produção de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre e cálcio [manuscrito] / Iranilma Maciel Nascimento. - 2014.
44 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva, Departamento de Química".

1. Quimissorção. 2. Metais. 3. Coprodutos Agrícolas. I.
Título.

21. ed. CDD 547

Iranilma Maciel Nascimento

**PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA/
PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE E CÁLCIO**

APRESENTADO EM: 04 / 12 / 2014.

NOTA: 10,0 (Dez)

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva
(Orientadora/ DQ/ UEPB)



Dr. Everaldo Paulo de Medeiros
(Orientador/ Embrapa Algodão)



Prof.^a Dr.^a Ligia Maria Ribeiro Lima
(Examinadora/ DESA/ UEPB)



Prof.^a Msc. Maria Janaina de Oliveira
(Examinadora/ DQ/ UEPB)

Campina Grande – PB

2014

AGRADECIMENTOS

À **Deus** por todo amor e iluminação nas horas mais difíceis.

À minha querida **Mãe**, por toda dedicação e luta diária para me dar a oportunidade de ir mais além na vida. A Senhora meu eterno MUITO OBRIGADA.

Ao meu **Esposo Neto** por todo amor, paciência, companheirismo e apoio ao longo desta caminhada.

Aos meus Irmãos, **Sanilma e Samuel**, meus eternos companheiros.

À minha orientadora **Prof.^a Dr.^a Vera Lucia Meira de Moraes Silva** por me receber com carinho e atenção. Por contribuir muito para o enriquecimento deste trabalho. Agradeço por todo incentivo, força e ajuda sempre.

Ao meu orientador do PIBIC, **Dr. Everaldo Paulo de Medeiros** Pesquisador da Embrapa Algodão, que me ofereceu a oportunidade e confiou a mim a realização deste trabalho na Embrapa Algodão, crendo sempre na minha capacidade em desenvolvê-lo. Agradeço por todo incentivo e por todos os ensinamentos concebidos durante esta etapa da minha vida.

À **Prof.^a Dr.^a Lúgia Maria Ribeiro Lima** por todos os ensinamentos ao longa da graduação e por aceitar em participar da banca examinadora.

À **Prof.^a Msc. Maria Janaina de Oliveira** por aceitar em fazer parte da banca examinadora.

À **Embrapa Algodão**, em especial ao Laboratório Avançado de Tecnologia Química (**LATECQ**) por ceder todo o espaço físico para a realização deste trabalho.

À toda equipe do **LATECQ**, em especial à **Lúgia e Edijane** pela amizade conquistada, pelo companheirismo, pelos momentos de convivência e descontração e pelos conselhos sempre dados quando eu tanto precisava.

À UEPB, por me conceder a oportunidade de estudar.

À todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para realização deste trabalho.

À todos o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Devido ao avanço industrial nas últimas décadas, um fator preocupante para a sociedade são os impactos ambientais gerados por estas atividades, ou seja, o lançamento de resíduos que vem a causar impactos negativos ao meio ambiente e grande parte desses resíduos encontra-se contaminados principalmente por metais. Na busca de um processo que remova ou minimize essas substâncias em águas e efluentes domésticos e industriais, a adsorção destaca-se por ser um processo simples, de baixo custo e atrativa quando emprega-se biomassa oriunda de coprodutos agrícolas de baixo valor. Dentre os coprodutos, a torta de mamona se destaca pela presença de substâncias tóxicas que a torna imprópria para uso como fonte de nitrogênio vegetal em produtos convencionais. Com intuito de agregar valor a torta de mamona como um novo produto tecnológico com maior impacto em relação a sua matéria-prima (fonte de proteína e de nitrogênio), objetivou-se com este trabalho produzir um bioadsorvente na forma de carvão ativado de torta de mamona e avaliar o seu potencial na remoção de Cu^{2+} e Ca^{2+} em soluções aquosas utilizando a adsorção como processo de separação. A torta de mamona foi obtida em prensa manual, peneirada a 0,5 mm de granulometria. O material foi caracterizado quanto ao teor de água e óleo, além de cinzas totais. Em sequência a torta de mamona foi submetido a carbonização para obtenção do carvão a 500°C durante 90 min usando um forno mufla. A ativação do carvão foi realizada em solução saturada KOH observando a proporção com o adsorvente (3 - KOH:1 - adsorvente, m/ m). A concentração de estudo para ambos os íons foi de 100 mg L^{-1} . Em seguida o estudo cinético para os íons cobre (II) e cálcio foi realizado em tempos pré-determinados. Os resultados, evidenciaram que o equilíbrio foi atingido aos 90 min para os íons cobre (II) e 120 min para os íons cálcio constituindo de uma percentagem de remoção de 99,2% e 74,0%, respectivamente. Verificou-se também que a quantidade adsortiva do cobre (II) foi $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ e para o cálcio de $7,4 \text{ mg g}^{-1}$. Para tanto, o melhor modelo matemático para explicar a cinética de adsorção neste trabalho foi o de pseudo-segunda ordem. Neste contexto, os carvões ativados oriundos da torta de mamona são eficientes para remoção de íons cobre (II) e íons cálcio, o que poderá ser uma alternativa de baixo custo para produção de bioadsorventes.

PALAVRAS-CHAVE: Quimissorção, Metais, Coprodutos Agrícolas.

ABSTRACT

Due to industrial progress in recent decades, a concern to society is the environmental impact generated by these activities, what means that the release of waste coming to cause negative impacts on the environment and much of this waste is found contaminated mainly by metals. Searching for a process to remove or minimize these substances in water and domestic and industrial wastewater, adsorption stands out for being a simple process, low cost and attractive when is employed biomass coming from low-value agricultural co-products. Among the co-products, the castor meal stands out for the presence of toxic substances making it unfit for use as a plant nitrogen source in conventional products. Seeking to add value to castor bean as a new technology product with greater impact for their raw material (source of protein and nitrogen), the aim of this work was to produce a bioadsorbent in activated carbon form of castor meal and evaluate their potential for the removal of Cu^{2+} and Ca^{2+} in aqueous solutions using adsorption and separation process. The castor meal was obtained in manual press sieved to 0.5 mm particle size. The material was characterized as the water and oil content, and total ashes. After that the castor meal was subjected to carbonization for obtaining charcoal using a muffle furnace 500 °C for 90 min. The activated charcoal was held in saturated KOH observing proportion to the adsorbent (3 - KOH: 1 - adsorbent m / m). The concentration study for both ions was 100 mg L⁻¹. Then, the kinetic parameters for copper (II) ions and calcium was carried out at predetermined times. The results indicated that equilibrium was reached at 90 min for copper (II) ions and 120 min for calcium ions resulting in a removal rate 99.2% and 74.0%, respectively. It was also found that the adsorption amount of the copper (II) was 2.5 mg g⁻¹ and calcium 7.4 mg g⁻¹. Therefore, the best mathematical model to explain the adsorption kinetics in this work was the pseudo-second order. In this context, the activated carbons derived from the castor bean are efficient for the removal of ions copper (II) and ions calcium, which could be a low cost alternative to production bioadsorption agents.

KEYWORDS: adsorption, metals, castor meal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sementes BRS Energia	27
Figura 2 – Protótipo da mini-prensa Laboratorial.....	28
Figura 3 – Torta de mamona peneirada.....	30
Figura 4 – Carvão macerado.....	30
Figura 5 – Estrutura do Complexo quelato do cálcio.....	33
Figura 6 – Titulação de cálcio, mudança de coloração do rosa para o roxo	33
Figura 7 – Cinética de bioadsorção do Cu^{2+} no carvão obtido da cultivar BRS Energia, (A) Concentração final do adsorvato na fase fluida (mg L^{-1}) versus tempo (min) e (B) Quantidade adsorvida (mg g^{-1}) versus tempo (min).....	36
Figura 8 – Cinética de bioadsorção do íon Ca^{2+} no carvão ativado com KOH da cultivar BRS Energia, (A) Concentração final do adsorvato na fase fluida (mg L^{-1}) versus tempo (min) e (B) Quantidade adsorvida (mg. g^{-1}) versus tempo (min).....	37
Figura 9 – Ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, (A) Adsorção de Cobre; (B) Adsorção de Cálcio.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das concentrações da dureza da água.....	19
Tabela 2 – Valores de percentagem da composição da torta de mamona.....	35
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos segundo o modelo de Pseudo-segunda ordem para remoção do íon Cu^{2+} em carvão ativado e íon Ca^{2+} para o carvão ativado com KOH.....	39

LISTA DE SIGLAS

AOAC	Association of Analytical Communities
C	Concentração
Ca	Cálcio
CaCl ₂ .2H ₂ O	Cloreto de Cálcio dihidratado
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
Cd	Cádmio
Cm	Centímetro
CNPA	Centro Nacional de Pesquisa do Algodão
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sulfato de Cobre Pentahidratado
EDTA	Ácido Etileno Diamino Tetra-Acético
Fe	Ferro
g	Gramma
Hg	Mercúrio
K ₁	Constante de velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem
K ₂	Constante de velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem
KOH	Hidróxido de Potássio
L	Litro
LATECQ	Laboratório Avançado de Tecnologia Química
mg	Miligramma
min	Minuto
mL	Mililitro
mol	Quantidade de Matéria
NaOH	Hidróxido de Sódio
°C	Graus Celsius
pH	Potencial Hidrogeniônico
Q _{e (exp)}	Capacidade adsortiva experimental
q _e	Quantidade adsortiva no equilíbrio

q_t	Quantidade adsortiva no tempo
R^2	Coeficiente de Correlação
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 ÁGUA POTÁVEL E SUA CONTAMINAÇÃO.....	16
3.2 METAIS DE TRANSIÇÃO.....	16
3.2.1 Cobre	17
3.3 DUREZA DA ÁGUA.....	18
3.3.1 Cálcio	19
3.4 ADSORÇÃO.....	20
3.4.1 Cinética de Adsorção	21
3.4.1.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem.....	21
3.4.1.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.....	22
3.5 BIOADSORVENTES.....	22
3.5.1 Torta de Mamona	23
3.6 CARVÃO ATIVADO.....	23
3.6.1 Ativação Física	25
3.6.2 Ativação Química	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS.....	27
4.2 OBTENÇÃO DA TORTA DE MAMONA.....	27
4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....	28
4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS.....	29
4.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO.....	29
4.6 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO- ATIVAÇÃO-FÍSICA.....	30
4.7 ATIVAÇÃO QUÍMICA.....	31
4.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	31
4.8.1 Cinética de Adsorção do Cobre	31
4.8.2 Determinação espectrométrica do teor de cobre (II)	32
4.8.3 Cinética de Adsorção de Cálcio	32
4.8.4 Determinação do Teor de Cálcio	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA TORTA DE MAMONA.....	35
5.2 ESTUDOS CINÉTICOS.....	35
5.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas	35
5.2.2 Modelagem Cinética	38
CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se dado uma atenção especial aos impactos causados pelo lançamento de efluentes produzidos em longa escala pelo setor industrial. Pode-se dizer que esse impacto ao meio ambiente é designado por poluição que é caracterizada como sendo uma alteração indesejável, podendo ser de origem física, química ou biológica, além de ser provocada também pelas atividades e intervenções humanas no meio ambiente, que possa causar dano à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos ou ainda deteriorar materiais causando um impacto negativo ao meio ambiente e a sociedade (PEREIRA, 2004).

Dentre os poluentes, os metais de transição são os mais conhecidos devido a gama de aplicabilidade no setor industrial. Por serem considerados, em concentrações elevadas, substâncias muito tóxicas à vida, e não compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes industriais, diversos autores afirmam que efluentes contendo essas substâncias em sua composição não devem ser lançados em rede de esgoto doméstico devido a ação tóxica (AGUIAR *et al*, 2002).

Entre outros poluentes que interferem diretamente ou indiretamente no meio ambiente, estão os cátions cálcio e magnésio, que quando presente em água provocam aumento da dureza e, por sua vez, quando em concentrações elevadas causa danos à saúde favorecendo o desenvolvimento de doenças, e, quando utilizadas em processos industriais tenderá a provocar incrustações nas paredes das tubulações.

Desta forma os resíduos que contém íons cobre (II) e cálcio possuem alto poder de contaminação, os quais podem chegar a atingir os lençóis freáticos ou até mesmo reservatórios e rios, que constituem fontes de abastecimento de água das cidades (DEL RIO, 2004). Quando detectada, a ingestão destes íons, a manifestação dos sintomas de toxicidade está associada à dose e pode se distribuir por todo organismo afetando vários órgãos.

Portanto, a remoção desses íons em efluentes é de grande importância quando se observa as consequências ambientais e de reuso de efluentes. Um tratamento que visa a redução ou até mesmo a eliminação desses íons de efluentes é o processo de adsorção, o qual é considerado uma alternativa viável, visto que, o adsorvente pode ser comercial ou

produzido a partir de biomassas, destacando-se por ter uma elevada eficiência na remoção de metais e ser de baixo custo quando comparado com outros métodos de tratamentos.

Estudos evidenciam que o uso de resíduos agrícolas como adsorventes para o tratamento de efluentes visando a remoção de metais pesados, compostos orgânicos, corante e entre outros é uma alternativa viável, uma vez que são renováveis, de baixo custo e disponível em grande quantidade (NUNES et al, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir um bioadsorvente na forma de carvão ativado a partir da torta de mamona da cultivar BRS Energia e avaliar o seu potencial na remoção de íons cobre(II) e íons cálcio utilizando a adsorção como processo de separação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e caracterização do material bioadsorvente;
- Avaliação dos materiais: Determinar o tempo de equilíbrio e a capacidade de adsorção de íons cobre (II) e íons cálcio usando como bioadsorvente carvão ativado a partir da torta de mamona BRS Energia;
- Definir modelos cinéticos de adsorção com base em estruturas químicas identificadas na torta de mamona da BRS Energia.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÁGUA POTÁVEL E SUA CONTAMINAÇÃO

A água é um recurso indispensável para a sobrevivência da espécie humana. Considerando que somente 0,02% da água existente é apropriada para consumo, então, surge a necessidade de sua preservação (COSTA *et al*, 2009).

O acelerado desenvolvimento industrial e aumento populacional ocorridos nas últimas décadas, tem gerado diversos problemas ambientais. Um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água, seja ele por ações industriais no lançamento de concentrações acima do permitido de efluentes contendo metais pesados ou de contaminantes emergentes que são tóxicos e não biodegradáveis que podem gerar impactos nocivos ao meio ambiente (PINO E TOREM, 2011).

Costa *et al.*(2009) em seus estudos afirma que a água está poluída quando a sua composição ou o seu estado estiver de tal modo alterado que já não reúne as condições necessárias (propriedades físicas, químicas e biológicas) para utilização, para as quais estava destinada no seu estado natural. Em contrapartida, outros pesquisadores afirmam que a poluição é ocasionada por adição de substâncias ou formas de energia que venham de alguma maneira alterar as propriedades físicas e químicas do corpo d'água impossibilitando seu uso posterior.

Assim sendo, a necessidade do tratamento de efluentes líquidos, como águas residuárias e despejos industriais, antes de serem lançados nos rios e corpos receptores é imprescindível. Em razão do impacto ambiental ocasionado por resíduos, torna-se necessária a busca de processos alternativos para tratamentos de efluentes contaminados e tratamentos de corpos d'água, visando uma melhor qualidade ambiental (PEREIRA, 2004).

3.2 METAIS DE TRANSIÇÃO

Entende-se por metais de transição um grupo de elementos que ocupam as colunas centrais da tabela periódica, e possuem densidade atômica maior que $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ e massa atômica maior que 20, o mesmo não tem função para o organismo e são tóxicos em

qualquer concentração e geralmente são provenientes de um descarte inadequado de um rejeito do meio ambiente (LIMA E MERÇON, 2011).

Os metais de transição possuem geralmente poluentes, que requer uma atenção especial, pois não são degradados quimicamente e nem biologicamente. Logo, se acumulam nas cadeias alimentares. A presença desses metais no organismo, acaba atraindo para si dois elementos essenciais: proteínas e enzimas. Quando absorvidos, os metais tóxicos se depositam nos tecidos ósseos e gordurosos e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação, podendo provocar doenças (SIGNINI E ARRUDA, 2010).

Para Veneu *et al.* (2012) os metais Cd, Hg e Pb podem tornar-se extremamente tóxicos e prejudicial à saúde para os seres vivos, as formas iônicas de Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Co e Cr embora essencial para as plantas e animais, quando presentes podem ser muito maléficose para os organismos vivos.

Dentre os metais, o cobre merece especial destaque, devido à grande aplicabilidade no setor industrial.

3.2.1 Cobre

O cobre é um metal de transição pertencente ao grupo 11(IB) da tabela periódica, possui número atômico 29, massa molar $63,6 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $8,92 \text{ g cm}^{-3}$. É um metal de cor vermelho-amarelado, que apresenta estados de oxidação +I, +II e +III, entre os estados o mais encontrado e o único em solução é o íon hidratado simples de valência (+II) que também é considerado o mais estável, abundante e tóxico comparando com os demais estados que geralmente são encontrados na forma complexada ou insolúvel (PINTO *et al*, 2012).

Por apresentar características de maleabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e durabilidade, o cobre tem sido amplamente aplicado na indústria de galvanoplastia como também nas indústrias do transporte, da eletrônica, da construção, da automobilística além de ganhar destaque no setor de mineração ou seja na produção de ligas, utensílios de cozinha entre outras aplicações (GUNTHER, 1998).

Segundo a Resolução do CONAMA nº410 (Brasil, 2011), que dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem

como condições e padrões de lançamento de efluentes, o limite máximo permissível de cobre presente em um efluente industrial para descarte é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

O cobre é elemento essencial para os seres vivos. No homem, ele participa na formação das hemácias e dos leucócitos e é componente de muitas enzimas. A deficiência deste elemento no organismo humano poderá causar anemia hipocrônica, distúrbios de crescimento e anormalidade vasculares. Enquanto que a exposição oral a níveis elevados poderá ocasionar vômito, diarreia, cólica estomacal e náusea em consequência do efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal (SAMPAIO, 2009; PAREY, 1999; OLIVEIRA, 2011; MASON, 1979).

De modo geral, a toxicidade do cobre aumenta com a sua solubilidade, a adsorção do cobre é influenciada pelas variações de temperatura, salinidade, pH e dureza da água que modificam a permeabilidade dos tecidos agindo sobre a velocidade do metabolismo e, da sua excreção (PEREIRA, 2004).

3.3 DUREZA DA ÁGUA

Um dos impasses que inviabiliza o uso das águas subterrâneas é a dureza, considerada uma característica tanto natural da água pela presença de íons cálcio e magnésio oriundos do contato direto da água com rochas calcárias e dolomíticas (WHO, 2007 e SANTOS, 2008), como também antropogênica que refere-se ao lançamento de efluentes industriais (BRASIL, 2006).

De acordo com padrão de potabilidade para águas de abastecimento é identificado que o máximo de dureza da água permitido para consumo humano é de $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. Estudos evidenciam que o dado apresentado é encontrado em águas superficiais do Brasil, podendo ocorrer, em maior proporção em aquíferos subterrâneos (BRASIL, 2006).

Por sua vez a dureza divide-se em temporária e permanente. Sendo que a temporária é ocasionada pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio. Esse termo referencia a ação do calor quando se decompõem em gás carbônico. Já a dureza permanente é devido a presença de cloretos, nitratos e sulfatos, os quais não são suscetíveis à decomposição pela ação do calor. A soma dos dois tipos de dureza origina-se a chamada dureza total da água (BRASIL, 2009).

A dureza quando identificada, é expressa em mg.L^{-1} de equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3) e é classificada de acordo com a concentração dos íons em água como mostrada abaixo na **Tabela 1**.

Tabela 1. Classificação das Concentrações da dureza da água.

CLASSIFICAÇÃO DA DUREZA DA ÁGUA	
Grau de dureza da água	Carbonato de cálcio mg/L CaCO_3
Mole	< 50 mg/L de CaCO_3
Moderada	Entre 50 $\text{mg/L e 150 mg/L de CaCO}_3$
Dura	Entre 150 $\text{mg/L e 300 mg/L de CaCO}_3$
Muito Dura	> 300 mg/L de CaCO_3

Fonte: BRASIL (2006).

Estudos evidenciam que a dureza da água proporcionará sabor desagradável, efeitos laxativos e reduz conseqüentemente a formação de espumas de sabão. Para o abastecimento industrial a dureza da água pode provocar incrustações nas tubulações devido ao aumento da temperatura nas caldeiras como também em trocadores de calor. Esse efeito ocorre devido aos carbonatos precipitarem e em conseqüência disso, provocará nas tubulações entupimentos, perda de eficiência ou até mesmo explosão. A dureza da água também interfere na eficiência de alguns medicamentos como a oxitetraciclina, que é inativada pelos íons de cálcio, magnésio e ferro quando presentes (SANTOS, 2008).

3.3.1 Cálcio

O metal cálcio pertencente à família 2A da tabela periódica, é um metal alcalino terroso de cor branco prateado. Devido a sua alta reatividade o mesmo não é encontrado em forma pura devendo para uso em laboratório ser isolado por processos químicos. Está presente nos ossos dos animais, nos laticínios e dissolvido em águas subterrâneas.

O cálcio é um elemento fundamental ao organismo, sendo adquirido através da ingestão diária de água e alimentos que o contém. Esse mineral exerce funções reguladoras do organismo, tais como contração e relaxamento muscular, coagulação do sangue, transmissão dos impulsos nervosos, ativação das reações enzimáticas e

estimulação da secreção hormonal. Se houver deficiência do cálcio na alimentação, o organismo tende a manter seus níveis sanguíneos de três formas: diminuindo a excreção, aumentando a absorção e retirando dos ossos (BATTESTIN *et al*, 2002). Enquanto que a exposição oral a níveis elevados do cálcio, vem a causar danos à saúde favorecendo o desenvolvimento de doenças.

3.4 ADSORÇÃO

Entre os tratamentos clássicos existentes, o processo de adsorção envolvendo biomassa residual para tratar efluentes, tem despertado grande interesse nos últimos anos por ser eficiente e economicamente viável. Entre as aplicações do processo de adsorção estão a remoção de cores, odores ou gosto; tratamentos de purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos (PIETROBELLI, 2007).

Para Rodrigues *et al.* (2006) o fenômeno de adsorção ocorre devido a presença de diversos grupos funcionais que constituem a biomassa, tais como celulose, polioses, proteínas e lignina. Assim, a adsorção resulta de interações eletrostáticas e também da formação de complexos entre íons metálicos com grupos funcionais presentes na superfície celular, quando estes exibem alguma afinidade química ou física pelo metal.

Para Camargo *et al.* (2005) o processo de adsorção ocorre porque átomos da superfície tem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície possuem uma força resultante na direção normal a superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada.

Segundo Salame e Baandorz, (2003) o processo de adsorção, depende de vários fatores, dentre eles se destacam natureza do adsorvente, adsorvato e das condições de adsorção. Para Sampaio (2009), os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética são: velocidade de agitação, relação sólido líquido, tamanho das partículas, concentração inicial, natureza do adsorvente, área de superfície e temperatura.

O processo de adsorção pode ocorrer com todos os tipos de interfaces, tais como gás - sólido, solução - sólido, solução - gás. Os tipos principais de adsorção são: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado a superfície por forças de van de Waals, além de outras forças, tais quais forças

eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Já a adsorção química é específica, envolve a formação de um composto bidimensional e há transferência de elétrons (NUNES, 2009).

3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, ou seja, a velocidade do processo de adsorção do adsorvato no adsorvente, além de serem utilizadas para o esclarecimento de um processo e atuarem como uma ferramenta na implementação de uma nova tecnologia.

É reportado por diversos autores, que inúmeros modelos são utilizados para modelar os dados experimentais, entre eles, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem, são bastante utilizados pela simplicidade dos cálculos, sendo assim instrumento de trabalho desta pesquisa.

3.4.1.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo Pseudo-Primeira Ordem, foi descrito em 1898 por Lagergren que desenvolveu este modelo para adsorção em sistemas líquidos-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. A equação **(1)** expressa a forma linearizada do modelo:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1)$$

Em que:

K_1 = Constante da velocidade da adsorção de Pseudo de 1ª ordem;

t = tempo de adsorção (min^{-1});

q_e = quantidade adsorvadas no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t = quantidade adsorvadas no tempo (mg.g^{-1})

Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção então, a equação é geralmente aplicada acima dos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU e TESER, 2000 e SOUSA, 2007).

3.4.1.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

A equação de Pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de sorção da fase sólida. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU e TESER, 2000).

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de Pseudo 2ª ordem é expressa na forma linearizada da equação **(2)**.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Em que:

t = tempo (min);

q_e = quantidade adsortiva no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_t = quantidade adsortiva no tempo t (mg g⁻¹);

k₂ = Constante de velocidade de adsorção de Pseudo –segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

3.5 BIOADSORVENTES

Entende-se por adsorventes substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (FRANCHI, 2004).

Entre os adsorventes porosos que constituem de uma grande superfície interfacial, encontram-se as zeolitas, carvão mineral, biomassas, sílica gel e a alumina ativada. Enquanto que os materiais utilizados como bioadsorventes, o biocarvão produzido por resíduos agrícolas tem ganhado destaque, por ser uma biomassa barata e com propriedades físico-químicas adequadas para o processo. Além de contribuir para a redução dos custos na eliminação dos resíduos (INYANG *et al*, 2012).

Uma alternativa no processo de bioadsorção de metais é a utilização do carvão originado de torta de mamona. A torta da mamona é um coproduto na obtenção do biodiesel, que, quando não utilizado como adubo orgânico é geralmente descartado. Estudos sobre o reaproveitamento de coprodutos gerados na cadeia produtiva do biodiesel,

sobretudo torta, são bastante promissores para utilizar como biossorventes em efluentes contaminados e tratamento de água.

3.5.1 Torta de Mamona

A mamoneira pertence à família das Euphorbiáceae, a qual reúne um grande número de plantas de regiões tropicais (BELTRÃO et al., 2001). Apresenta pouca exigência de clima e solo para o cultivo, entretanto para produção em escala comercial deve atender as recomendações agronômicas e de zoneamento para a cultura (AMORIM NETO et al., 2001).

A mamona se destaca pelo seu principal produto, o óleo vegetal, o qual apresenta na sua cadeia carbônica um grupo hidroxila que permite ao óleo ser solúvel em álcoois com baixa massa molecular (AZEVEDO et al., 1997).

Embora o óleo seja o seu principal produto, Savy Filho e Banzato (1983) classificam a torta como sendo o coproduto mais tradicional obtido a partir da extração de óleo das sementes que é usada principalmente como adubo de alta qualidade pois tem alto teor de nitrogênio.

Embora o óleo seja o principal produto da mamona, os coprodutos gerados do seu processamento também têm grande importância, pois contribuem para o aumento da cadeia produtiva dessa oleaginosa. O principal coproduto da mamona é a torta que é obtida a partir da extração de suas sementes.

Devido a presença de substâncias alergênicas em sua composição, a torta de mamona não é utilizada para fins alimentício como ração animal, pois o processo de detoxificação é complexo e de custo elevado. Desta forma, surge então a necessidade de agregar valor a torta de mamona e para isso, uma alternativa é o seu uso como novo produto tecnológico, na forma de bioadsorvente no tratamento de águas contaminadas e efluentes contendo metais.

3.6 CARVÃO ATIVADO

Entende-se por carvão ativado materiais carbonáceos de estrutura porosa, constituída por uma base gráfica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma

série de elementos como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio que se apresentam como grupos funcionais (MACEDO, 2005; COUTO, 2009).

Desde a antiguidade, o uso de carvão ativado já era explorado pelos egípcios para utilizá-lo na purificação de água e óleo (SCHETTINO JR, 2004). No final do século XVIII o uso do carvão no setor comercial se alastrou e sua primeira aplicação comercial foi como agente de descoloração na indústria de cana-de-açúcar, esta descoberta levou a intensificação do uso de carvão nas refinarias de açúcar. Passaram-se os anos e hoje, a utilização do carvão ativado expandiu-se grandemente sendo empregados no tratamento de purificação de água e efluentes, desodorização, desintoxicação, filtração, descoloração, remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas dentre outros (NIEDERSBERG, 2012).

Alguns aspectos são importantes para avaliar o desempenho do carvão ativado como adsorvente, dentre eles pode-se destacar a porosidade e características morfológicas que por si só envolvem volume e diâmetro dos poros, área superficial disponível para o adsorvato, grupos funcionais alojados na superfície, teor de impurezas minerais e entre outras.

Ao lado dos crescentes problemas provocados pela contaminação do meio ambiente, pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de materiais alternativos que sejam renováveis e de baixo custo. Exemplos comuns de trabalhos que utiliza carvão ativado como adsorvente alternativo para remoção de diversos tipos de poluentes são: adsorção de corantes (DENG *et al*, 2011; ROCHA *et al*, 2012; VARGAS, *et al*. 2011; LI LI *et al.*, 2010), remoção de resíduos de paracetamol e ibuprofen em efluentes hospitalares (MESTRE *et al*, 2011), avaliação do processo de adsorção de cobre (II) por carvão obtido do caroço de buriti (PINTO *et al*, 2012); adsorção do cobre por carvão utilizando endocarpo de noz de macadâmia e semente de goiaba (ROCHA *et al*, 2006) e entre outros.

De acordo com a literatura há dois processos que são aplicados na obtenção do carvão ativado que são eles: ativação física e ativação química, está por sua vez, leva a formação de sítios eletricamente insaturados, com capacidade adsortiva alta (ROCHA *et al*. 2006).

3.6.1 Ativação Física

Compreende-se em ativação física um tratamento térmico há elevadas temperaturas, para remover componentes voláteis e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa que favorece a ativação posterior (MAKESWARI e SANTHI, 2013).

Este processo se dá por duas etapas: a primeira é a carbonização que é a etapa de preparação do material há altas temperaturas. A segunda etapa é caracterizada em submeter o material em uma mesma temperatura ou superior, na presença de um gás oxidante. Esta etapa é essencial pois é designada pelo aumento da porosidade do carvão. Pode-se então afirmar que esta ativação é realizada com intuito de remover a presença de alcatrões, creosotos e naftas como também a presença de outras substâncias que podem obstruir os poros (CLAUDIANO 2003, E COUTO 2009).

3.6.2 Ativação Química

Na ativação química o carvão é impregnado por um agente químico que é um composto com propriedades desidratantes que influência a decomposição do precursor na calcinação inibindo a formação de alcatrão, de ácido acético, metanol e entre outros, melhorando assim a disponibilidade dos poros (JUNIOR, 2004 e SILVA, 2013). Autores afirma que o impregnamento químico é o método mais utilizado para a produção de carvão ativado.

Dentre os vários agentes de ativação os mais importantes e comumente utilizado na literatura são o ácido fosfórico, o cloreto de zinco, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e entre outros. Para Srinivasakannan e Bakar (2004), materiais lignocelulósicos são impregnados com ácido fosfórico e cloreto de Zinco, porém quando comparados os dois agentes ativantes o cloreto de zinco é limitado pois compreende-se em um solvente contaminante sendo impossibilitado seu uso para fins farmacêuticos ou alimentícios. Em contra partida os agentes ativantes alcalinos são utilizados em materiais que apresentam baixo teor de matérias lignocelulósicos.

Quando se fala em ativação química, a mesma pode ser realizada de duas maneiras. A primeira é feita diretamente na matéria prima, ou seja, antes de ser carbonizada. Na

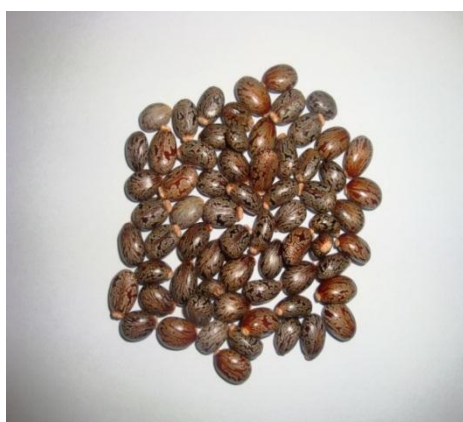
segunda, a ativação é feita já no material carbonizado e em seguida é novamente carbonizado. Avaliando os dois métodos a nível econômico, é possível verificar que a primeira alternativa mostra-se mais vantajosa, devido há não utilizar um segundo tratamento térmico evitando-se o gasto de energia e reagente. Mas vale salientar que a forma de ativação dependerá muito da biomassa utilizada e conseqüentemente o seu uso posterior (CAMPOS, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS

As sementes utilizadas neste trabalho foram da cultivar BRS Energia, apresentada na **Figura 1**. As sementes foram fornecidas pela Embrapa (Centro Nacional de Pesquisa de Algodão - CNPA/ Embrapa Algodão), as quais foram utilizadas para obtenção da torta de mamona.

Figura 1 - Sementes BRS Energia



Fonte: Própria (2014).

4.2 OBTENÇÃO DA TORTA DE MAMONA

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

O processo de funcionamento da mini-prensa ocorre mediante compressão da amostra a qual extrai o óleo da semente e gera como coproduto a torta.

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

Figura 2 - Protótipo da mini-prensa laboratorial.



Fonte: Própria (2014).

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

Para realizar a determinação do teor de água a análise foi feita de acordo com os procedimentos utilizados no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão.

Nesta determinação, utilizaram-se 3 balões RANDON, os quais foram lavados e colocados em uma estufa com circulação de ar por 1 hora a uma temperatura de 105°C. Em seguida os balões foram armazenados em um dessecador por 30 minutos para esfriar e logo em seguida ser aferida a massa. Posteriormente foram medidos 3 g da torta de mamona e levado a estufa por 2 horas a uma temperatura de 105°C com margem de variação de temperatura $\pm 5^\circ\text{C}$. Passado o respectivo tempo, as amostras foram retirados da estufa e resfriado em um dessecador para assim realizar a devida medida de massa em uma balança analítica digital.

Para calcular o teor de água, utilizou-se a equação **(3)** ilustrada abaixo:

$$U(\%) = \frac{M(B + A) - M(B)}{M(A)} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

U (%) = teor de água;

M(B+A) = massa do balão + amostra (g);

$M(B)$ = massa do balão (g);

$M(A)$ = massa da amostra (g).

4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

A determinação do teor de Cinzas foi realizada conforme a metodologia oficial do AOAC (1997), que compreende em: utilizar 2 gramas da biomassa em estudo em 4 cadinhos consecutivos. Os mesmos foram aquecidos em mufla a 600° C por 2 horas e em seguida resfriadas até 300° C e transferidos para um dessecador de vidro. Após o resfriamento os cadinhos tiveram suas massas aferidas em balança analítica digital.

Para calcular o teor de cinzas utilizou-se a equação **(4)** ilustrada abaixo:

$$C_z(\%) = \frac{M(c + ac) - M(cad)}{M(A)} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

C_z = Teor de Cinzas;

$M(c + ac)$ = Massa do cadinho + cinza (g);

$M(cad)$ = Massa do cadinho (g);

MA = Massa da amostra (g)

4.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO

A medição do teor de óleo da torta de mamona foi realizada por meio do método de extração por solvente, método este utilizado pelo Laboratório Avançado de Tecnologia química (LATECQ) da Embrapa Algodão.

O teor de Óleo é calculado a partir da equação **(5)** ilustrada abaixo:

$$O(\%) = \frac{M(B + O) - M(B)}{M(A)} \times 100 \quad (5)$$

Em que:

O (%) = teor de óleo

M (B+O) = massa do balão + óleo (g);

M(B) = massa do balão (g);

4.6 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO- ATIVAÇÃO-FÍSICA

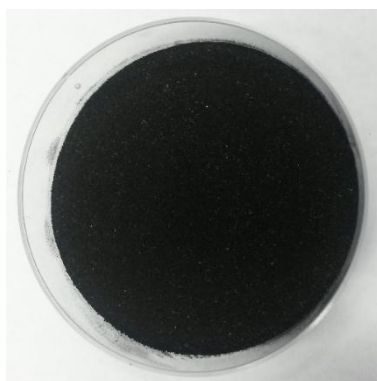
Inicialmente, a torta de mamona foi submetida a trituração em moinho analítico de bancada e em seguida peneirada para atingir granulometria de 0,5 mm, sendo utilizada toda a faixa granulométrica obtida após a trituração. Para carbonização da torta de mamona foram utilizados cadinhos de porcelana, introduzidas em um forno mufla e aquecido a uma temperatura de 500° C durante 90 minutos. O carvão assim obtido foi armazenado inicialmente em um dessecador e em seguida o mesmo foi macerado em um almofariz e armazenado em recipiente hermeticamente fechado. A torta de mamona peneirada e já transformada em carvão estão representadas nas **Figuras 3 e 4** respectivamente.

Figura 3 - Torta de mamona peneirada.



Fonte: Própria (2014).

Figura 4 - Carvão macerado obtido a partir da torta de mamona.



Fonte: Própria (2014).

4.7 ATIVAÇÃO QUÍMICA

O processo de ativação química do carvão de torta de mamona foi baseado em Campos, (2012) e ocorreu como descrito a seguir:

Para a produção do carvão ativado quimicamente, foi necessário promover a ativação física do carvão como descrito no item 4.6. O precursor foi impregnado há uma razão em massa de hidróxido de potássio (KOH) há uma proporção de (3:1- hidróxido de potássio/ precursor). Inicialmente o KOH foi previamente dissolvido em água, em seguida misturado com o carvão. A ação da solução ativante se deu há uma temperatura ambiente durante 24 horas, mantendo o cuidado de agitar algumas vezes para garantir a eficaz impregnação do KOH no material carbonizado. Passado esse tempo a amostra foi colocada por 24 horas em estufa de circulação de ar há uma temperatura de 105°C para secagem, também nessa etapa deve-se ter o cuidado de homogeneizar a mistura de forma a assegurar uma secagem mais rápida para assim evitar que o material fique demasiado duro e agarrado às paredes da vidraria. Após esse processo a mistura foi levada para mufla há uma temperatura de 500°C por 1 hora. Passada a fase da ativação química, o carvão ativado foi lavado com uma solução de ácido clorídrico há uma concentração de 0,1 mol.L⁻¹ e água deionizada, para remoção do KOH para que o pH da amostra atinja a neutralidade. O processo de remoção se deu por uma lavagem e filtração a vácuo, para que as perdas não sejam significativas. Para finalizar o processo de ativação do carvão, a mistura já sem o KOH foi novamente seca em estufa por durante 24 horas e armazenado hermeticamente.

4.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.8.1 Cinética de Adsorção do Cobre

Para a avaliação da evolução do processo cinético adsorptivo do íon cobre no carvão foi utilizada a metodologia descrita por Sampaio, (2009).

Preparou-se uma solução aquosa de concentração 100 mg.L⁻¹ de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄ 5.H₂O). Inicialmente pesou-se 1 g do Carvão ativado obtido pela ativação física da cultivar BRS Energia. Em seguida num erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 25 ml da solução aquosa de 100 mg/L de Cu²⁺. O processo de adsorção se deu em diferentes intervalos de tempos pré-determinados (1,2,3,4,5,15,30,45,60,90,120,240 min)

sob agitação de 175 rpm de rotação em uma mesa de agitação. Todo o experimento foi realizado em temperatura ambiente e em duplicata. Para cada tempo de contato retirou-se dois erlenmeyer respectivamente, a solução do íon cobre foi filtrada e a concentração do sobrenadante foi determinada pelo método do espectrofotômetro.

4.8.2 Determinação espectrométrica do teor de cobre (II)

A concentração dos íons cobre presentes nas amostras foi quantificada usando um aparelho espectrofotômetro de marca Thermo SCIENTIFIC e modelo BIOMATE 3. A determinação da concentração de Cobre foi realizada com o agente complexante PAR 4- (2-piridilazo resorcinol) na forma de sal sódico e amoniacal. Por meio de uma curva de calibração, cada leitura de absorvância foi convertida em concentração de cobre correspondente.

4.8.3 Cinética de Adsorção de Cálcio

Para realizar o processo adsorptivo, preparou-se uma solução aquosa de concentração 100 mg.L^{-1} de Cloreto de Cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A concentração foi escolhida com base na concentração média encontrada na água Brasileira, entre 50 e 150 mg.L^{-1} . Inicialmente pesou-se 1 g do Carvão ativado obtido pela ativação química com KOH. Em seguida, num frasco erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 ml da solução aquosa de Ca^{2+} com concentração de 100 mg.L^{-1} . O processo de adsorção se deu utilizando o mesmo procedimento usado para cinética de adsorção de cobre (II). Para cada tempo de contato foram retirados dois erlenmeyer. A solução com o íon cálcio foi filtrada e a concentração do filtrado foi obtida pelo método da titulometria de complexação por EDTA.

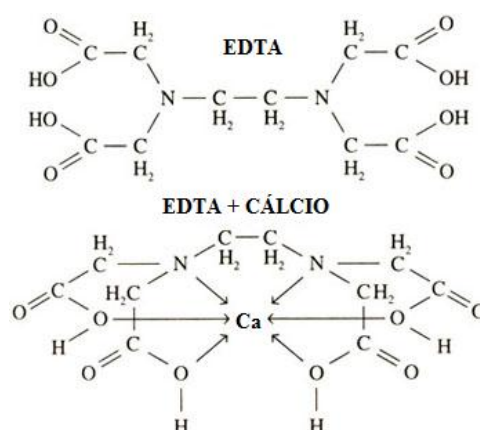
4.8.4 Determinação do Teor de Cálcio

A determinação de íons Cálcio (Ca^{2+}) é feita pelo método de análise quantitativa de Volumetria de Complexação, e determinada a dureza parcial da água em relação aos íons Ca^{2+} .

Inicialmente coletou-se uma alíquota de 20 mL da amostra em um frasco erlenmeyer de 125 mL, em seguida, adicionou-se 2 mL de NaOH a 10% acompanhado de uma pequena

quantidade do indicador murexida. Posteriormente titulou-se com o EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,02 \text{ N}$) até obtermos o ponto de viragem que pode ser verificado através da mudança de coloração da amostra de rosa para roxo claro. Durante a titulação ocorre a formação de um complexo quelato que determina o fim da titulação. A estrutura do quelato de cálcio está apresentada na **Figura 5**.

Figura 5 – Estrutura do complexo quelato do cálcio.



Fonte: www.lookfordiagnosis.com

Visualizada a mudança de cor anota-se o volume de EDTA gasto. A mudança de coloração pode ser vista na **Figura 6**.

Figura 6 – Titulação de cálcio, mudança de coloração do rosa para o roxo.



Fonte: Própria (2014).

Para calcular a concentração de íons cálcio, fez se necessário utilizar a equação (6) apresentada abaixo:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ em mg/L} = [(V_{\text{EDTA}} \times M_{(\text{EDTA})} \times E_{\text{gCa}^{2+}}) / V_{\text{Amostra}}] \times 1000 \quad (6)$$

Em que:

V_{EDTA} = Volume gasto de EDTA;

$M_{(\text{EDTA})}$ = Molaridade do EDTA;

$E_{\text{gCa}^{2+}}$ = Equivalente grama do cálcio;

V_{Amostra} = Volume titulado da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA TORTA DE MAMONA

Os resultados da análise da composição da torta da BRS Energia com relação ao teor de óleo, umidade e cinzas são detalhados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores de percentagem da composição da Torta de Mamona.

Amostra	Óleo (%)	Umidade (%)	Cinzas (%)
Torta de Mamona	42,1	5,3	4,4

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 2**, comparando-se os dados obtidos no experimento com o trabalho de Sampaio (2009) em torta de mamona da cultivar BRS 188 Paraguaçu observou-se que as percentagens de umidade e cinzas encontra-se bem próximos do instrumento deste trabalho, porém quando comparados o teor de óleo verifica-se que a cultivar BRS Energia exibe um alto teor. Nos estudos de Sampaio (2009) está determinação foi realizada pelo método de ressonância magnética além de realizado um tratamento prévio na amostra, ou seja submetendo as sementes há um tratamento térmico antes de todas as análises. A diferença nos resultados deve-se ao processo de extração do óleo que ocorreu com extração mecânica, de eficiência menor que por solvente, sem aquecimento das sementes, e por isso ocorreu um baixo rendimento na extração do óleo.

5.2 ESTUDOS CINÉTICOS

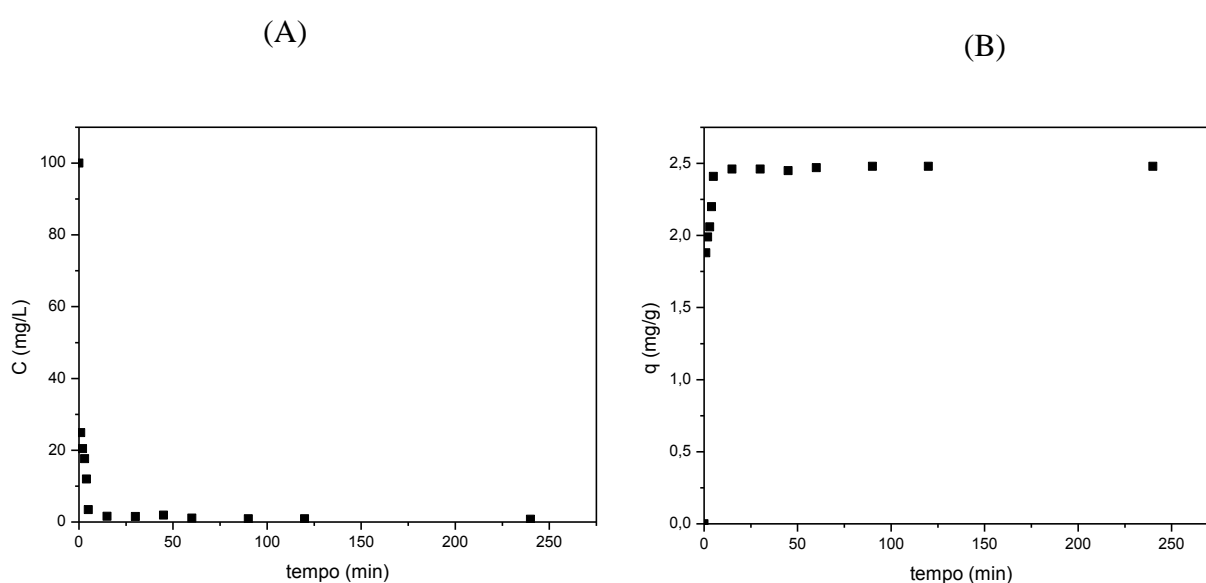
5.2.1 Obtenção das Curvas Cinéticas

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos para adsorção dos íons cobre (II) e íons cálcio usando o carvão ativado da cultivar BRS Energia estão apresentados a seguir.

As **Figuras 7 e 8**, apresentam o comportamento cinético do carvão obtido da cultivar BRS Energia, para adsorção dos íons cobre e cálcio respectivamente. Na **Figura 7** é mostrado a progressão do processo de adsorção, a qual é visualmente identificado que no primeiro instante de contato removeu 75,1% do íon cobre o que equivale a um decréscimo

na concentração para 24 mg L^{-1} visto em (A) e uma quantidade adsorviva de $1,88\text{ mg. g}^{-1}$ visto em (B). Com o passar do tempo a cinética de adsorção do Cu^{2+} entrou em equilíbrio aos 90 min o que corresponde a uma concentração de $0,88\text{ mg. g}^{-1}$ e uma quantidade adsorviva de $2,88\text{ mg.g}^{-1}$ vistas na **Figura 7** (A) e (B) respectivamente.

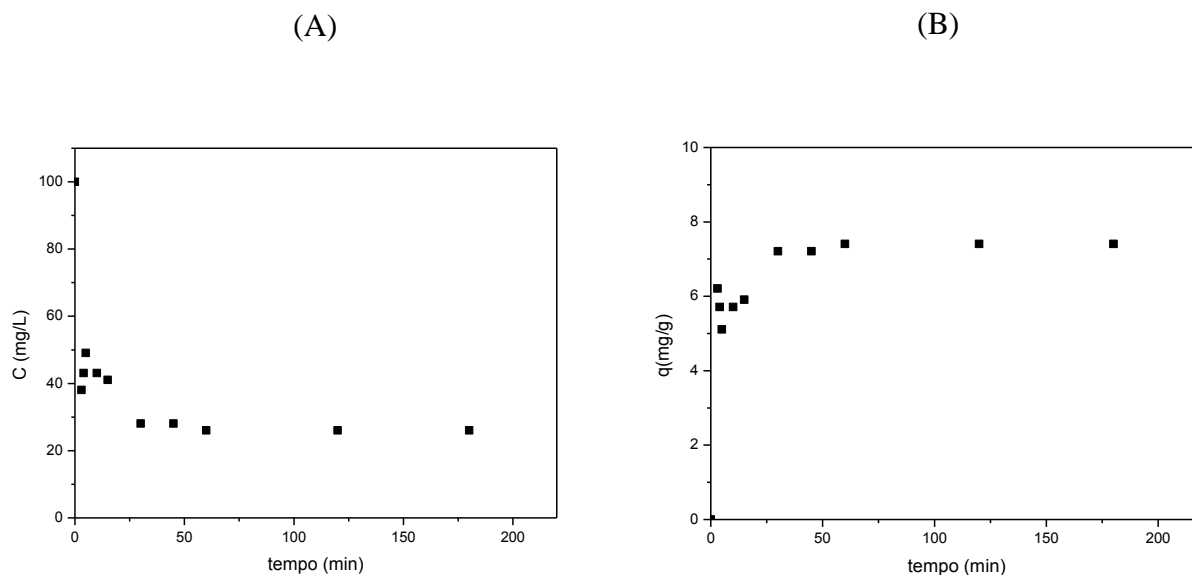
Figura 7 - Cinética de bioadsorção do Cu^{2+} no carvão obtido da cultivar BRS Energia, (A) Concentração final do adsorvato na fase fluida (mg L^{-1}) versus tempo (min) e (B) Quantidade adsorvida (mg g^{-1}) versus tempo (min).



Foi realizado ensaios de adsorção com a solução de cálcio com o carvão sem ativação, porém o mesmo não obteve resultados satisfatórios, uma vez que não adsorvia. Devido o material adsorvente apresentar baixo teor de lignina em sua composição o que dificulta assim a adsorção do metal. Por este motivo foi então realizado a ativação do carvão com tratamento alcalino que o tornou o meio adsorvivo com mais sítios ativos.

O estudo da adsorção do carvão ativado com KOH na **Figura 8** apresentou resultados satisfatórios, obtendo-se uma capacidade de adsorção do carvão de 74,0% de remoção de íon cálcio na solução aquosa. Observou-se também que o tempo de equilíbrio se deu aos 120 min, atingindo-se o maior valor remoção de 74,0% o que equivale há uma concentração de 26 mg L^{-1} e uma quantidade adsorviva de $7,4\text{ mg g}^{-1}$ vistas na **Figura 8** (A) e (B) respectivamente.

Figura 8 - Cinética de bioadsorção do íon Ca^{2+} no carvão ativado com KOH da cultivar BRS Energia, (A) Concentração final do adsorvato na fase fluida (mg L^{-1}) versus tempo (min) e (B) Quantidade adsorvida (mg g^{-1}) versus tempo (min).



Não foram realizados estudos cinéticos do Cu^{+2} no carvão ativado com tratamento alcalino, porque os resultados obtidos sem tratamento químicos já foram satisfatórios e a produção do carvão ativado quimicamente é demorada e o rendimento muito pequeno comparado ao processo de carbonização que leva menos de 2 horas, apresentando um rendimento superior.

Analisando os perfis cinéticos para ambos os íons, observou-se que o processo de adsorção para os íons em análise ocorre em velocidades diferentes, verificando que para a adsorção de íons cobre o equilíbrio se atinge aos 90 min de tempo de contato, enquanto que para a adsorção de íons cálcio o equilíbrio parece ser atingido aos 120 min. No que se refere a eficiência de remoção o carvão ativado fisicamente utilizado para a adsorção do íon cobre apresenta um desempenho melhor quando comparado com o carvão ativado com KOH para adsorção de íons cálcio, se bem que em qualquer um dos processos de adsorção se tenha atingido percentagens de remoção elevada.

Pode-se verificar que a remoção dos íons aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. Foi possível identificar que o tempo de equilíbrio foi alcançado aos 90 min para adsorção de íons cobre e aos 120 min para íons cálcio. O processo apresentou uma eficiência de remoção de 99,2% e 74% dos íons respectivamente. Neste contexto,

observou-se que a remoção rápida do adsorvato e o alcance de equilíbrio são indicações de que o adsorvente é eficiente possibilitando que o tratamento de efluentes e água seja mais econômico.

5.2.2 Modelagem Cinética

Os parâmetros cinéticos analisados, foram necessários para determinar as melhores condições operacionais em um processo de remoção dos íons cobre e cálcio. Deste modo os dados foram avaliados aplicando-se apenas o modelo de Pseudo-segunda ordem, mostrada na **Figura 9**, a qual é representada pela equação linearizada para obter os parâmetros da modelagem. Na **Tabela 3** estão apresentados os parâmetros obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem.

Figura 9 - Ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, **(A)** Adsorção de Cobre; **(B)** Adsorção de Cálcio.

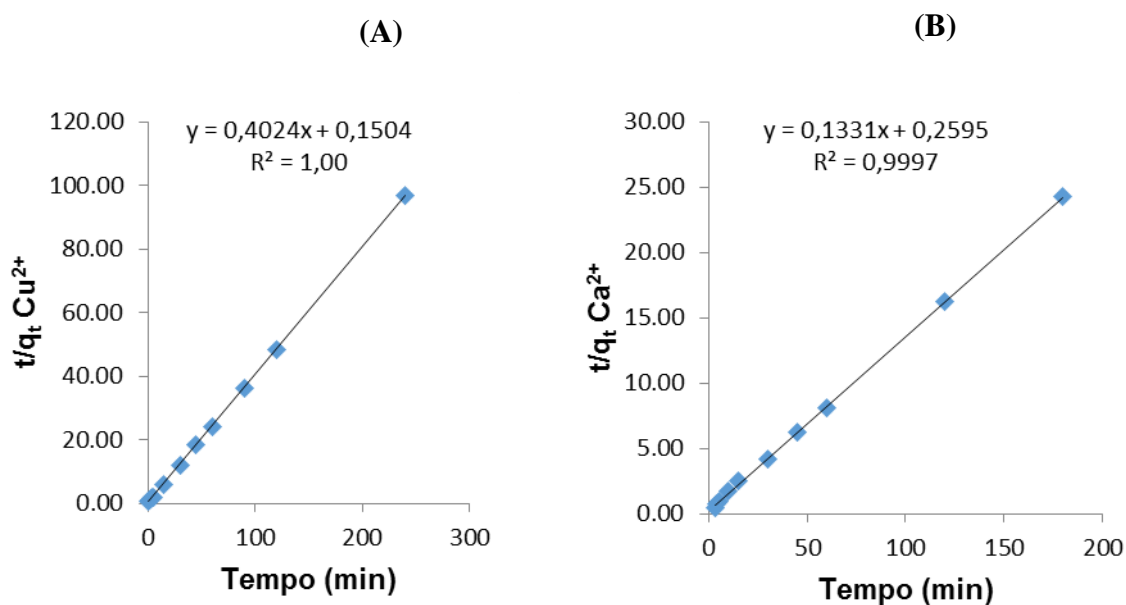


Tabela 3. Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem para remoção de íon Cu^{2+} em Carvão ativado e íon Ca^{2+} para o Carvão ativado com KOH.

Metal	$K_2(\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	$q_e(\text{exp.})(\text{mg.g}^{-1})$
Cu^{2+}	1,07	1,00	2,48	2,48
Ca^{2+}	0,068	0,99	7,52	7,41

Analisando a **Tabela 3**, pode-se observar que ao ajustar os dados ao modelo, foi possível obter um coeficiente de correlação (R^2) 1,00 para o estudo da adsorção para cobre e 0,99 para a adsorção do cálcio, este por sua vez corresponde a um alto grau de ajuste. Pode-se também observar que a capacidade adsortiva teórica (q_e) comparada com a capacidade adsortiva experimental apresentam valores iguais para os o metal Cu^{2+} e para o metal Ca^{2+} os valores de q_e e ($q_e(\text{exp.})$) apresentaram-se bem próximos, isso indica que o modelo de Pseudo-segunda ordem é adequado para representar os dados cinéticos obtidos experimentalmente.

CONCLUSÕES

A produção do bioadsorvente oriundo da torta de mamona da cultivar BRS Energia, mostrou-se eficiente no processo de adsorção de íons cobre (II) e íons cálcio removendo em média 99,2% e 74,0% respectivamente. Por ser considerada um resíduo biodegradável, a torta de mamona torna-se uma alternativa viável como bioadsorvente de baixo custo para tratamento de efluentes contaminados e corpos d'água.

O tratamento com KOH na ativação do carvão de torta de mamona, promoveu um aumento na capacidade de adsorção dos íons cálcio em solução aquosa sintética, tornado assim o meio adsortivo com mais sítios ativos.

Os valores da capacidade de adsorção de equilíbrio predita no modelo para ambos os materiais (Carvão / Carvão ativado com KOH), apresentaram um coeficiente de correlação 1,00 e 0,9997 respectivamente, este resultado explica que o modelo de pseudo-segunda ordem é adequado para representar os dados obtidos experimentalmente.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Revista Química Nova, Nov. /Dez., Vol. 25, n. 6b, p. 1145- 1154, 2002.

AKSU, Z.; TEZER, S. **Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature**. Process Biochemistry, v. 36, p. 431–439, 2000.

AMORIM NETO, M. S.; ARAÚJO, A. E.; BELTRÃO, N. E. de M. Clima e solo. In: AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. (Ed.). **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Campina Grande, PB: Embrapa Algodão; Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2001. p.63-76.

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

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F.; BATISTA, F. A. S.; BELTRÃO, N. E. M.; SOARES, J. J.; VIEIRA, R. M.; MOREIRA, J. A. N. **Recomendações técnicas para o cultivo da mamoneira (Ricinus communis L.) no Nordeste do Brasil**. EMBRAPA-CNPA. Campina Grande, PB. Circular Técnica, 25. 1997. 52p.

BATTESTIN, L.; TACLA, R. M. B.; TIBONI, E. B.; FREITAS, R. J. S.; STERIZ, S. C. **Análise de cálcio em diferentes tipos de bebidas**. Visão Acadêmica, Curitiba, v.3, n.2, p. 79-86, Jul-Dez/2002.

BELTRÃO, N.E. de M; SILVA, L. C.; VASCONCELOS, O. L.; AZEVEDO, D. M. P. de; VIEIRA, D. J. Fitologia. FIGUEIREDO NETO, A.; ARAÚJO, Alderi Emídio. ARAÚJO, Alexandre Eduardo; AZEVEDO, D. M. P.; VIEIRA, D. J.; LEITE, E. J.; FREIRE, E. C. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 2001. Cap.2, pág.37-59. ISBN: 85-7383-116-2.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano** – Brasília, 212 p. 2006.

BRASIL. Fundação Nacional da Saúde. **Manual prático de análise de água**. – Brasília, 3ª ed. 144 p. 2009.

CAMARGO, J. R. et al. **Na evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. v. 27. P. 243-247. 2005.

CAMPOS, M. C. S. C. **Preparação de materiais de carbono para a adsorção de compostos orgânicos voláteis (COV)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2012.

CLAUDIANO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90 p, 2003.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Disponível em: Acesso em: 27 de janeiro de 2014.

COSTA, A. P. J.; SILVA, A. L.; MARTINS, R. S. **Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori Alimentos LTDA.I**. Revista de Graduação UNIVEM- Regrad, Marília- SP, V. 1, ano 2, p. 6-22, 2009.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus sp.* Na preparação de carvões ativados**. Dissertação em Ciências e Tecnologia da Madeira. Universidade de Lavras. p. 115 , 2009.

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

DENG, H. et al. **Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk**. Chemical Engineering Journal. V. 172.p.326-334.2011.

FRANCHI, J. G. **A Utilização de Turfa como Adsorvente de Metais Pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo Instituto de Geociências. São Paulo-SP, 2004.

GUNTHER, W. M.R., **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso. Teses de doutorado**. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 147 pp., 1998.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. **Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass**. Bioresource Technology. v.110, n.1, p.50-56, abr. 2012.

JUNIOR, M. Â. **Ativação do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. Programa de Pós- Graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória- ES, 2004.

LI LI; LIU, S.; ZHU, T. **Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B.** Journal of Environmental Sciences, v. 22, n. 8, p. 1273–1280, 2010.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. **Metais pesados no ensino de química.** Revista Química Nova na escola, nov., Vol. 33, n. 4, 2011.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco material: carbono ativado mesoporoso.** Dissertação em Química. Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão. 73 p. 2005.

MAKESWARI, M.; SANTHI, T. **Optimization of preparation of activated Carbon from *Ricinus Communis* leaves by Microwave- assisted Zinc Chloride Chemical Activation: Competitive Adsorption of Ni²⁺ ions from aqueous solution.** Journal of chemistry. 2013.

MASON, K. E., 1979. **A conspectus of research on copper metabolism and requirements of man.** Journal of nutrition, v. 109, pp. 1979-2006.

MESTRE, A. S.; BEXIGA, A.S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M.L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M. CARVALHO, A. P. **Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution.** Bioresource technology. V.102. p. 8253-8260. 2011.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do Tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo.** Dissertação em Tecnologia Ambiental. Universidade de Santa Cruz do Sul- UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

NUNES, A. A.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. **Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues.** *Bioresource Technology.* (100) 1786-1792, 2009.

NUNES, D. L. **Preparação de Carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus Sativus L.* e utilização para Clarificação de Soluções.** Dissertação de Mestrado de Ciências dos Alimentos. Faculdade de Farmácia da UFMG. Belo Horizonte- MG, 2009.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeolitas para fins de uso em Barreira Reativa.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro- RJ, 2011.

PAREY, V. P. **Relevância de Parâmetros de qualidade das águas aplicadas à águas correntes.** Fundação Nacional do Meio Ambiente- FATMA, Florianópolis, p.13-62,1999.

PEREIRA, R. S. **Identificação e Caracterização da Fontes de Poluição em Sistemas Hídricos**. Revista Eletrônica de recursos Hídricos. IPH- UFRGS. V. 1 n. 1.p p. 26-30. 2004. <http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>

PIETROBELLI, J. M. T. **Avaliação do potencial de Biossorção de íons de Cd(II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita egeria densa**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do oeste do Paraná- PR, 2007.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. **Aspectos Fundamentais da Biossorção de Metais Não-Ferrosos- Estudo de Caso**. Revista Tecnologia de Metalurgia, Materiais e Minério. São Paulo, V. 8, n. 1. p. 57-63, jan-mar. 2011.

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 avaliação do processo de adsorção de cobre (II)**. ACTA AMAZONICA. V. 42(4). p. 541-548. 2012.

ROCHA, W.D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; ROMERO, O. B. **Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de sementes de goiaba**. Revista Escola de minas. V. 59. P. 409-414. Out-dez 2006.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R**. Revista Química Nova v.35. p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARIO, V. R. **Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico**. Engenharia Sanitária Ambiental. v.11, n.1, p.21-26, mar. 2006.

SALAME, I. I.; BAANDORZ, J. T. **Role of surface chemistry in adsorption of phenol activated carbons**. Journal of colloids and Interface Science 264, p. 307-312, 2003.

SANTOS, F. G.; FELICIANO, S. **Determinação da dureza total da água de poços artesanais no Município de Ourinho- SP**. Disponível em: http://fio.edu.br/cic/anais/2008_vii_cic/Artigos/Ciencias_Biologicas/019B. Acessado as 20:30 do dia 20 de julho de 2014.

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. Campina Grande – PB, 2009.

SAVY FILHO, A.; BANZATTO, N. V. Mamona. In: FURLANI, A. M. C. (Ed). **O melhoramento de plantas no Instituto Agrônômico**, vol. 1. Campinas, SP, Instituto Agrônômico. 1993, p.315-353.

SCHETTINO JR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. Dissertação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 79p. 2004.

SIGNINI, R.; ARRUDA, A. F.; **Uso de quitosana e derivados como adsorvente de cromo**. Revista de Processos Químicos, 2010.

SILVA, M. F. G., **Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por Carvões ativados**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. 2013.

SOUSA, F.W. **Adsorção de metais tóxicos em efluentes aquoso usando pó de casca de coco verde tratado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE, 2007.

SRINIVASAKANNAN, C.; BAKAR, M. Z. A. **Production of activated carbon from rubber wood sawdust. Biomass and Bioenergy**. V. 27. P. 89-96, 2004.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUMITA, M. H.; SILVA, T. S.; ALMEIDA, V. A. **Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models**. Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 722–730, 2011.

VENEU, D. M.; PINO, G. A. H.; TOREM, M. L.; SAINTPIERRE, T. D. **Biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. v. 29. P. 113-120. 2012.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION: **Chemical safety of drinking - water: Assessing priorities for risk management**, Geneva 2007.