



PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE EM SOLUÇÕES AQUOSAS ¹

Lígia Rodrigues Sampaio¹; Everaldo Paulo de Medeiros²; Líbia de Sousa Conrado³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, doutoranda em Engenharia de Processos; Pesquisador da Embrapa Algodão ²;

³ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química; liggiasampaio@yahoo.com.br

RESUMO – 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. Devido à torta de mamona ser um importante co-produto e a possibilidade de aumento na produção nacional, em virtude da demanda de biodiesel, torna-se necessário agregar-lhe maior valor com novos produtos. Este trabalho trata do estudo de caracterização, desenvolvimento e aplicação de adsorvente a base de torta de mamona no processo de remoção de íons cobre em soluções aquosas. Os tratamentos obtidos foram caracterizados quanto a área superficial, grupos funcionais, composição elementar e diâmetro de partícula. Para os estudos da cinética foram selecionadas a amostra *in natura* (IN) e o tratamento TM-500-90. A área do tratamento TM-500-90 em relação a IN foi 74 vezes maior. No infravermelho médio observou-se o desaparecimento de absorções e permanência de intensidades na região de 2450 a 2270 cm^{-1} . Na análise elementar houve aumento de C nas temperaturas abaixo de 500°C. O teor de N aumentou em todos os tratamentos. Entretanto, H e S foram reduzidos quanto ao tratamento térmico. O diâmetro médio das partículas para IN foi de 544,60 μm e para TM-500-90 de 226,70 μm . A remoção de íons Cu^{2+} para o tempo máximo de 240 minutos à temperatura de 30 °C foram de 89,9% para IN e de 98,9 % para TM-500-90, em pH de 5,0.

Palavras-chave – biomassa vegetal, carvão ativado, adsorção de metais.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das atividades industriais e agrícolas 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 numa quantidade muito maior do que aquela que seria natural, causando grandes contaminações principalmente por metais pesados. Decorrente disto vem crescendo o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação desses contaminantes. De maneira geral, materiais de baixo custo estão relacionados àqueles que são abundantes na natureza e os co-produtos e resíduos oriundos das atividades agrícolas e

CNPq (552868/2007-8) e BNB (075/2004)





industriais (ex. bagaço-de-cana, caju, coco verde, sabugo de milho, serragem de madeira, entre outros). Dentre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado que apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, desodorização e separação (PEREIRA, 2008).

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

O objetivo deste trabalho foi investigar a viabilidade de uso da torta de mamona como bioadsorvente para a remoção de íons cobre em solução aquosa.

METODOLOGIA

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Universidade Federal de Campina Grande, em conjunto com o Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão. A caracterização das amostras foi realizada com o apoio do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e no Instituto de Química da USP em São Carlos – SP.

A semente de mamona estudada foi a cultivar BRS 188 Paraguaçu, fornecida pela Embrapa Algodão, oriundas do município de Petrolina – PE. A torta de mamona foi obtida após sua prensagem em mini-prensa *Lab made* desenvolvida pela Embrapa Algodão. A torta foi submetida à trituração em moinho analítico de bancada e em seguida peneirada na granulometria de 0,5 mm. Para obtenção do carvão, a torta de mamona foi submetida ao processo de carbonização, nas temperaturas de 200, 300 e 500°C por 30, 60 e 90 minutos.

Os carvões preparados foram caracterizados por adsorção de N₂ a 77 K, usando o Instrument Corporation, modelo ASAP 2420 da Micrometrics. A adsorção de N₂ foi analisada por meio da equação BET. Os grupos funcionais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com FTIR (Espectrômetro Bruker FT-IR VERTEX 70) Os espectros foram obtidos na região do infravermelho compreendida entre 4000 – 400 cm⁻¹. Quanto aos teores de C, H, N, S as amostras foram analisadas em instrumento Perkin Elmer PE 2400 por termogravimetria. A distribuição granulométrica das





amostras selecionadas para adsorção foi obtida através de técnica de peneiração, onde foi montado um conjunto de peneiras de 710 a 180 μm para torta de mamona *in natura* e, para o carvão ativado 212 a 37 μm , e determinou-se o diâmetro médio das partículas (modelo de Sauter).

Para os ensaios de adsorção, foi usado uma massa de 1 g tanto do IN como do material carbonizado, o qual foi colocado em contato com alíquotas de 25 mL de solução de Cu^{2+} a 100 mg/L (titrisol, Merck), mantendo-se contato dinâmico em diferentes intervalos de tempo (1, 2, 3, 4, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 min) em que foi mantida uma velocidade de agitação de 175 rpm, temperatura de 30°C e pH 5,0. Após esse tempo, a solução foi filtrada e o teor de Cu^{2+} foi determinado por polarografia de redissolução anódica, equipamento modelo POL 150 da marca Radiometer – Analytical. Os ensaios foram realizados em duplicata. As condições experimentais empregadas no teste cinético estão de acordo com dados otimizados por Rocha (2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 contem os resultados de determinação das características físico-químicas da torta de mamona *in natura*.

A maior área superficial foi obtida para a amostra TM-500-90 com valor de 82,8 m^2/g . Em comparação com a amostra *in natura* houve um aumento de 74 vezes com provável presença de maior volume de microporos no tratamento em consideração. De uma forma geral, observa-se em todos os tratamentos um aumento da área superficial com o aumento da temperatura e do tempo de calcinação (Figura 1). Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 2). 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} . Na região de 3100 a 2700 cm^{-1} evidenciam-se ligações características C – H, C = C e O – H de grupos metilenos, metilas e hidroxilas. De 2450 a 2270 cm^{-1} ocorre presença de grupos característicos O – H, S – H e – 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. Após o tratamento de calcinação pode-se verificar a diminuição ou até mesmo o desaparecimento de bandas referentes aos grupos funcionais presente no material de partida (*in natura*). Entretanto, as bandas de absorção na região de 2450 a





2270 cm^{-1} se mantêm tanto no material de partida como no material calcinado. Nessa região característica há expectativa de ocorrência dos sítios ativos mais relevantes para uso em processos de adsorção. Para os resultados da análise elementar obtidos pode-se observar (Tabela 1) que os tratamentos da amostra *in natura* e o TM-500-90 possuem algumas características interessantes as quais em relação ao teor de C houve uma redução de 42% (m/ m), o que denota provável perda da massa de óleo na amostra. Esse comportamento também é evidenciado para H (59,7%) e S (16,7%). Entretanto, para o N foi verificado aumento na massa correspondente a 34,8%. O incremento do teor de N é decorrente da perda C e provável oxidação dos compostos do tipo proteínas e lectinas. De modo geral, os resultados da análise elementar são coerentes com as demais medidas de caracterização em que a perda de grande massa de C, por exemplo, permite aumento da área superficial e desaparecimento de bandas características de absorção no infravermelho em relação a amostra *in natura*. O diâmetro médio das partículas foi calculado pelo modelo de Sauter em que se obteve uma média de 544,60 μm para o *in natura* e 226,70 μm para o carvão TM-500-90.

Foram utilizados para os testes cinéticos o carvão TM-500-90 e a torta de mamona *in natura*. Materiais selecionados em função dos resultados obtidos da caracterização física. Analisando a Figura 3 foi observado para ambos os adsorventes que a velocidade de sorção do íon metálico estudado é bastante rápida nos primeiros 30 minutos de contato, em que houve uma redução na concentração do íon cobre de 100 mg/L para 12,27 mg/L, utilizando a torta de mamona *in natura*, e 3,50 mg/L para o carvão TM 500-90, o que representa uma percentagem de remoção de 87,73% e 96,50%, respectivamente. Após este período de tempo há um pequeno aumento no percentual de remoção atingindo um valor próximo do equilíbrio aos 60 minutos, obtendo 2,24 mg/g de capacidade adsorptiva de equilíbrio para a torta de mamona *in natura* e 2,47 mg/g para o carvão TM 500-90 no tempo máximo estudado neste trabalho (240 minutos).

Comparando os resultados obtidos com a literatura, verifica-se uma taxa de remoção similar aos resultados de Klen (2006) que obteve remoção superior a 70% de íons cádmio, cobre e zinco com a biomassa *Sargassum filipendula* após 10 minutos, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 1 a 2 horas. Rocha et al. (2006) utilizaram como matéria-prima o endocarpo de noz macadâmia e a semente de goiaba para o preparo de carvão ativado avaliando a capacidade desse material para adsorver íon cobre em solução. Em 24 horas de processo, obteve-se uma capacidade máxima adsorptiva no equilíbrio de 3,48 mg/ g para o endocarpo da macadâmia carbonizado e de 1,23 mg/ g para a semente de goiaba carbonizada. A cortiça foi utilizada como adsorvente para Cu, Zn, e Ni em soluções aquosas por Chubar et al. (2004). Nestas condições, o pH ótimo encontrado foi de 5 e a máxima capacidade de retenção foi de 0,63; 0,76 e 0,34 mg/ g para Cu, Zn, e Ni, respectivamente. Alves (2007) utilizou carvão





ativado para remoção de íon cobre e chumbo e observou-se que os dois metais apresentaram capacidades máximas de adsorção no equilíbrio, em torno de 1,2 mg/ g, quando a concentração inicial é de 25 mg/ L. Dois modelos cinéticos foram utilizados para avaliar os dados experimentais. A validação dos modelos foi verificada pelo gráfico q (mg/g) versus t (min) para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os coeficientes de correlação obtidos (Tabela 3) são associados as cinéticas de adsorção seguem o modelo de pseudo-segunda ordem. Observa-se que os valores de q_e obtidos pela equação de pseudo-segunda ordem estão de acordo com os valores de q_e obtidos experimentalmente, o que também confirma a validade desse modelo em relação aos adsorventes avaliados.

CONCLUSÃO

Os resultados preliminares obtidos neste trabalho evidenciam o potencial de utilização da torta de mamona *in natura* e do carvão TM-500-90 como material bioadsorvente, sem que houvesse otimização do processo, sendo uma boa opção para o tratamento de efluentes líquidos, já que esta biomassa é um co-produto produzido em grandes quantidades, cerca de 70 mil toneladas anuais, torna-se atrativo agregar-lhe maior valor com novos produtos tecnológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- 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.
- KLEN, M. R. F. Estudo do equilíbrio da biossorção monocomponente e multicomponente dos íons cobre, zinco e cádmio pela biomassa pré-tratada de alga marinha *Sargassum filipendula*. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PEQ/DEQ/UEM, 2006.
- PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A; SAPAG, C.; VALLONE, A.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativo em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de $FeCl_3$ como agente ativante. *Química nova*, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008





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.

Tabela 1 - Valores de percentagem da composição da torta de mamona.

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

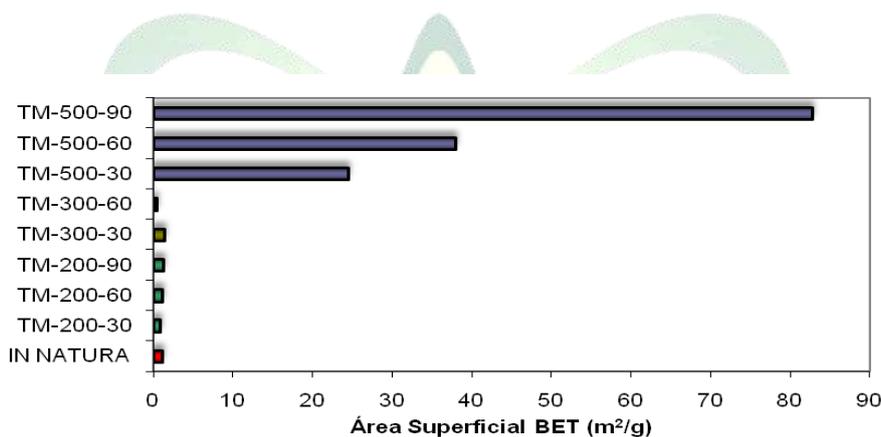


Figura 1 - Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET para os materiais estudados.

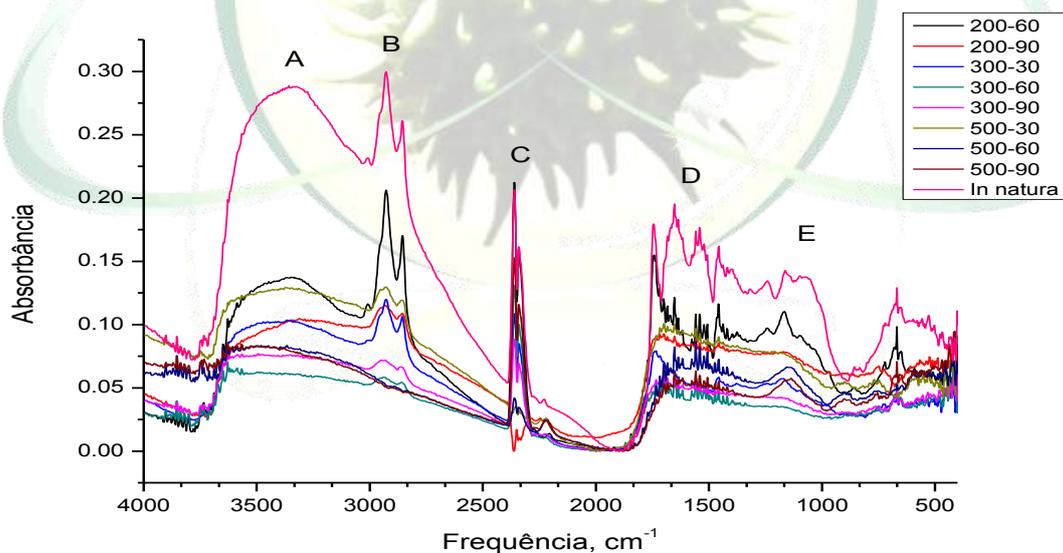


Figura 2 - Espectro dos materiais estudados. As letras identificam as regiões características de absorção na região do infravermelho médio.



Tabela 2 - Resultados da análise elementar de N-C-S-H.

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

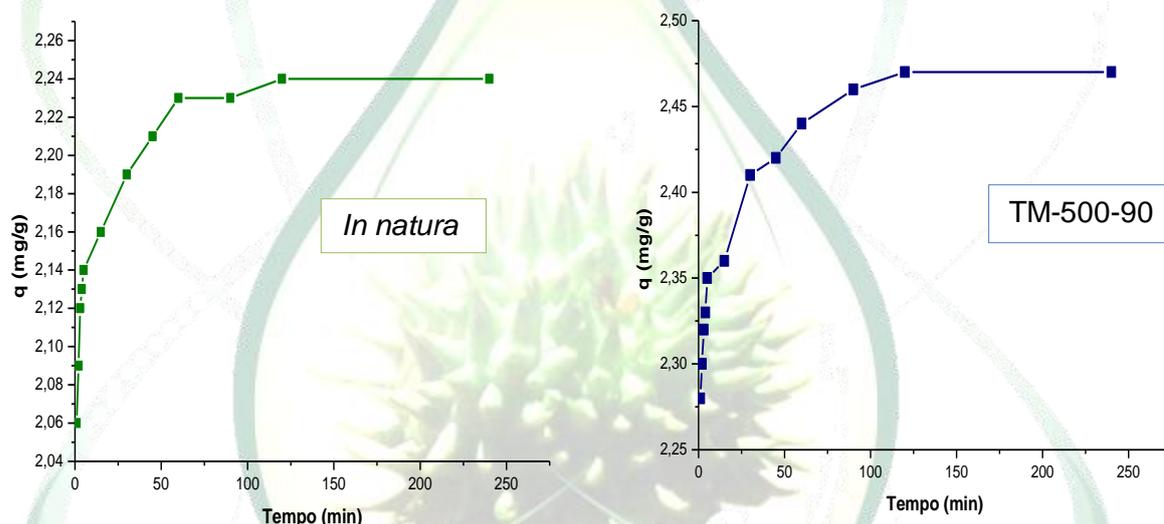


Figura 3 - Cinética de bioadsorção do Cu²⁺ pela torta de mamona in natura e pelo carvão TM-500-90

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-segunda ordem para remoção de íon Cu²⁺

Tempo (min)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	q_e (mg/g)	$q_{e\text{ (exp)}}$ (mg/g)
<i>In natura</i>	1,30	0,93	2,23	2,24
TM-500-90	0,65	0,96	2,47	2,47