

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL MOSQUETTA

REMOÇÃO DE COBRE EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO
COMBUSTÍVEL UTILIZANDO AMÊNDOAS DE BARU
(Dypterix alata)

UBERLÂNDIA

2010

RAFAEL MOSQUETTA

REMOÇÃO DE COBRE EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL
UTILIZANDO AMÊNDAS DE BARU (*Dypterix alata*)

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em
Química da Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção do título de mestre em
Química

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Co-Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Uberlândia

2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU – MG, Brasil

M855r Mosquetta, Rafael, 1983-
Remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível utilizando
amêndoas de baru (*Dypterix alata*) [manuscrito] / Rafael Mosquetta. -
2010.
65 f.

Orientador: Nívia Maria Melo Coelho.
Co-Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Álcool como combustível - Teses. 2. Álcool como combustível -
Controle de qualidade - Teses. I. Coelho, Nívia Maria Melo. II. Universi-
dade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

CDU: 662.754



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: epgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): RAFAEL MOSQUETTA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 97148

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Remoção de cobre em álcool etílico hidratado
combustível utilizando amêndoas de baru (*Dypterix alata*)”***

ORIENTADOR(A):

PROFª DRA. NÍVIA MARIA MELO COELHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca, no Campus Santa Mônica, no dia 4 de maio de 2010, às 13:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho
(IQUFU)

Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva
(EMBRAPA)

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz
(IQUFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 4 de maio de 2010.

Dedico este trabalho aos meus pais, Celso e Irenice, obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e por todas as oportunidades que me foram concedidas.

Aos meus pais, Celso e Irenice, eles são à base da minha vida.

À minha família, irmã e irmão, Cristina e Alexandre, assim como meu cunhado (Ilanoweber) e cunhada (Elaine), sem falar das minhas sobrinhas e meu sobrinho, Danielle, Laura, Henrique, Sofia, Bianca e Emanuelle, pelo carinho, apoio e estímulo.

À Francieli Bottega, minha namorada, pela compreensão e carinho.

À Professora Nívia M.M. Coelho, por ter me acolhido em seu laboratório e por sua confiança.

Ao Professor Rodrigo, pelo apoio e amizade.

Aos meus companheiros de laboratório, Alexandre Lima, Rafael M. Cardoso, Fernanda Q. Damasio, Sângela N. do Carmo e Ingrid S. Gobbi, Gabriela da C. Ribeiro, pela ajuda e amizade.

À Mayta, secretária da Pós-Graduação em Química, pela paciência e ajuda.

Aos pós-graduandos, Carla e Daniel, pela ajuda na caracterização do baru.

Enfim agradeço a todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente neste trabalho.

RESUMO

Nesse estudo foi desenvolvida uma metodologia para remoção do cobre presente em álcool etílico hidratado combustível, utilizando amêndoas de baru (*Dypterix alata*). Para investigar a capacidade de adsorção das amêndoas de baru, foram realizados estudos variando-se o tipo de tratamento químico, faixa granulométrica, tempo de contato e pH da solução, visando à confecção das isotermas de adsorção e à determinação das condições ideais do processo, utilizando como solução de trabalho amostra álcool etílico hidratado combustível adquirido num posto de combustível local. Para a caracterização do material foram utilizadas técnicas como análise termogravimétrica (TGA), carga superficial do material (pH_{pcz}) e espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Através da técnica de TGA foi verificado que as amêndoas após tratamento ácido apresentaram uma degradação térmica maior quando comparadas às amêndoas *in natura*. O pH_{pcz} da amêndoa *in natura* e da amêndoa após tratamento ácido foi de 6,85 e 4,10, respectivamente. A confirmação dos grupos funcionais da amêndoa após tratamento ácido pela técnica de FT-IR sugere a presença de proteínas, ácidos graxos, carboidratos e lipídios. A maior capacidade de remoção de cobre foi observada para as condições: tratamento com HNO_3 0,5 mol L⁻¹, faixa granulométrica 250 a 500 μm , tempo de contato de 45 minutos e pH da solução 7,0. Os dados da remoção de cobre ajustaram-se aos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo que no modelo de Langmuir foram obtidos q_{max} (mg g⁻¹) de 5,80 e b (L mg⁻¹) de 0,1013, e para o modelo de Freundlich foram obtidos K_f (L mg⁻¹) de 0,753 e $1/n$ de 0,474. Os testes de remoção aplicados em amostras comerciais de álcool etílico hidratado combustível apresentaram resultados satisfatórios, tendo uma remoção média de 92,60%, a uma concentração inicial (adicionada) de 25,0 mg L⁻¹ de Cu(II) nas amostras.

Palavras-chave: Álcool, remoção, bioadsorvente, *Dypterix alata*

ABSTRACT

In this study, a methodology was developed for removal of copper in hydrated ethanol fuel, using baru almonds (*Dypterix alata*). To investigate the adsorption capacity of baru almonds, studies were accomplished being varied the type of chemical treatment, strip sizes, time of contact, and pH of the solution, seeking the construction of adsorption isotherms and the determination of ideal conditions of the process, using as working solution the hydrated ethanol fuel sample acquired in a local fuel station. Different techniques were applied for the characterization of the material such as thermogravimetric analysis (TGA), superficial charge of the material (pH_{pcz}), and Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR). TGA results indicated that almonds after acid treatment presented larger thermal degradation when compared with *in natura* almonds. The pH_{pcz} of *in natura* and acid-treated almonds were 6.85 and 4.10, respectively. The confirmation of the functional groups of the acid-treated almonds by FT-IR suggests the presence of proteins, fatty acids, carbohydrates, and lipids. The largest capacity of copper removal was observed for the following conditions: treatment with $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, granulometry range from 250 to 500 μm , 45 minutes as contact time, and pH solution at 7.0. Data of copper removal were adjusted to Langmuir and Freundlich models. The Langmuir parameters were q_{max} (mg g^{-1}) of 5.80 and b (L mg^{-1}) of 0.1013, and Freundlich parameters were K_f (L mg^{-1}) of 0.753 and $1/n$ of 0.474. Tests for copper removal applied in commercial samples of hydrated ethanol fuel presented satisfactory results, with an average removal value of 92.60% for the initial concentration (spiked) of 25.00 mg L^{-1} of Cu(II) in the samples.

Keywords: Alcohol, removal, bioadsorbent, *Dypterix alata*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações limites estabelecidas pela ANP para alguns metais (mg kg^{-1}) para álcool etílico anidro e hidratado.	4
Tabela 2	Comparação entre adsorção física e química.	6
Tabela 3	Bioadsorventes utilizados na remoção de íons de metálicos em soluções aquosas.	8
Tabela 4	Vantagens e desvantagens dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.	9
Tabela 5	Limites de valores de R_L para o comportamento de processos de adsorção.	12
Tabela 6	Parâmetros operacionais do Espectrômetro de absorção atômica por chama para determinação de cobre.	23
Tabela 7	Constantes de adsorção do Cu(II) pela amêndoa de baru após Tratamento 1.	37
Tabela 8	Resultados da remoção de íon Cu(II) em amostras comerciais de combustível.	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Formas comuns de uma isoterma de adsorção.	10
Figura 2	O fruto, casca e amêndoa de baru (<i>Dypterix alata</i>).	16
Figura 3	Esquema do estudo de adsorção do íon Cu(II) em meio alcoólico pelas amêndoas de baru.	25
Figura 4	Efeito da variação da faixa granulométrica 1 (500 a 850µm), 2 (250 a 500µm) e 3 (180 a 250µm) após Tratamento 1 (HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹), Tratamento 2 (NaOH 0,5 mol L ⁻¹) e Tratamento 3 (H ₂ O deionizada) em função da adsorção de íon Cu(II) utilizando amêndoa de baru.	32
Figura 5	Efeito da variação do tempo de contato em função da adsorção do íon Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1.	33
Figura 6	Efeito da variação do pH da solução em função da adsorção do íon Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1.	34
Figura 7	Isoterma de adsorção para Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1.	36
Figura 8	Linearização da isoterma de Langmuir para Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1.	36
Figura 9	Linearização da isoterma de Freundlich para Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1.	37
Figura 10	Fator de interferência na adsorção de Cu(II) pela amêndoa após Tratamento 1.	38
Figura 11	Linearidade da curva de calibração.	40
Figura 12	Análise termogravimétrica (TGA) da amêndoa de baru após Tratamento 1 e amêndoa de baru <i>in natura</i> .	42
Figura 13	Ponto de carga zero (pH _{pcz}) da amêndoa de baru <i>in natura</i> .	43
Figura 14	Ponto de carga zero (pH _{pcz}) da amêndoa após Tratamento 1.	43
Figura 15	Espectro de infravermelho do material bioadsorventes após Tratamento 1.	45
Figura 16	Espectro de infravermelho do material bioadsorvente <i>in natura</i> .	45

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AEAC - Álcool Etílico Anidro Combustível

AEHC - Álcool Etílico Hidratado Combustível

ANP - Agência Nacional do Petróleo

EAA - Espectrofotometria de Absorção Atômica

EDL - Lâmpadas de Descarga Sem Eletrodos

FAAS - Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama

HCL - Lâmpadas de Cátodo Oco

IMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

°INPM - porcentagem de álcool em peso ou grau alcoólico

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Qualificação

MMA - Ministério de Meio Ambiente

NAS - Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos

OMS - Organização Mundial de Saúde

ONU - Organizações das Nações Unidas

Proálcool - Programa Nacional do Álcool

PROCONVE - Programa Nacional de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

PCZ - Ponto de Carga Zero

PRONACOP - Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial

RDA - Quantidade Dietética Recomendada

UNCED - Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento

UNICA - União da indústria de Cana-de-açúcar

SUMÁRIO

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1	Sustentabilidade ambiental.....	1
1.2	O Etanol.....	2
1.3	Cobre.....	4
1.4	Adsorção.....	5
1.4.1	Bioadsorção.....	7
1.4.2	Isoterma de adsorção.....	9
1.4.3	Isoterma de Langmuir.....	10
1.4.4	Isoterma de Freundlich.....	12
1.5	Cerrado.....	13
1.5.1	Baru (<i>Dypterix alata</i>).....	14
1.6	Técnicas utilizadas no trabalho.....	17
1.6.1	Espectrometria de absorção atômica.....	17
1.6.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	19
1.6.3	Espectroscopia no infravermelho.....	20
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivos específicos.....	21
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	Instrumentação e acessórios.....	22
3.2	Reagentes.....	24
3.3	Obtenção da amêndoa de Baru (<i>Dypterix alata</i>).....	24
3.4	Estudo das variáveis na capacidade de remoção.....	25
3.4.1	Estudo dos efeitos do tratamento químico e faixa granulométrica.....	26
3.4.2	Efeito da variação do tempo de contato.....	26

3.4.3	Estudo do efeito do pH da solução.....	27
3.5	Isotermas de adsorção.....	27
3.6	Estudo dos interferentes na adsorção do Cu(II).....	27
3.7	Aplicação do método proposto.....	28
3.8	Figuras de validação.....	28
3.9	Caracterizações do material bioadsorvente.....	28
3.9.1	Análise termogravimétrica.....	28
3.9.2	Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	29
3.9.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1	Estudo das variáveis na capacidade de remoção.....	31
4.1.1	Estudo dos efeitos do tratamento químico e faixa granulométrica.....	31
4.1.2	Efeito da variação do tempo de contato.....	33
4.1.3	Estudo do efeito do pH da solução.....	34
4.2	Isotermas de adsorção.....	35
4.3	Estudo dos interferentes na adsorção do Cu(II).....	38
4.4	Aplicação do método proposto.....	39
4.5	Figuras de validação.....	39
4.6	Caracterizações do material bioadsorvente.....	41
4.6.1	Análise termogravimétrica.....	41
4.6.2	Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	42
4.6.3	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	44
5	CONCLUSÃO.....	46
6	REFERÊNCIAS.....	47

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Sustentabilidade ambiental

A diminuição dos impactos ambientais de uma região ou de um processo produtivo seja ele agrícola ou industrial, deve ser baseada em políticas que priorizem o desenvolvimento sustentável, ressaltando suas preocupações com as gerações futuras, com o meio ambiente e com as necessidades básicas da população inserida.

Entre as diferentes definições para o termo “desenvolvimento sustentável” a atualmente utilizada pelo governo brasileiro é a definida no trabalho da Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (UNCED) organizado pela Organização das Nações Unidas (ONU). Também conhecido como *Relatório Brundtland* esse documento foi publicado em 1987 e mostra parte de uma visão complexa das causas dos problemas sócio-econômicos e ecológicos da sociedade mundial e apresenta uma lista de medidas a serem tomadas no que diz respeito à responsabilidade das nações com o meio ambiente, à incompatibilidade entre desenvolvimento sustentável e os padrões de produção e consumo vigentes nos países industrializados, e principalmente com as gerações futuras (TORRESI et al., 2010).

Conforme esse relatório, que é anterior a *Agenda 21*, desenvolvimento sustentável é definido como “*o desenvolvimento que satisfaz as necessidades presentes, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades*”.

Em 1992, no Brasil foi realizada a *RIO-92* uma conferência organizada pela ONU para discutir “Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável”. A *Agenda 21* foi um dos textos publicados nessa conferência e trata do redirecionamento da sociedade a uma nova interpretação do conceito de progresso, buscando a qualidade e não apenas a quantidade do crescimento (BARBOSA, 2008). Dentro deste contexto, a qualidade do ar, além da questão ambiental, evidencia-se como um problema de saúde pública, que exige a adoção de medidas que possam efetivamente proteger a população.

No Brasil, a adoção de programas, como o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, que incentivou a utilização de álcool etílico hidratado como combustível e a adição de álcool etílico anidro à gasolina reduziram a dependência do Brasil ao petróleo importado e

indiretamente ajudaram na redução da poluição automobilística, e, mas recentemente a adoção dos programas: Programa Nacional de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e o Programa Nacional de Controle da Poluição Industrial (PRONACOP), têm como objetivo redução da emissão de poluentes no ar.

Com a ratificação do *Protocolo de Kyoto* em 2000, os países industrializados devem reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa na atmosfera. Surgindo, desta forma, uma atenção especial para as fontes energéticas renováveis, entre elas os biocombustíveis, que diminuam os índices de emissões de gases causadores do efeito estufa (MOREIRA, 2004).

Neste contexto, a preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável torna as legislações de emissões cada vez mais restritivas, fazendo com que os veículos e indústrias poluam cada vez menos, fruto do aperfeiçoamento contínuo das tecnologias automotivas e processos industriais. Certamente, o desempenho ambiental da utilização do etanol como forma de combustível, tem sido um fator de diferenciação neste processo de inovação tecnológica automotiva brasileira e mundial.

1.2 O Etanol

O etanol combustível brasileiro é produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, sendo produzidos dois tipos deste combustível: o álcool etílico anidro combustível (AEAC) e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) (DELGADO et al., 2007). O primeiro é utilizado como um aditivo da gasolina com o objetivo de aumentar sua octanagem, sendo adicionado, no máximo, 25% (v/v) à gasolina. Esta medida promoveu a completa substituição do tetraetila de chumbo (ROSILLO-CALLE & CORTEZ, 1998; MACEDO, 1998), o qual era misturado à gasolina com mesmo objetivo. Desta maneira, a emissão de compostos de chumbo pelos veículos brasileiros movidos à gasolina tornou-se próxima à zero, uma vez que o álcool etílico anidro combustível contém na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo. O álcool etílico hidratado combustível é utilizado diretamente como combustível ou misturado à gasolina em diferentes proporções, para uso em automóveis bicombustíveis.

O etanol apresenta-se como um combustível limpo, renovável e que contribui de maneira significativa para a autonomia energética do Brasil. Além disso, nos últimos anos, as características atrativas do etanol combustível produzido no Brasil têm despertado o interesse de diversos países, como Alemanha, Estados Unidos e Japão.

Desta forma, o etanol combustível brasileiro poderá, em um futuro próximo, desempenhar um importante papel dentro da política energética mundial.

Contudo, a preocupação com o controle de qualidade do etanol combustível não recebeu a mesma preocupação das autoridades brasileiras, embora seja indiscutível o avanço ambiental trazido pela substituição de parte do combustível fóssil por etanol, principalmente nos grandes centros urbanos. No entanto, não se podem dizer o mesmo dos impactos ambientais causados por emissão de contaminantes inorgânicos presentes no combustível.

Para que o etanol combustível brasileiro seja introduzido com êxito no mercado internacional, é de extrema importância um maior rigor na regulamentação quanto aos constituintes e possíveis impurezas, orgânicas ou inorgânicas, presentes neste combustível. Tais impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem influenciar negativamente o desempenho do motor, intensificar as propriedades corrosivas, aumentar os níveis de emissão de poluentes, poluição de solo, ar e águas, aumentando problemas na saúde pública (PEREIRA & PASA, 2005; TAYLOR & SYNOVEC, 1993). Assim, são de extrema importância a identificação, quantificação e remoção destas impurezas, as quais podem ser incorporadas ao etanol combustível durante as etapas de plantio da cana-de-açúcar, processamento e/ou armazenamento do etanol combustível.

Como contaminantes inorgânicos do etanol combustível destacam-se ânions, tais como sulfato e cloreto e íons metálicos, tais como potássio, sódio, ferro, níquel e cobre; sendo os três últimos, geralmente, provenientes de processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias. Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no etanol combustível, os íons metálicos merecem atenção particular e representam um grande desafio analítico, sendo a determinação dificultada devido às baixas concentrações e à indisponibilidade de materiais de referência certificados.

Com relação aos possíveis íons metálicos presentes no etanol combustível, a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2005) regulamenta, Tabela 1, apenas as concentrações máximas permitidas de cobre, ferro e sódio. O método analítico preconizado por esta agência para a determinação do teor de cobre e ferro no etanol combustível é baseado na técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA), enquanto para o sódio, o método analítico regulamentado, baseia-se na técnica de fotometria de chama.

Tabela 1. Concentrações limites estabelecidas pela ANP para alguns metais (mg kg^{-1}) em álcool etílico anidro e hidratado.

Metal	Álcool etílico	Álcool etílico
	hidratado combustível	anidro combustível
Sódio	2	-
Ferro	5	-
Cobre	-	0,07

Fonte: ANP, 2005.

1.3 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 massa atômica 63,546 (LEE, 1996). É muito usado pela indústria por causa da sua alta condutividade, em dutos de água, devida sua inércia química, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas (MEENA et al., 2005).

É um elemento essencial e diferentes efeitos adversos à saúde estão relacionados à sua deficiência bem como ao seu excesso (SPIOR, 1981). É um dos mais importantes e essenciais elementos, principalmente para as plantas e animais. Apresenta-se em quatro estados de oxidação: Cu^0 (cobre metálico), Cu(I) , Cu(II) (o principal estado de valência encontrado em sistemas aquáticos) e Cu(III) (NEUBECKER & ALLEN, 1983; NOR, 1987).

A maior fonte de exposição nos seres humanos a cobre é via oral. Em geral, a ingestão de cobre diária está entre 1 a 2 mg dia^{-1} , mas pode ocasionalmente exceder 5 mg dia^{-1} . As outras formas de ingestão de cobre (inalação e dérmica) são insignificantes comparadas à forma oral. Inalação contribui em média de 0,3-2,0 $\mu\text{g dia}^{-1}$, a partir de poeira e fumaça (SPIOR, 1981). A Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NAS) emitiu sua primeira Quantidade Dietética Recomendada (RDA) para o cobre em 2001, recomendando um consumo de 0,9 mg de cobre diário para adultos, 1,0 mg para as mulheres grávidas, 1,3 mg para as mães em lactação e também estabeleceu um Limite Superior Passível de 10 mg dia^{-1} .

O metabolismo do cobre em humanos envolve tanto sua essencialidade como toxicidade. Sua essencialidade vem de sua incorporação específica a um grande número de proteínas com finalidades catalíticas e estruturais. Estes íons são principalmente absorvidos pelo sistema gastrointestinal. De 20 a 60% do cobre ingerido diariamente é absorvido, sendo o restante excretado pelas fezes. Uma vez que o metal passa através da membrana basolateral, ele é transportado ao fígado e ligado através da albumina do soro. O fígado é o órgão crítico para a homeostase do cobre. O cobre é particionado para excreção através da bile ou por incorporação intra ou extracelular às proteínas. A toxicidade bioquímica de cobre, quando excede o controle homeostático, é derivada a partir de seus efeitos sobre a estrutura e funções de biomoléculas como DNA, membranas e proteínas, diretamente ou através de mecanismos de radical-oxigênio (NOR, 1987).

Fontes naturais de exposição ao cobre incluem poeira, vulcões, desmatamento e fogo nas florestas. Emissões antropogênicas incluem fundições de ferro e minérios, produtos de combustão, etc.

A presença de cobre no etanol combustível é proveniente de fontes externas: armazenamento e transporte do mesmo e principalmente, do uso de equipamentos no processo de fabricação feitos de ligas de cobre. Esse metal é especialmente prejudicial no álcool etílico anidro combustível, que é aquele misturado à gasolina, pois, promove reações oxidativas via radicais livres, deteriorando a gasolina pela formação de goma e, assim, diminuindo sua eficiência como combustível (POLSS, 1973). Por esse motivo, a concentração de cobre é limitada no álcool etílico anidro combustível em $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$.

1.4 Adsorção

Quando um sólido se encontra em contato com um gás ou uma solução, o gás ou a substância dissolvida na solução (soluto) tende a concentrar-se na superfície do sólido. Esta tendência de acumulação de um composto e/ou íon sobre a superfície de outra é denominada adsorção (MOREIRA, 2004). A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente (MCKAY, 1996).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área

superficial, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade, e das condições operacionais do processo de adsorção que incluem, principalmente, temperatura, pH do solvente e sua natureza.

As formas de adsorção, dependendo do tipo e da força da interação adsorvato/adsorvente, podem ser diferenciadas em dois tipos: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção (CLARK, 1974).

Na fisissorção, nenhuma ligação química é quebrada ou feita, a natureza do adsorvato não é alterada. Supõe-se, neste caso, que a superfície do adsorvente também não sofra modificações. Neste tipo de interação, um elemento ou molécula é retido na superfície de uma partícula sólida por forças de Van der Waals (SZABO & KALLO, 1976).

Na quimissorção, uma espécie química é retida na superfície de um sólido com a formação de fortes ligações químicas. O adsorvato sofre mudança química, geralmente formando radicais ou íons ligados quimicamente à superfície do adsorvente. Desta forma, a superfície do adsorvente e o adsorvato formam uma nova entidade química (MOORE, 1976).

As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção são apresentados na Tabela 2 (BARROS et al., 2001).

Tabela 2. Comparação entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Força 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 quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Adsorção em multicamadas	Adsorção em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou acompanhada de transformações químicas

Em geral, os processos de adsorção são utilizados com a finalidade de separar/remover uma determinada espécie química. Uma característica importante para a fase sólida utilizada

nos processos de adsorção é a presença de forças atrativas fracas entre a espécie de interesse e o material, em geral menos específicas em comparação às ligações químicas.

O tipo de ligação entre a espécie em estudo e o adsorvente caracteriza o processo como uma adsorção física ou química, e os grupos ligantes na superfície do material sólido determinam o tipo de ligação (MCKAY, 1996).

1.4.1 Bioadsorção

O processo de bioadsorção é um método alternativo aos métodos convencionais de extração de íons metálicos e tem como principal vantagem a utilização de um material de biológico e de baixo custo. Diferentes mecanismos físicos, químicos e biológicos podem estar associados, como a adsorção, a precipitação, a complexação e os fenômenos de transporte. Esses mecanismos podem ser influenciados por diferentes fatores experimentais como pH, concentração iônica, concentração do bioadsorvente, temperatura e diferentes íons metálicos na solução.

Os bioadsorventes apresentam composições químicas diversas, que dependem tanto de sua origem como do modo de preparação. A afinidade e a especificidade dos bioadsorventes em relação às espécies metálicas vão depender de suas propriedades químicas. Os grupos amino ($-NH_2$), carboxílico ($-CO_2H$), fosfato ($-PO_4^{3-}$) e sulfato ($-SO_4^{2-}$) constituem os principais grupos funcionais responsáveis pela fixação das espécies metálicas.

A utilização de diferentes materiais biológicos, tanto biomassa de microorganismos mortos como vivos (bactérias, leveduras, fungos e algas), plantas e insetos exibem propriedades interessantes de adsorção para espécies metálicas (SEKHAR et al., 1998).

Nas últimas décadas vêm aumentando o emprego de materiais naturais na adsorção de metais. Estes materiais incluem algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos (BAILEY et al., 1999). Na Tabela 3 são mostrados exemplos de bioadsorventes utilizados na remoção de metais em meio aquoso. Por outro lado, os procedimentos analíticos envolvendo etapas de separação/pré-concentração/remoção utilizando bioadsorventes em meio alcoólico ainda é pouco comum.

Tabela 3. Bioadsorventes utilizados na remoção de íons de metálicos em soluções aquosas

Adsorvente	Agente (s) modificador	Metal(s)	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Referência
Casca de arroz	Ácido tartárico	Cu(II)	31,85	WONG et al., 2003
Espiga de milho	Ácido nítrico	Cd(II)	19,3	LEYVA-RAMOS et al., 2005
Serragem (<i>Pinus sylvestris</i>)	Formaldeído em ácido sulfúrico	Pb(II)	9,78	TATY-COSTODES et al., 2003
Fibra de coco	Ácido sulfúrico e Persulfato de amônio	Cu(II)	39,7	NAMASIVAYAM & RANGANATHAN, 1995
Bagaço de cana-de-açúcar	Piridina e NaHCO ₃	Cu(II)	114	KARNITZ et al., 2007
		Cd(II)	196	
		Pb(II)	189	

ROLDAN et al. (2003) descreveram no trabalho a síntese e caracterização de gel de sílica modificada com 2-aminotiazol (SiAT) como material de pré-concentração para Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em etanol combustível. No método proposto foram encontrados limites de detecção de 1,7; 2,3; 0,34 µg L⁻¹ para Cu(II), Ni(II) e Zn(II), respectivamente e uma eficiência de pré-concentração de 100% sobre os íons metálicos, em uma coluna empacotada com 500 mg de SiAT. Contudo o processo de síntese é complicado e demorado.

BIANCHIN et al. (2009) determinaram cádmio em álcool combustível usando extração de fase sólida (vermicomposto) com análise em injeção de fluxo e determinação por FAAS. Foram obtidas condições de pré-concentração de cádmio com limite de detecção de 1,7 µg L⁻¹ e com fator de enriquecimento de 32 e com testes de recuperação que variam de 94% a 100% de eficiência.

ALVES et. al (2010) desenvolveram um método para determinação de cádmio em álcool combustível usando sementes de *Moringa oleifera* como bioadsorvente num sistema de pré-concentração com posterior determinação em FAAS. No método proposto foram encontrados limites de detecção de 5,50 µg L⁻¹ de cádmio e recuperação de 97,50% a 100%.

LIMA et al. (2006) utilizaram carvão ativado na remoção de cobre em cachaça, obtiveram bons resultados na remoção do metal, usando cerca de 12 g L^{-1} de carvão e 60 minutos de contato, obtiveram remoção de até 5 mg L^{-1} de cobre numa concentração inicial de 9 mg L^{-1} de cobre em cachaça, porém o carvão removeu compostos orgânicos responsáveis pelo aroma e sabor, necessitando uma cautela na utilização desta alternativa de remoção de cobre.

1.4.2 Isoterma de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através dos modelos de isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema de adsorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da capacidade adsorptiva do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004). As isotermas, derivadas teórica ou empiricamente, podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução. Os modelos mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich (VOLESKY, 2003) que são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Isoterma	Vantagens	Desvantagens
Langmuir	Parâmetros interpretáveis	Aplicável só para sorção em monocamada.
Freundlich	Aplicável para uma sorção não ideal e em superfícies heterogêneas.	Não estruturada para monocamada.

As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente pelos íons (VOLESKY, 2004).

Em um experimento de adsorção pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_f (mg L^{-1})) e a quantidade de material adsorvido (Q_e (mg g^{-1})). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 1, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (HINZ, 2001).

O perfil da isoterma é um ponto importante, já que elas não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grande capacidade de adsorção pode ser obtida com baixas concentrações de soluto (BARROS et al., 2001).

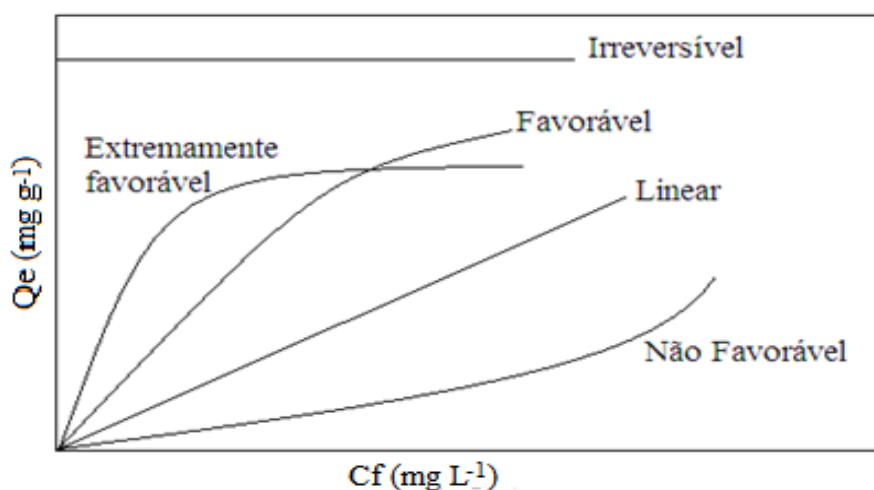


Figura 1. Formas comuns de uma isoterma de adsorção.

1.4.3 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido (LANGMUIR, 1918), sendo provavelmente o mais conhecido e aplicado. O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- O sistema é ideal.

- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea.
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida.
- 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.

O modelo de Langmuir obedece a Equação 1:

$$Q_e = \frac{q_{\max} b C_f}{1 + b C_f} \quad (1)$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{\max}$ é a máxima quantidade dos íons do metal por unidade de peso do adsorvente para formar uma monocamada na superfície em mg g^{-1} , C_f é a concentração do íon metálico na condição de equilíbrio mg L^{-1} e b é a constante relativa à afinidade dos lugares disponíveis na superfície com os íons do metal em L mg^{-1} , indicando a energia de adsorção.

Os valores de b e $q_{\max}$ podem ser determinados graficamente, através da linearização da equação de Langmuir, Equação 2:

$$\frac{C_f}{Q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_f}{q_{\max}} \quad (2)$$

A representação gráfica de C_f/Q_e contra C_f é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{\max}$ e a interseção com o eixo C_f/Q_e igual a $1/(q_{\max} b)$.

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L), seu valor correspondendo ao grau de adsorção (RAO *et al.*, 2006), que é definida como Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_e} \quad (3)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio mais alta do metal (mg L^{-1}) e b é a constante de Langmuir. A Tabela 5 apresenta a relação entre o tipo de isoterma e o valor de R_L (RAO *et al.*, 2006).

Tabela 5. Limites de valores de R_L para o comportamento de processos de adsorção

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

1.4.4 Isotherma de Freundlich

Em 1907, Freundlich apresentou uma equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em adsorção multicamada (FREUNDLICH, 1907).

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas, conforme a Equação 4:

$$Q_e = K_f C_f^{1/n} \quad (4)$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_f é um indicador da capacidade de adsorção do material (L mg^{-1}) e n representa a eficiência do processo de adsorção.

A Equação 5 é frequentemente utilizada na forma linear (SODRÉ *et al.*, 2001), aplicando logaritmos a ambos lados da equação temos:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_f \quad (5)$$

A representação gráfica de $\log Q_e$ contra $\log C_f$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e interseção com o eixo $\log Q_e$ é igual a $\log K_f$.

A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 está relacionada à heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície. A constante K_f é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente (ANNADURAI et al., 2002). Quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção (MALIK, 2003).

1.5 Cerrado

O Cerrado ocupa aproximadamente um quarto do território brasileiro, pouco mais de 200 milhões de hectares e abrigando um rico patrimônio de recursos naturais renováveis adaptados às duras condições climáticas, edáficas e hídricas que determinam sua própria existência. Desse total, 155 milhões estão no Planalto Central e 38,8 milhões de hectares no Nordeste, existem ainda áreas de cerrado em Rondônia, Roraima, Amapá e Pará, além de São Paulo (GOEDERT, 1989).

O Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro (depois da Amazônia) e concentra nada menos que um terço da biodiversidade nacional e 5% da flora e da fauna mundiais. A flora do Cerrado é considerada a mais rica savana do mundo, e estima-se que entre 4 a 7.000 espécies habitam essa região. Embora a pesquisa científica localize apenas seis espécies vegetais ameaçadas de extinção, a maior parte dos indivíduos conhecidos aparece em apenas um lugar, cuja destruição provocaria a eliminação da própria espécie.

Apesar das restrições edáficas e hídricas, graças aos estudos para manejo de solos através de calagem, adubação, irrigação, e à topografia favorável ao plantio, baixo custo da terra, boa rede de estradas e proximidade dos centros consumidores, o Cerrado se transformaram nas últimas duas décadas na nova fronteira agrícola do País, a ponto de o Cerrado já ser hoje uma das maiores regiões produtoras de grãos do Brasil e ser reconhecido como a última grande fronteira agrícola do mundo (GOEDERT, 1989).

Além da expansão da fronteira agropecuária, outros fatores ameaçam a integridade dos ecossistemas e recursos naturais renováveis dos Cerrados: construção de grandes barragens e estradas, mineração, agrotóxicos e a expansão urbana. Esses são alguns dos motivos pelos quais, 1,5% dos Cerrados estão preservados por lei através de unidades de conservação.

O bioma Cerrado é aquele que deve merecer prioridade de conservação, tendo em vista o grau de ameaça que sofre e o potencial de utilização que ainda oferece.

O Cerrado precisa ser manejado não apenas como substrato, tanto para preservar seu rico patrimônio genético quanto para viabilizar uma exploração sustentada de seus recursos. A fim de preservarmos o patrimônio genético dos Cerrados, precisamos considerar a biota, os ecossistemas em diferentes regiões, e os efeitos da fragmentação das áreas (PREVEDELO & CARVALHO, 2006).

As perspectivas de desenvolvimento sustentável no Cerrado dividem o setor rural entre a agricultura empresarial e a pequena produção agroextrativista.

Para os pequenos produtores, os meios de vida sustentáveis combinam agricultura e extrativismo, isto é, uso sustentável da biodiversidade, tanto flora quanto fauna, particularmente quando a fauna se alimenta da flora nativa. Para muitas pessoas, o extrativismo parece ser arcaico, seja porque pode ser destrutivo, quando esgota os recursos naturais, seja porque a baixa produtividade implica renda reduzida. Esta percepção precisa ser revista à luz do desenvolvimento sustentável. A atividade extrativista tem racionalidade econômica em terras marginais ou protegidas.

Os meios de vida sustentáveis fazem parte de *sistemas agroambientais integrados*, que combinam atividades agrosilvopastoris e extrativas (PREVEDELO & CARVALHO, 2006). Entre os exemplos de produtos desses sistemas no Cerrado, destacam-se os seguintes: frutas, plantas medicinais, plantas ornamentais, criação de animais silvestres, apicultura e artesanato, entre outras.

Até recentemente, o baru (*Dipteryx alata*), uma castanha de árvores nativas que permanecem nos pastos, tem sido deixado para a alimentação do gado. Atualmente, está emergindo como uma castanha saborosa e pouco gordurosa que é muito apreciada pela elite, atingindo o preço de R\$ 13,00 por quilo. Parece ter potencial para exportação (JUNIOR et al., 2007).

Um dos principais desafios na conservação do Cerrado é demonstrar a importância que a biodiversidade do mesmo desempenha no funcionamento dos ecossistemas e promover o desenvolvimento sustentável da população que vive nesse bioma.

1.5.1 Baru (*Dypterix alata*)

O baru é uma leguminosa arbórea encontrada no cerrado brasileiro pertencente à espécie *Dypterix alata*. Pertence a família *Leguminisae*, sendo conhecido popularmente, em

diferentes regiões, por vários nomes como baru, barujo, cumbaru, cumaru, cumarurana entre outros. Ocorre em solos férteis de mata e cerrado nos Estados de Goiás, Mato Grosso e Minas Gerais (TOGASHI, 1993). Tem preferência por lugares de fertilidade média e pH ácido, prefere solos areno-argilosos com predominância da fração areia grossa (FILGUEIRAS & SILVA, 1975). Ainda que o baru apresente uma amplitude ecológica mais ampla que as demais espécies de seu gênero, ele é a única espécie do gênero *Dipteryx*, da região sul da América tropical, encontrado em zonas com duas estações nitidamente marcadas, respectivamente, seca e úmida (CORREA et al., 2000).

A árvore cresce rapidamente e começa a dar seus frutos no quarto ano frutificando de agosto a outubro, fornece madeira de cor clara bastante utilizada em construções. É uma árvore alta, de caule reto, cujo fruto é descrito como sendo uma drupa, com polpa rica em proteína, aromática, que possui cor variando do castanho escuro (quase preto) ao castanho esverdeado ou amarelo esverdeado, sendo muito consumida pelo gado e animais silvestres (FILGUEIRAS & SILVA, 1975; TAKEMOTO et al., 2001).

Mesmo pertencendo a uma só espécie, em cada localidade, o baru está sujeito a variações de temperatura, incidência de luz durante o dia, índices de pluviosidade e outras variantes que acabam por ressaltar certos aspectos de sua composição genética, ou seja, o meio pode ser adequado para expressão de determinadas características que, em outro local, não se manifestariam (BOTEZELLI et al., 2000). Algumas plantas não apresentam variação anual quanto ao peso e dimensão de frutos e amêndoas, enquanto outras mudam de grupo de um ano para outro. Isso mostra a influência de fatores ambientais nas características extrínsecas do fruto (SANO et al., 1999).

O fruto é uma noz ovóide de casca marrom. A polpa, composta de uma massa consistente, esponjosa, recobre uma semente constituída por uma casca lenhosa, dura e espessa, composta de duas valvas intimamente soldadas que encerra uma amêndoa oleosa de forma elíptica (SIQUEIRA et al., 1986). O barueiro produz apenas uma amêndoa por fruto, drupácea, protegida por um endocarpo lenhoso e de difícil rompimento (BOTEZELLI et al., 2000), veja na Figura 2.

Tanto a polpa quanto a amêndoa de baru é utilizada na alimentação humana. A amêndoa constitui fonte significativa de lipídios, proteínas (29,59%) e, conseqüentemente, de calorias, além de fibras alimentares e minerais (TAKEMOTO et al., 2001). As amêndoas de baru apresentam teor protéico superior aos de leguminosas de grãos como de ervilha

(22,29%), de feijão comum (20,14%), de feijão de corda (21,99%) e de grão de bico (15,77%) (TOGASHI & SGARBIERI, 1994).

Consideradas analépticas (restauradoras das forças) e diaforéticas (ativadoras da transpiração), as sementes são também utilizadas para a extração do óleo de baru – muito fluido e com presumíveis propriedades medicinais, como aromatizante de fumo e antireumático na medicina popular (CORREA et al., 2000). No que se refere à composição em ácidos graxos, o óleo da amêndoa de baru é altamente insaturado devido à predominância dos ácidos oléicos/linoléico, sendo este último considerado essencial ao homem (TAKEMOTO et al., 2001).



Figura 2. O fruto, casca e amêndoa de baru (*Dypterix alata*).

Alguns trabalhos têm sido propostos com o intuito de desenvolvimento e/ou melhoramento de produtos alimentícios, aproveitando a polpa e/ou a amêndoa do baru, utilizando estes componentes com o objetivo de aumentar alguns dos constituintes químicos do alimento (JUNIOR et al., 2007). Entretanto, não há trabalhos na literatura que utilizam a amêndoa de baru (*Dypterix alata*) como material bioadsorvente de íons metálicos.

1.6 Técnicas utilizadas no trabalho

1.6.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica baseada na capacidade de absorção de radiação por átomos de elementos químicos. A espectrometria atômica apresenta três formas de medida da radiação: emissão, fluorescência e absorção atômica (LAJUNEN, 1992). O fornecimento de energia específica a átomos no estado gasoso provoca uma excitação nestes átomos por absorção da energia. Um determinado átomo absorve radiação somente em comprimentos de onda específicos, que fornecem energia compatível com a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, característico de cada elemento e dado pela equação de Planck:

$$\varepsilon = hc/\lambda \quad (6)$$

Onde: ε é a energia responsável pela transição eletrônica do átomo do estado fundamental para o estado excitado, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. Assim, como cada elemento químico possui uma configuração eletrônica específica, somente algumas transições eletrônicas são possíveis. E estas definem o espectro de linhas de emissão / absorção de cada elemento.

Por outro lado, a fração de átomos excitados em um determinado nível de energia é uma função da temperatura e é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$Ni/No \propto e^{(-E/kT)} \quad (7)$$

Onde: Ni é o número de átomos no estado excitado e No é o número de átomos no estado fundamental, E é a energia específica da excitação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (WELZ & SPERLING, 1999).

Com base nestes princípios, chega-se à lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorbância (A) com concentração (C):

$$A = EbC \quad (8)$$

Onde: E é a absortividade e b é o comprimento do caminho óptico.

A EAA é uma técnica que apresenta alta seletividade e poucas interferências, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem em comprimentos de onda específicos de cada elemento. Nesta técnica, são empregadas fontes de radiação específicas produzidas com o próprio elemento a ser determinado. As fontes de radiação comumente empregadas são as lâmpadas de cátodo oco (HCL) ou lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL).

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma técnica notável devido a sua alta especificidade e seletividade (MELO et al., 2000), proporcionando uma análise com razoável precisão e exatidão. Em relação à forma de atomização, a FAAS apresenta um sistema de detecção relativamente simples, quando comparada com outras técnicas, como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, que requer equipamento mais sofisticado e também pode ser mais sensível à interferência de matriz (LAJUNEN, 1992). Também tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de amostras (TAO et al., 2003), pois está disponível na maioria dos laboratórios, devido ao baixo custo do equipamento e sua alta velocidade analítica.

Em determinações analíticas por FAAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, resultante de uma mistura da solução amostra e os gases combustíveis e comburentes. A mistura é então conduzida até a chama, cuja temperatura varia de 2100 a 2800 °C, onde os átomos do elemento de interesse são convertidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação de comprimentos de onda característicos. Esta radiação absorvida pelo analito pode ser medida, e a quantidade do analito é determinada através de uma curva de calibração.

O fenômeno de absorção atômica somente ocorrerá quando uma população de átomos estiver no estado fundamental gasoso, que irá receber a energia quantizada suficiente para resultar a excitação do elemento. No processo de excitação do átomo, o seu elétron de valência sofre uma transição para um orbital mais externo. A diferença de energia, nesta transição eletrônica, corresponde a um determinado comprimento de onda ou frequência, que é considerado como uma linha espectral no espectro de absorção. Portanto, a relação entre o

sinal incidente e o sinal emitido deve ser proporcional à população dos átomos no estado fundamental gasoso (WELZ & SPERLING, 1999; LAJUNEN, 1992).

1.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimétrica nos permite medir a variação de uma substância e função da temperatura ou do tempo. Sendo assim, é um sistema com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais (WENDLANDT, 1986).

O instrumental básico da termogravimétrica consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma, de maneira que a temperatura da amostra pode ser controlada variando-se a potência do forno. Os resultados são apresentados sob forma de curva termogravimétrica (TGA), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

A termogravimétrica é útil em determinações complexas e qualquer mudança na velocidade de perda de peso pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas; portanto, mudanças de massa que ocorram a temperaturas próximas podem ser perfeitamente identificáveis.

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimétrica destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Degradação térmica oxidativas de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;

1.6.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na faixa do infravermelho permite identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo.

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional (infravermelho) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo. Embora ambas as espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são essencialmente distintos em cada uma. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}) (BAES & BLOOM, 1989; PICCOLO, 1988).

Se, em um sistema, há N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo $3N$ graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma em torno dos três eixos, restando, assim, $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, resta $3N-5$ graus de liberdade para as vibrações. Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula.

Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos (BAES & BLOOM, 1989; PICCOLO, 1988).

A Espectroscopia com transformada de Fourier é uma técnica que emprega a operação matemática conhecida como transformada de Fourier para calcular espectros obtidos a partir de um interferograma. O princípio do interferograma de Michelson utilizado é o seguinte: a radiação vinda de uma fonte passa através de um “bean splitter” (divisor de feixe) que transmite metade do feixe para um espelho móvel e reflete a outra metade para um espelho fixo. Estes dois feixes são refletidos dos respectivos espelhos e recombinados ambos construtivamente ou destrutivamente novamente no “bean splitter”, dependendo da posição do espelho móvel. Os detectores utilizados devem ser sensíveis aos fenômenos e ainda existe acoplado ao equipamento um microcomputador que registra os espectros (COULTHUP, 1975).

A utilização de espectrofotômetros com transformada de Fourier permitiu que as antigas deficiências dos espectrofotômetros convencionais como elevados ruídos instrumentais e baixa sensibilidade fossem contornadas. É muito vantajoso o fato de que todos os dados das frequências espectrais são obtidos simultaneamente. Isto diminui o tempo de registro dos espectros e, assim, são obtidos espectros de maior razão sinal/ruído. Os espectros apresentam, também, frequências mais exatas e reprodutivas (COULTHUP, 1975).

2 Objetivo

O objetivo desse trabalho é propor a remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível utilizando as amêndoas de baru (*Dypterix alata*).

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a utilização das amêndoas de baru no processo de remoção de cobre em etanol combustível (álcool etílico hidratado combustível);
- Avaliar e comparar tipos de pré-tratamentos da amêndoa de baru, considerando a sua capacidade de remoção (Q_e (mg g^{-1}));
- Definir as condições (faixa granulométrica, tipo de tratamento, pH da solução e tempo de contato) otimizadas de remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível;
- Construir as isotermas de adsorção de cobre sobre as amêndoas de baru nas condições otimizadas resultantes dos ensaios descritos;
- Aplicar metodologia de remoção em amostras comercializadas de álcool etílico hidratado combustível.

3 Metodologia

3.1 Instrumentações e acessórios

Para as medidas de cobre foi utilizado um Espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS) modelo Varian® *SpectrAA 220* (Victoria, Austrália) cujas condições operacionais utilizadas foram as sugeridas pelo fabricante e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros operacionais do Espectrômetro de absorção atômica por chama para determinação de cobre.

Parâmetro	Valor
Linha analítica utilizada	324,7 nm
Largura da fenda	0,5 nm
Corrente da lâmpada	4,0 mA
Comprimento do queimador	10 cm
Vazão de fluxo do acetileno	2,0 L min ⁻¹
Vazão de fluxo do ar	13,5 L min ⁻¹

Demais equipamentos utilizados:

- Agitador magnético - modelo 0110 (Evlab, Londrina-PR, Brasil);
- Balança Analítica - Analytical Standard - Modelo Ohaus (OHAUS, Florham Park, USA);
- Analisador Termogravimétrico, SHIMADZU- Modelo DTG – 60H (TA Instruments, New Castle, EUA);
- pHmetro digital (eletrodo de vidro) – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil);
- Liquidificador doméstico - Modelo (Black & Decker do Brasil Ltda, Uberaba, Brasil);
- Espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier - modelo 8300 (Shimadzu, Quioto, Japão)
- Mesa agitadora Orbital – Modelo Tecnal TE-141 (São Paulo, Brasil);
- Peneiras TYLER (Bertel - Ind. Metalúrgica Ltda, Caieiras-SP, Brasil);
- Sistema purificador/deionizador de água (GEHAKA, São Paulo, Brasil);

- Vidraria comum.

A vidraria foi mantida em solução de HNO_3 10% v/v durante 24h, para descontaminação. Antes do uso, elas foram enxaguadas com água deionizada e secas em temperatura ambiente.

3.2 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico Carlo Erba, e água desionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q[®] (Gehaka, São Paulo, Brasil) foi utilizada em todos os experimentos. As soluções das curvas de calibração utilizadas no Espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS) foram preparadas por meio de diluições sucessivas de solução estoque de Cu(II), concentração $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Carlo Erba, Val de Reuil, França) e álcool etílico (99,3° INPM) (Cromoline, Diadema, Brasil), utilizando balões e pipetas devidamente calibrados.

Como solução de trabalho, foi utilizada amostra de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) (93,2° INPM) obtido em posto de combustível local. Para o teste de remoção, foram adicionados à amostra apropriada quantidade da solução estoque de cobre.

O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HNO_3 (Nuclear, São Paulo, Brasil), ambas $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 Obtenção da amêndoa de baru (*Dypterix alata*)

As sementes de baru (*Dypterix alata*) utilizadas neste trabalho foram coletadas na cidade de Cristalina – GO, no período de Agosto-Setembro de 2009. O espécime está disponível no Herbarium do Instituto de Biologia da Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, como depósito exemplar número 55720. As sementes maduras foram colhidas e transportadas ao laboratório de pesquisa, abertas e separadas, sendo suas amêndoas trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas até a obtenção de partículas com variados diâmetros e posto para secar a temperatura ambiente.

3.4 Estudo das variáveis na capacidade de remoção

A otimização foi feita através do método univariado e em batelada. Os estudos da capacidade de remoção do íon Cu(II) pela amêndoa de baru, compreendem a otimização das variáveis como: tamanho da partícula, tipo de tratamento, pH da solução alcoólica, tempo de agitação e concentração da solução para a construção das isothermas. Um esquema do estudo está demonstrado na Figura 3.

Estes experimentos foram realizados em frascos de polietileno, onde $0,100 \pm 0,001$ g do bioadsorvente com diâmetro de partícula otimizado foram agitados à temperatura ambiente com 20,0 mL de solução alcoólica de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II), sendo o sobrenadante filtrado em papel de filtro (Vetec – filtração média) e posteriormente analisado por FAAS.

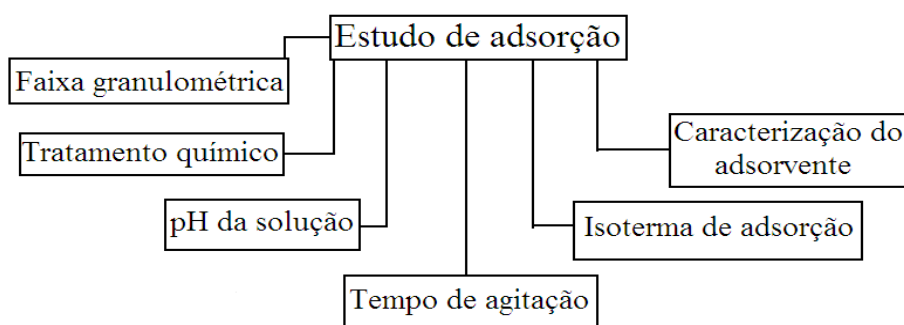


Figura 3. Esquema do estudo de adsorção do íon Cu(II) em meio alcoólico pelas amêndoas de baru.

A massa do metal adsorvido Q_e (mg g^{-1}) foi calculada subtraindo-se a concentração da solução inicial de trabalho C_i (mg L^{-1}) da solução final de trabalho C_f (mg L^{-1}) e multiplicando-se o valor obtido pelo volume da solução V (0,020 L), dividindo pela massa do bioadsorvente m (g), conforme Equação 9.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (9)$$

3.4.1 Estudo dos efeitos do tratamento químico e faixa granulométrica

Os experimentos para estimar a capacidade de adsorção do material bioadsorvente, foram realizados utilizando-se frascos de polietileno de 150 mL, contendo $0,100 \pm 0,001$ g do material e 20,0 mL de solução alcoólica de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II), em pH 5,0 e mantidos sob agitação à temperatura ambiente ($28^\circ \pm 1^\circ\text{C}$) durante 30 minutos. A solução foi então filtrada, e a concentração residual determinada por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A capacidade de adsorção do bioadsorvente, Q_e (mg g^{-1}) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos usando a Equação 6 do item 3.5.

Foram avaliados três tipos de tratamentos e três faixas granulométricas (180 a 250, 250 a 500 e 500 a $850 \mu\text{m}$). O procedimento consistiu na secagem do adsorvente ao ar até peso constante, separando-se em faixas granulométricas (180 a 250, 250 a 500 e 500 a $850 \mu\text{m}$) utilizando-se peneiras adequadas (padrão ABNT). Em seguida, realizou a lavagem da amostra em béquer, mantendo 5,0 g do adsorvente (para cada faixa granulométrica) com 100,0 mL de água deionizada sob agitação, por 30 minutos. A solução foi então filtrada e com a porção decantada foi realizada novamente uma lavagem com 100,0 mL de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação, por 30 minutos. A solução foi novamente filtrada e com a porção decantada foram realizadas várias lavagens com água deionizada até alcançar pH 7,0. Este porção foi então seca em temperatura ambiente por 48 h, sendo este material chamado de Tratamento. 1.

Os outros dois tipos de tratamentos realizados consistem na substituição da utilização de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ do procedimento anterior por NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Tratamento 2) ou por H_2O desionizada (Tratamento 3).

3.4.2 Efeito da variação do tempo de contato

Para a avaliação da influência do tempo de agitação na capacidade de adsorção das amêndoas de baru pelos íons Cu(II), $0,100 \pm 0,001$ g do bioadsorvente após Tratamento 1 e faixa granulométrica (250 a $500 \mu\text{m}$) foram agitados numa mesa agitadora com 20,0mL de solução alcoólica de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II), em pH 5,0 à temperatura ambiente ($28^\circ \pm 1^\circ\text{C}$). Os tempos de agitação foram: 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. As soluções foram então filtradas, e

as concentrações residuais determinadas por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.4.3 Estudo do efeito do pH da solução

O efeito do pH na adsorção dos íons metálicos foi estudado para a faixa de pH 1,0 a 9,0. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HNO₃ 0,1 e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente. Uma massa de 0,100 ± 0,001 g de bioadsorvente após Tratamento 1 e faixa granulométrica (250 a 500 µm) foi colocada em contato com 20,0 mL de solução alcoólica de 25,0 mg L⁻¹ de Cu(II), mantida sob agitação durante tempo 45 minutos. As soluções foram então filtradas, e as concentrações residuais determinadas por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.5 Isotermas de adsorção

Em frascos de polietileno contendo 0,100 ± 0,001 g de bioadsorvente após Tratamento 1 e faixa granulométrica (250 a 500 µm), foram adicionados soluções alcoólicas de Cu(II) em pH 7,0, numa faixa de concentração de 1,0 a 140,0 mg L⁻¹ de Cu(II). Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 45 minutos, até atingir o equilíbrio sob temperatura ambiente (28° ± 1°C). A solução foi então filtrada, e a concentração residual determinada por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida Q_e (mg g⁻¹) em função da concentração do soluto na fase líquida C_f (mg L⁻¹) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich.

3.6 Estudo dos interferentes na adsorção do Cu(II)

A competição entre Cu(II) e os íons metálicos Na(I), Ni(II), Zn(II) e Fe(II) pelos sítios de adsorção foi avaliado analisando a remoção dos íons Cu(II) quando estes estavam competindo com os referidos metais na mesma concentração e em concentrações diferenciadas. Para isto, prepararam-se diversas soluções, sendo a solução Matriz (M) tomada como a referência, na qual cada espécie se encontra em igual ou em maior concentração em

relação ao metal de interesse (COELHO, 1995). As condições experimentais foram: $0,100 \pm 0,001$ g do material bioadsorvente após Tratamento 1 na faixa granulométrica (250 a 500 μm), pH 7,0, tempo de 45 minutos temperatura ambiente ($28^\circ \pm 1^\circ\text{C}$). A solução foi então filtrada, e a concentração residual determinada por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.7 Aplicação do método proposto

O bioadsorvente após Tratamento 1 proposto foi aplicado em matrizes de amostras comerciais de álcool etílico hidratado combustível obtidas de cinco diferentes postos de combustíveis na cidade de Uberlândia - MG. 20 mL de amostra foram colocados em contato com $0,100 \pm 0,001$ g do material bioadsorventes após Tratamento 1 durante 45 minutos. A solução foi filtrada e a concentração residual de Cu(II) foi quantificada por FAAS, foram apropriadamente adicionadas às amostras quantidade de cobre para uma concentração final de Cu(II) 25,0 mg L^{-1} . Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.8 Figuras de validação

Na validação do método foram realizados ensaios analíticos estabelecidos na otimização do método. A técnica otimizada foi validada com relação aos seguintes parâmetros: linearidade, limite de detecção e quantificação, de acordo com recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Quantidade Industrial (INMETRO, 2003).

3.9 Caracterizações do material bioadsorvente

3.9.1 Análise termogravimétrica

A análise térmica é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é

o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 100 °C min⁻¹. O resultado da análise, em geral é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdido ou ganho e a partir dele informações referentes a temperatura de degradação inicial e final, ou seja, em qual temperatura inicia a perda de massa e em qual temperatura a perda de massa é concluída.

O TGA foi realizado com o bioadsorvente após Tratamento 1 e da amêndoa *in natura*. As análises de termogravimétrica foram realizadas no equipamento DTG – 60H, SHIMADZU, para avaliar a estabilidade térmica e a perda de massa das amostras e assim analisar a degradação térmicas desses materiais. As amostras foram aquecidas de 25 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, ambos os materiais na faixa granulométrica de 250 a 500 µm.

3.9.2 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Uma característica da superfície de um bioadsorvente é o seu ponto de carga nula (PCZ). Os grupos funcionais tais como as hidroxilas, carboxilas, e outros grupos nitrogenados (aminas e amidas), existentes no bioadsorvente, podem ganhar ou perder prótons ocasionando uma variação da carga líquida superficial com a variação do pH da solução. Este ponto é caracterizado pelo valor de pH do meio para o qual a carga superficial se anula; para um valor de pH menor que o PCZ a carga é positiva, e para um valor de pH maior que o PCZ, é negativo.

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}), várias alíquotas de 50 mL de solução NaCl 0,01 mol L⁻¹ foram colocadas em frascos de polietileno. Em cada frasco foi ajustado o pH entre 2 a 12 com soluções de HCl 0, 1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Então, foram adicionados 0,15 g de bioadsorvente (após Tratamento 1 ou da amêndoa *in natura*) em cada frasco e deixado sob agitação por 48 horas em temperatura ambiente (28° ± 1°C).

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é o ponto onde a curva do pH_{final} *versus* pH_{inicial} cruza a linha, pH_{inicial} = pH_{final} (AKSU et al., 1999).

3.9.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. É uma técnica que pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Este método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem principalmente da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para obter o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiado através de um interferômetro. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional (dispersiva).

Os espectros no FTIR foram obtidos no equipamento Shimadzu FTIR, modelo 8300 (Quioto, Japão), com comprimento de onda variando de 4000 a 700 cm^{-1} a partir de pastilhas contendo uma mistura mecânica das amostras com brometo de potássio. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} . A amostra (bioadsorvente após Tratamento 1 ou amêndoa *in natura*) foi triturada junto com KBr (grau analítico) numa proporção de 1:100(m/m) para a produção de uma pastilha por prensagem, sendo feitas 32 varreduras.

4. Resultados e Discussões

4.1 Estudo das variáveis na capacidade de remoção

4.1.1 Estudo dos efeitos do tratamento químico e faixa granulométrica

As amêndoas do baru foram submetidas a diferentes tratamentos químicos, isto é Tratamento 1, 2 ou 3 e com diferentes faixas granulométricas, 500 a 850, 250 a 500 e 180 a 250 μm com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção (Q_e (mg g^{-1})). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4. É possível constatar que os valores de capacidade de adsorção do material submetido ao Tratamento 1 foi mais eficaz do que outros tratamentos. Também se observou que a faixa granulométrica que apresentou maiores capacidade de remoção foi à faixa 250 a 500 μm , independentemente do tipo de tratamento.

Na Figura 4, é mostrado um aumento na capacidade de adsorção (Q_e (mg g^{-1})) do íon metálico da faixa 500 a 850 μm para a faixa 250 a 500 μm , enquanto que para a faixa 180 a 250 μm observa-se pequena diminuição. É sabido que diversos materiais têm melhor capacidade de adsorção com a redução do tamanho da partícula. Porém, é importante ressaltar que partículas maiores e esféricas, em geral, apresentam maior adsorção, devido a uma maior transferência de massa que as partículas menores. Neste caso, a maior adsorção nestas partículas pode ser atribuída à transferência de massa para dentro das partículas do adsorvente (PINO, 2005). Além disso, utilizando partículas muito pequenas do bioadsorvente, a solução apresenta uma etapa de filtração lenta com aspecto gelatinoso (devido possivelmente ao tamanho) produzindo um filtrado com presença de material particulado (suspensão).

A mesma figura é mostrada que a amêndoa do baru após Tratamento 2 apresentou Q_e (mg g^{-1}) 3,06 para o íon Cu(II) , na faixa granulométrica 250 a 500 μm , e a amêndoa do baru após Tratamento 3, o valor obtido foi Q_e (mg g^{-1}) 2,51 para o íon Cu(II) , na faixa granulométrica 250 a 500 μm . Assim, constatou-se que todos os Tratamentos 1, 2 e 3, aplicados nas amêndoas do baru, em geral, tornaram o bioadsorvente possivelmente mais eficiente (adsortivo), entretanto, o Tratamento 1 foi mais efetivo que os demais tratamentos, apresentando Q_e (mg g^{-1}) de 3,52 para o íon Cu(II) , na faixa granulométrica 250 a 500 μm .

Possivelmente esse tratamento promoveu a eliminação de compostos orgânicos presentes na amêndoa de baru, aumentando a eficiência de adsorção devido ao aumento do número de sítios de adsorção do material.

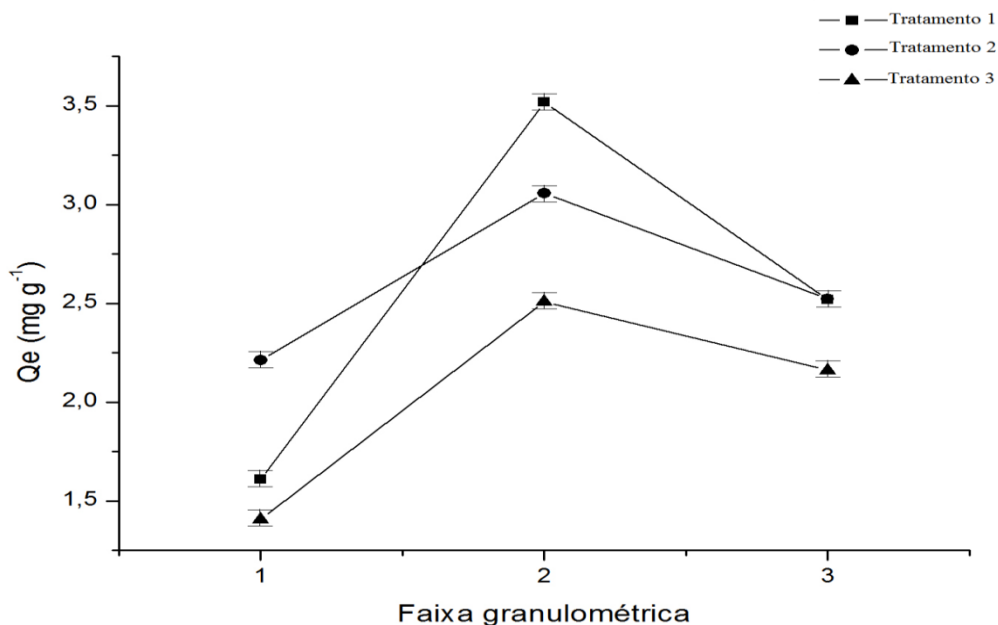


Figura 4. Efeito da variação da faixa granulométrica 1 (500 a 850 μm), 2 (250 a 500 μm) e 3 (180 a 250 μm) após Tratamento 1 (HNO_3 0,5 mol L^{-1}), Tratamento 2 (NaOH 0,5 mol L^{-1}) e Tratamento 3 (H_2O desionizada) em função da adsorção de íon Cu(II) utilizando amêndoa de baru. Condições: $V_{\text{sol.}}$ = 20,0 mL de solução alcoólica; pH = 5,0; $[\text{Cu(II)}]$ = 25 mg L^{-1} ; tempo de agitação = 30 minutos e m = 0,1 g.

As soluções de trabalho, obtidos depois dos experimentos com as amêndoas após Tratamento 2, apresentaram na leitura, uma forte coloração amarela na chama do FAAS, certamente ocasionado pela presença de sódio no material, resultante do tratamento.

Assim, o Tratamento 1 e a faixa granulométrica 250 a 500 μm foram escolhidos para o desenvolvimento do trabalho, devido à maior capacidade de adsorção e à facilidade operacional.

4.1.2 Efeito da variação do tempo de contato

O conhecimento do tempo necessário para a interação entre o Cu(II) e o bioadsorvente é um importante parâmetro a ser estudado visando avaliar o tempo de retenção necessária para que a adsorção ocorra com valores satisfatórios em sistemas alcoólicos.

O efeito do tempo de contato na adsorção de Cu(II) foi estudado na faixa de 5 a 90 min. como mostra a Figura 5. A quantidade de íons Cu(II) retida pelo material bioadsorvente aumentou consideravelmente do tempo de 5 a 45 minutos, mostrando um aumento da capacidade de adsorção (Q_e) de 2,61 para 3,67 mg g^{-1} . Entretanto, entre 45 e 90 minutos não houve um aumento significativo de íons adsorvidos por grama de bioadsorvente utilizado, possivelmente pela saturação do mesmo no experimento.

O tempo de 45 minutos foi escolhido devido ao bom resultado apresentado na adsorção do íon Cu(II) Q_e 3,67 mg g^{-1} . Valores inferiores a 30 minutos não são recomendados a fim de garantir a eficiência do processo, que no equilíbrio corresponde à capacidade máxima adsorvida, para as variáveis específicas.

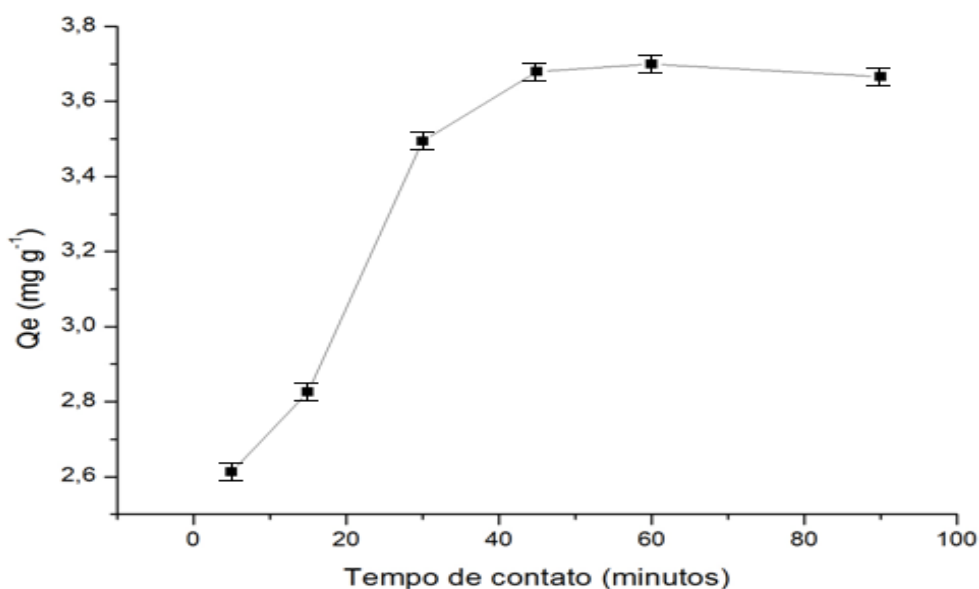


Figura 5. Efeito da variação do tempo de contato em função da adsorção do íon Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1. Condições: $V_{\text{sol.}}$ = 20,0 mL de solução alcoólica; pH = 5,0; $[\text{Cu(II)}]$ = 25 mg L^{-1} ; faixa granulométrica = 250 a 500 μm e m = 0,1 g.

4.1.3 Estudo do efeito do pH da solução

Na literatura é mostrado que o pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais por bioadsorventes, haja vista que a carga do metal na solução depende do pH e a carga dos sítios ativos na superfície pode mudar dependendo deste valor (ROLDAN et al., 2003).

Para avaliar a influência do pH no processo de bioadsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (1,0 - 9,0). Os resultados obtidos, Figura 6, mostram que para o íon metálico estudado, o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento do valor de pH da solução até o valor de 7,0.

Para o íon metálico Cu(II) observar-se um valor constante na capacidade de adsorção quando se variou o pH de 1 a 5. Para o íon metálico Cu(II) verificou-se que a capacidade de adsorção máxima (Q_e 5,51 mg g⁻¹) foi obtida no pH 7,0. Isso é confirmado com os valores encontrados para o pH_{pzc} , item 4.1.2, que mostra o favorecimento da adsorção do metal pela superfície do material. Para valores de pH acima de 7,0 a capacidade de adsorção deste metal diminui, devido possivelmente a precipitação do mesmo na forma de hidróxido de cobre e a inibição da adsorção do íon metálico pela superfície do bioadsorvente.

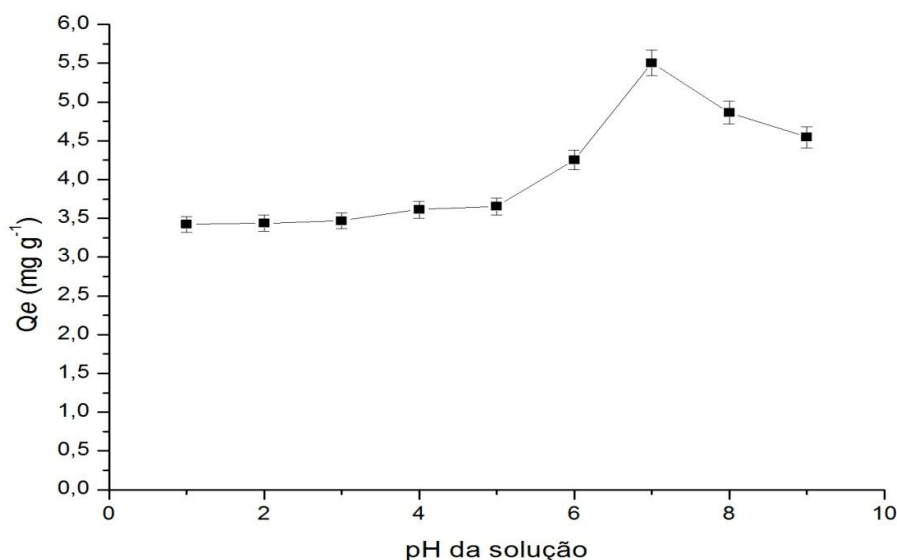


Figura 6. Efeito da variação do pH da solução em função da adsorção do íon Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1. Condições: $V_{sol.} = 20,0$ mL de solução alcoólica; $[Cu(II)] = 25$ mg L⁻¹ ; tempo de agitação = 45 minutos ; faixa granulométrica = 250 a 500 μ m e $m = 0,1$ g.

A disponibilidade do metal está estritamente ligada aos grupos funcionais presentes no bioadsorvente e a carga do metal na solução. Isso pode ser explicado devido à concentração de H^+ e OH^- na solução; grandes concentrações do próton fazem com que ocorra concorrência com o Cu(II) pelos sítios de adsorção; todavia, elevadas concentrações de OH^- podem competir com os sítios pelo metal e/ou precipitá-lo na forma de hidróxido. Em pH 7,0, a presença das espécies H^+ e OH^- parece que não é suficiente para competir com o metal pelos sítios ou precipitá-lo na forma de hidróxido (BASCI et al., 2004; GOURDON et al., 1990).

4.2 Isotermas de adsorção

Os estudos de equilíbrio da adsorção do cobre foram processados utilizando modelos de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir e Freundlich que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido no bioadsorvente (Q_e) e os íons que ficam na solução (C_f), a uma temperatura constante.

As isotermas são caracterizadas por valores que representam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvato pelo bioadsorvente. Para cada modelo, as concentrações iniciais do íon variaram entre 1,0 a 140,0 mg L⁻¹ de Cu(II), a massa do bioadsorvente foi mantida constante em 0,1g. A Figura 7 apresenta a isoterma de adsorção Cu(II).

Segundo a classificação de Giles (HINZ, 2001), é verificado que a isoterma para a remoção de Cu(II), assemelha-se ao tipo L, Figura 1. O formato inicial das curvas L indica que, na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, fica cada vez mais difícil para as espécies do adsorvato (íons metálicos) encontrarem um sítio vazio (GARCIA-SANCHEZ & ÁLVAREZ-AYUSO, 2002). No entanto, esta isoterma convexa é favorável, pois grande capacidade de adsorção pode ser obtida com baixas concentrações de soluto.

Os dados experimentais apresentados na Figura 7 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, através das equações linearizadas dos modelos, Equação 2 e Equação 5, respectivamente. As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir da isoterma e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 7 e as isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich para o metal são apresentadas na Figura 8 e na Figura 9, respectivamente.

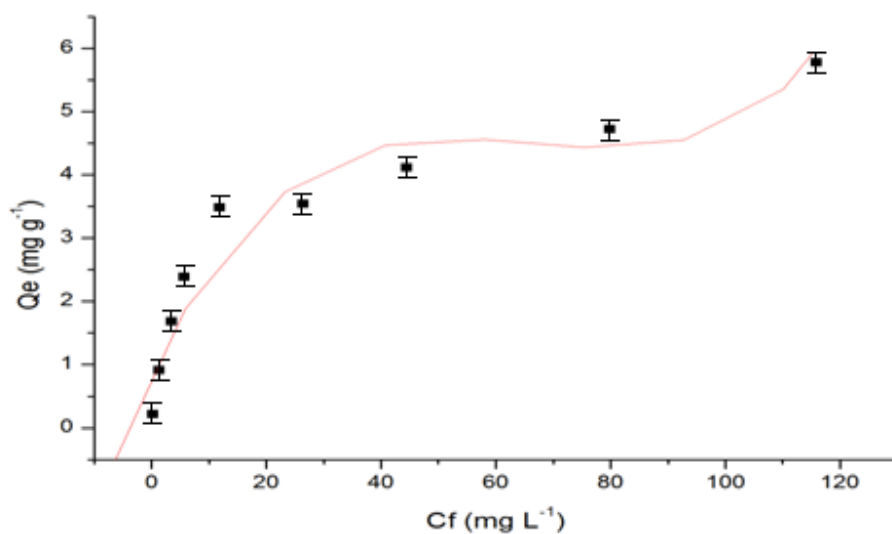


Figura 7. Isoterma de adsorção para Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1. Condições: Vsol. = 20,0 mL de solução alcoólica; [Cu(II)] = 1,0 a 140,0 mg L⁻¹; pH da solução = 7,0; tempo de agitação = 45 minutos; faixa granulométrica = 250 a 500 µm e m = 0,1 g.

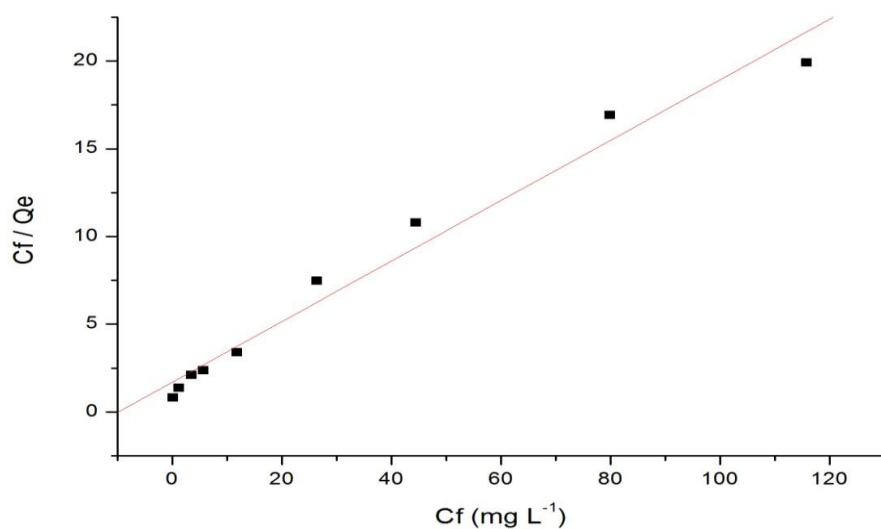


Figura 8. Linearização da isoterma de Langmuir para Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1. Condições: Vsol. = 20,0 mL de solução alcoólica; [Cu(II)] = 1,0 a 140,0 mg L⁻¹; pH da solução = 7,0; tempo de agitação = 45 minutos; faixa granulométrica = 250 a 500 µm e m = 0,1 g.

Os valores apresentados na Tabela 7 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem ao dado experimental obtido para a espécie Cu(II), como pode ser observado pelo

valor do coeficiente de correlação, apresentado. O valor de q_{max} obtido pelo modelo para Cu(II) reflete uma boa capacidade de remoção de Cu(II) pelo bioadsorvente, apresentando um valor de q_{max} de 5,80 mg g⁻¹. O parâmetro R_L , Equação 3, mostra que a adsorção é favorável ($R_L = 0,0785$) para o material, conforme Tabela 5.

Para o modelo de Freundlich, observa-se um bom ajuste dos dados experimentais para a espécie avaliada, como mostra o coeficiente de correlação de 0,965, Tabela 7. Os valores das constantes K_f e n (constantes de Freundlich) mostram uma adsorção favorável dos metais pela amêndoa após Tratamento 1. O valor de $1/n$ que é relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos no bioadsorvente, é representado pelo valor de 0,474, sendo que valores menores que uma unidade, indica que os íons da espécie presente são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas (ANNADURAI et al., 2002; MALIK, 2003).

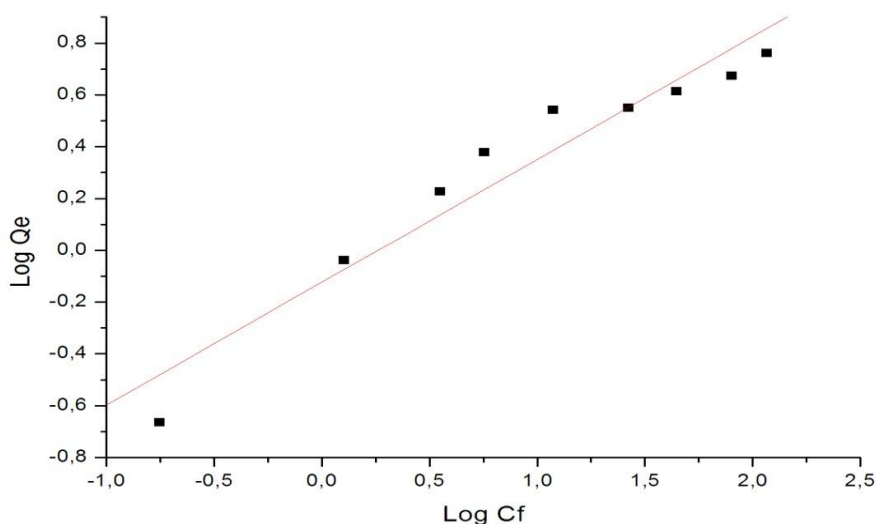


Figura 9. Linearização da isoterma de Freundlich para Cu(II) utilizando amêndoa após Tratamento 1. Condições: Vsol. = 20,0 mL de solução alcoólica; [Cu(II)] = 1,0 a 140,0 mg L⁻¹; pH da solução = 7,0; tempo de agitação = 45 minutos; faixa granulométrica = 250 a 500 µm e m = 0,1 g.

Tabela 7. Constantes de adsorção do Cu(II) pela amêndoa de baru após Tratamento 1.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f (L mg ⁻¹)	n	R^2
Cu (II)	5,80	0,1013	0,987	0,753	2,109	0,965

4.3 Estudo dos interferentes na adsorção do Cu(II)

No desenvolvimento de um processo de bioadsorção se faz necessário avaliar o comportamento de possíveis interferentes no sistema, com o intuito de se obter informações acerca da aplicabilidade do método para diferentes tipos de amostras na presença de possíveis interferentes. A influência dos concomitantes foi verificada através da comparação das porcentagens de remoção de uma solução contendo apenas íons Cu(II) com os resultados obtidos de remoção de Cu(II) naquelas que apresentavam os concomitantes nas proporções de 1:1 e 1:2, sendo a proporção 1 (25,0 mg L⁻¹ do íon metálico) e proporção 2 (50,0 mg L⁻¹ do íon metálico). Para este estudo, uma determinada espécie é considerada como interferente para a remoção de Cu(II) no procedimento proposto, quando a diferença entre os valores de remoção da solução contendo apenas íons Cu(II) e aquelas contendo os possíveis íons interferentes for superior a 10% (90% - 110%) (COELHO, 1995). A figura 10 mostra as porcentagens de remoção de íons Cu(II) e o fator de interferência determinado.

De acordo com os resultados da Figura 10, os íons Na(I), Ni(II), Zn(II) e Fe(II) não apresentam interferência para o procedimento de adsorção do íon Cu(II), se as concentrações dos mesmos estiverem abaixo ou em igual concentração do íon Cu(II) na solução de álcool etílico hidratado combustível.

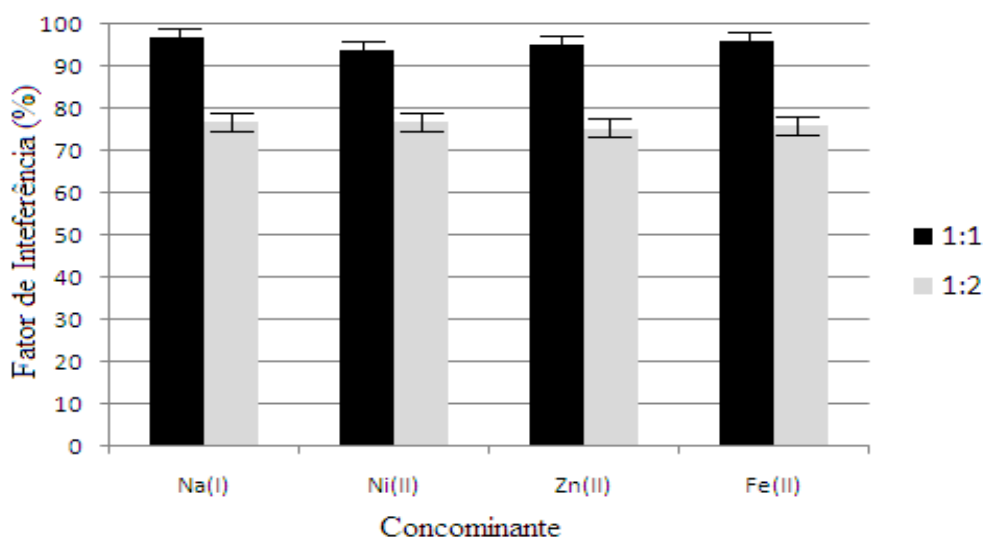


Figura 10. Fator de interferência na adsorção de Cu(II) pela amêndoa após Tratamento 1.

4.4 Aplicação do método proposto

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de remoção de Cu(II) em amostras comercializadas de diversos postos de combustíveis da cidade de Uberlândia – MG. Como as amostras não apresentaram presença de Cu(II), foi necessária uma adição apropriada do íon metálico nas amostras para se obter uma concentração de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II).

Os resultados, Tabela 8, mostram que a remoção média ficou em $92,60 \pm 0,05 \%$ para a concentração inicial de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu(II). Como foram verificadas anteriormente, as amostras não apresentaram Cu(II), mostrando que a concentração de Cu(II) do trabalho apresenta-se muito acima da possível concentração real de Cu(II) na amostra de álcool etílico hidratado combustível.

Tabela 8. Resultados da remoção de íon Cu(II) em amostras comerciais de combustível.

Amostras	Concentração inicial	Concentração final	% Remoção
	determinada (mg L^{-1})	determinada (mg L^{-1})	
1	$25,0 \pm 0,01$	$1,85 \pm 0,02$	$92,60 \pm 0,05$
2	$25,0 \pm 0,01$	$1,90 \pm 0,01$	$92,40 \pm 0,03$
3	$25,0 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,02$	$92,64 \pm 0,05$
4	$25,0 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,02$	$92,64 \pm 0,05$
5	$25,0 \pm 0,01$	$1,82 \pm 0,03$	$92,72 \pm 0,07$

4.5 Figuras de validação

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de concentração. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito (INMETRO, 2003).

Os resultados indicaram que a resposta do detector é proporcional à concentração em toda a faixa testada. A faixa testada foi considerada adequada e livre de tendências uma vez que apresentou coeficiente de determinação maior que 0,90 (INMETRO, 2003).

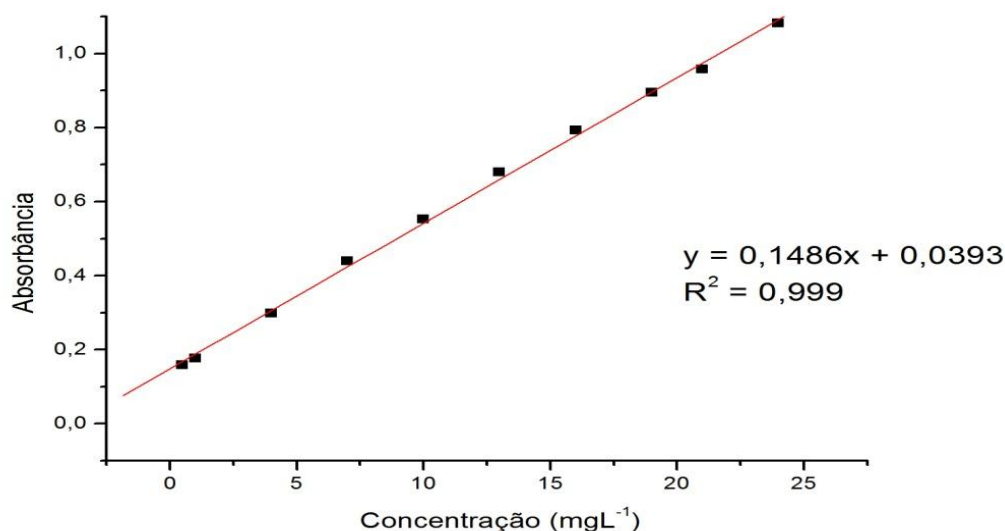


Figura 11. Linearidade da curva de calibração.

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração da analito que pode ser detectado pelo método (INMETRO, 2003). O limite de detecção corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato. Já o limite de quantificação corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada (BRITO et al., 2003).

Para a obtenção dos valores de LD e LQ, foi utilizado o método da relação sinal ruído. Por esse método o limite de detecção é considerado como a concentração do analito que produz um sinal três vezes o desvio padrão do branco. O limite de detecção encontrado foi de 0,0004 mg L⁻¹.

O limite de quantificação foi tomado como sendo 10 vezes o desvio padrão do branco obtendo-se um valor de 0,0014 mg L⁻¹.

4.6 Caracterizações do material adsorvente

4.6.1 Análise termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA), nas amêndoas *in natura* e após Tratamento 1, a fim de avaliar o comportamento dos materiais quanto à estabilidade térmica. As curvas podem ser vistas na Figura 12.

A curva da amêndoa de baru após Tratamento 1 apontou uma primeira etapa de degradação, atribuída à desidratação da amostra entre 30 - 120° C, decorrente da eliminação da água adsorvida sobre as partículas e compostos voláteis. A estabilização deste evento ocorre em temperatura de 120° C. O mesmo foi observado com o baru *in natura*.

Entre 120 - 250° C aproximadamente, ocorre perda de massa provavelmente devido à decomposição de matéria orgânica que constitui a fração protéica e carboidratos presentes na amêndoa de baru.

Em seqüência, as curvas mostram uma terceira etapa de degradação referente à decomposição de celulose e a quebra de ligações C-C entre unidades estruturais de lignina. Se compararmos os dois materiais, a decomposição da amêndoa de baru após Tratamento 1 apresentou uma diminuição maior de massa em relação à amêndoa de baru *in natura*, entre a temperatura de 250 - 390° C, o que indica que o baru tratado apresentou uma redução na estabilidade térmica em relação ao *in natura*, nessa faixa de temperatura. Isto se deve possivelmente a um menor grau de organização das fibras de celulosas, após o tratamento químico com ácido.

Na faixa de temperatura entre 390 - 590° C há uma sinalização de uma maior decomposição dos componentes mais abundantes na amêndoa *in natura*, os óleos de ácidos graxos. Isso se deve provavelmente que ao se fazer o tratamento ácido, houve uma possível remoção desses ácidos graxos, fazendo assim que a amêndoa de baru *in natura* tivesse uma maior perda de massa (% de massa) em relação à amêndoa de baru após Tratamento 1.

Um aspecto marcante da curva é que ao final do ensaio em torno de 600° C, ainda se observa um resíduo formado por cinzas que provavelmente apresenta sílica em sua composição.

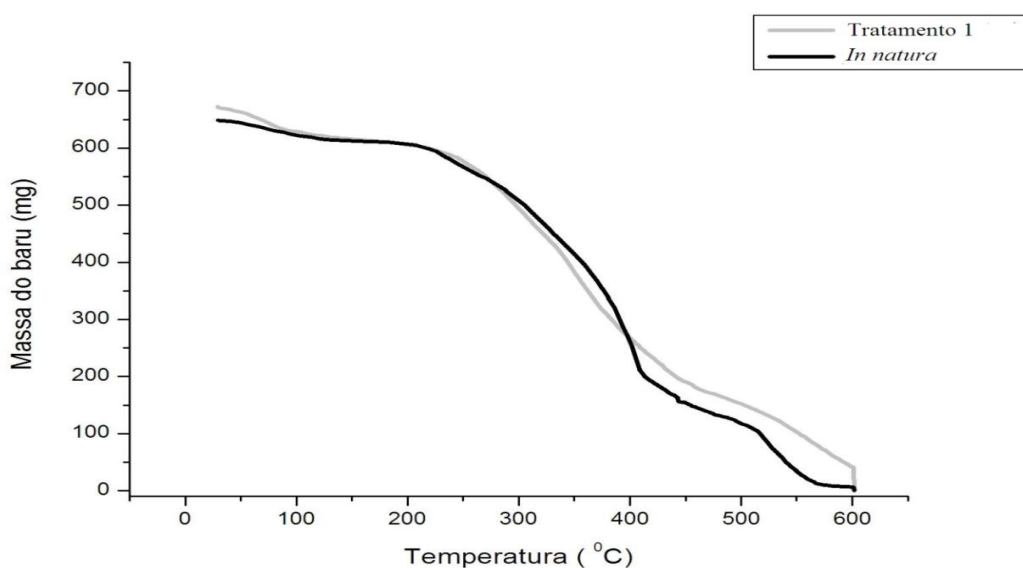


Figura 12. Análise termogravimétrica (TGA) da amêndoa de baru após Tratamento 1 e amêndoa *in natura*; massa = $0,670 \pm 0,001$ g; $\Delta T = 30 - 600^\circ \text{C}$; taxa de aquecimento de $20^\circ \text{C min}^{-1}$; faixa granulométrica = 250 a 500 μm .

4.6.2 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para avaliar a carga superficial do material (pH_{pcz}), foram realizados experimentos com a amêndoa de baru *in natura* e após Tratamento 1.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) da amêndoa de baru *in natura*, Figura 13, e após Tratamento 1, Figura 14, resultaram em 6,85 e 4,10, respectivamente, indicando que a superfície da amêndoa de baru após Tratamento 1 apresenta características ácidas.

No caso acima mencionado, supõe-se que, em contato com uma solução aquosa (ácida ou básica), o adsorvente adsorva cargas da solução em função de pH, tornando-se carregado em virtude do excesso de íons hidroxila ou hidrônio. No ponto crítico do pH, a quantidade de cargas negativas equilibra-se exatamente com a quantidade de cargas positivas, tendo-se, portanto, carga zero. O pH correspondente ao ponto crítico é conhecido como ponto de carga zero (“point of zero charge – PZC”) ou ponto isoelétrico (“isoelectric point – IEP”). Assim, quando um suporte sólido, como a amêndoa de baru, entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do PZC, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas

com um pH mais alto que o PZC, a superfície é carregada negativamente e, de preferência, adsorve cátions (AKSU et al., 1999).

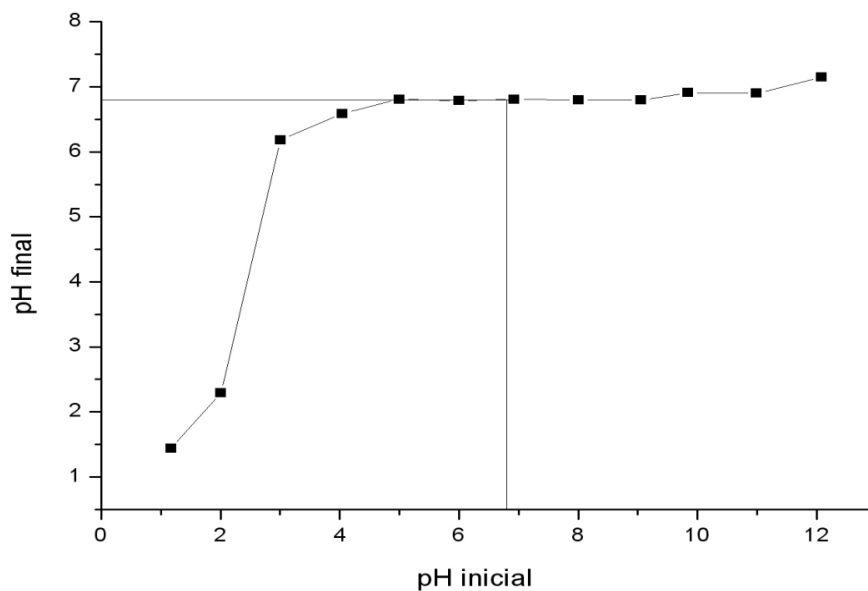


Figura 13. Ponto de carga zero (pH_{pcz}) da amêndoa *in natura*; faixa granulométrica = 250 a 500 μm .

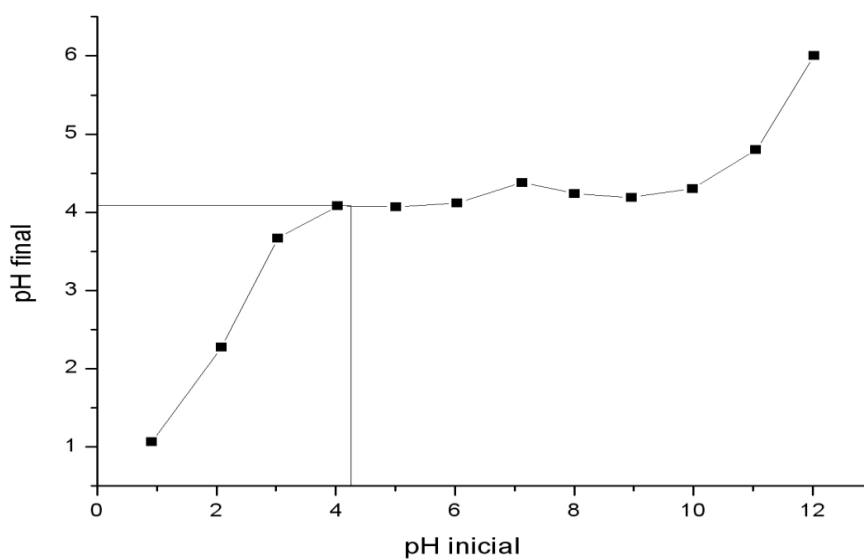


Figura 14. Ponto de carga zero (pH_{pcz}) da amêndoa após Tratamento 1; faixa granulométrica = 250 a 500 μm .

4.6.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

No espectro de infravermelho do material bioadsorvente após Tratamento 1, Figura 15, e do material *in natura*, Figura 16, confirmam as funções químicas do material. A amêndoa é constituída (g/100g) de 38,2 g lipídios, 23,9 g proteínas, 15,8 g carboidratos totais e 13,4 g fibras totais (TAKEMOTO et al., 2001) além dos ácidos graxos (g/100g de lipídios) tais como palmíticos 7,39 g, oléico 48,37 g, linoléico 30,13 g, esteárico 4,62 g, entre outros em menor concentração (TOGASHI & SGARBIERI, 1994)

Na Figura 15 observa-se uma banda larga centrada em 3400 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H e ao estiramento da ligação N-H de amidas, devido ao elevado conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos e nas unidades de lignina presentes no material. Os picos que aparecem em 2926 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} correspondem respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH_2 , atribuídos predominantemente ao componente lipídico do material. Na região de 1745 cm^{-1} e 1652 cm^{-1} este conjunto pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O, devido à presença de grupo carbonila, fazendo parte dos ácidos graxos da porção lipídica e das amidas da porção protéica. Os picos observados em 1539 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento da ligação C-N e também a deformação da ligação N-H presentes nas proteínas da amêndoa. As duas bandas fracas em 1460 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} , podem ser atribuídas à deformação axial da ligação C=N e ou à deformação angular de ligação N-H. A banda em 1163 cm^{-1} é atribuída ao alongamento da ligação C-O presente no material.

Na Figura 16 apresenta o espectro do material *in natura*, podemos observar os mesmos picos característicos dos grupos funcionais do material apresentado na Figura 15, entretanto podemos perceber uma diminuição da intensidade (transmitância %) em alguns picos, como por exemplo, a região de 1745 cm^{-1} e 1652 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O), os picos em 1539 cm^{-1} (estiramento da ligação C-N e deformação da ligação N-H), 1460 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} , (deformação axial da ligação C=N e ou à deformação angular de ligação N-H). Possivelmente ao se fazer o espectro do material bioadsorvente após Tratamento 1, esses grupos funcionais citados ficaram em uma porção (%) maiores, quanto comparados aos outros grupos funcionais presentes antes do tratamento ácido, na forma *in natura*.

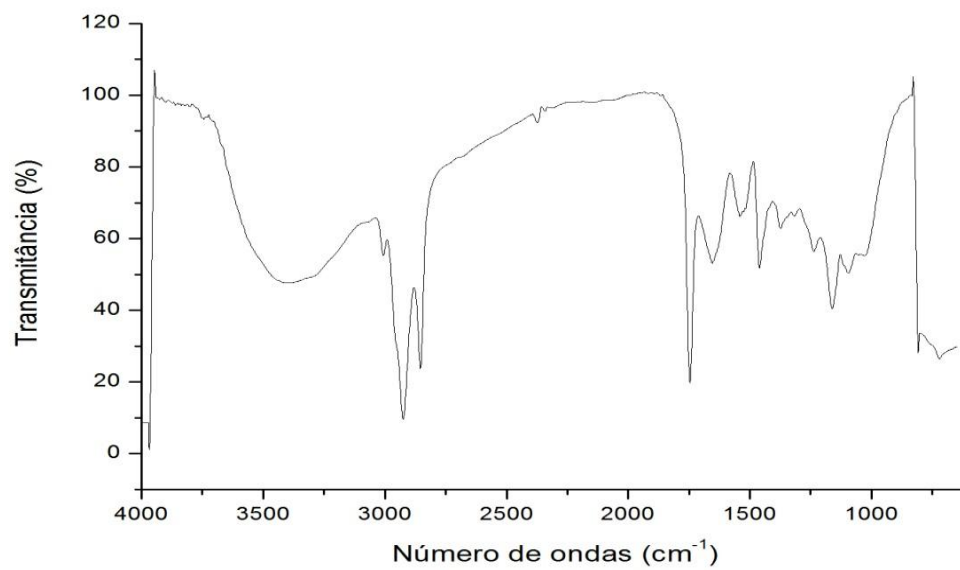


Figura 15. Espectro de infravermelho do material bioadsorvente após Tratamento 1.

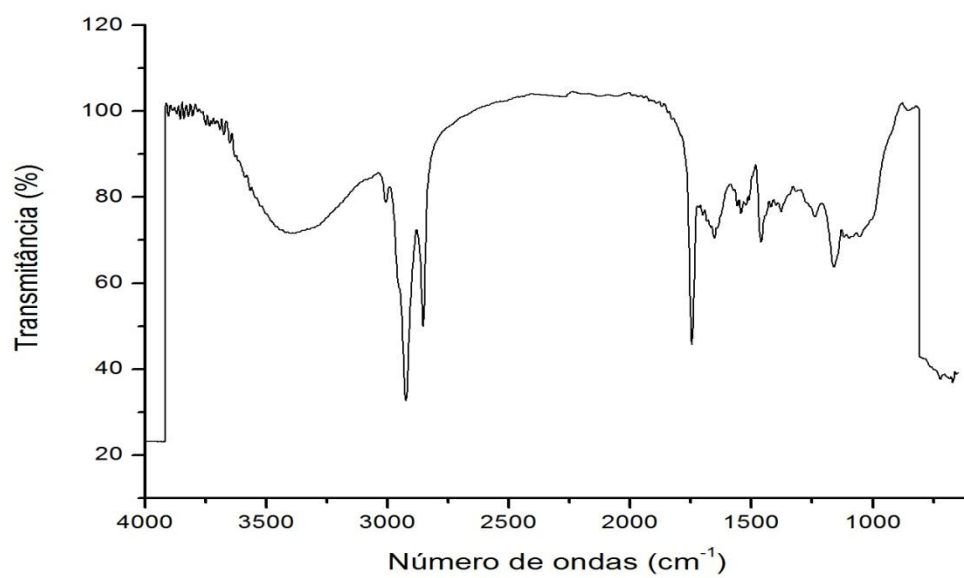


Figura 16. Espectro de infravermelho do material bioadsorvente *in natura*.

5 Conclusão

A partir do estudo realizado as seguintes conclusões podem ser descritas:

- A amêndoa de baru (*Dypterix alata*) tratada é um bioadsorvente eficaz e tem um grande potencial de adsorção de cobre em álcool etílico hidratado combustível.
- A determinação do pH_{pzc} para a amêndoa tratada, mostrou que o bioadsorvente apresenta uma carga da superfície com características ácidas pela presença de grupos funcionais como carboxila e hidroxila, o que resulta na sua maior afinidade por cátions no processo de adsorção, quando o pH da solução é mais alto do que o pH_{pzc} (4,10).
- A faixa granulométrica e o tipo de tratamento da amêndoa foram parâmetros que apresentaram influência na adsorção da espécie metálica. O melhor resultado com o tamanho de partícula foi (250 a 500 μm), e com o tratamento com HNO_3 0,5 mol L^{-1} com capacidade de adsorção Q_e (mg g^{-1}) de 3,52.
- O tempo de contato necessário para obtenção de uma eficiente remoção foi de 45 minutos, obtendo um Q_e (mg g^{-1}) de 3,67.
- O pH é uma variável importante, que deve ser controlada para obter uma alta eficiência no processo de remoção. O estudo aqui apresentado mostra que o valor de pH ótimo para a remoção foi de 7,0, Q_e (mg g^{-1}) de 5,51.
- A aplicação dos dados obtidos experimentalmente aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich mostrou que as isotermas de adsorção obtidas para o íon de cobre foram satisfatórias para ambas as modelos. No modelo de Langmuir apresentou q_{max} (mg g^{-1}) de 5,80, b (L mg^{-1}) de 0,1013 e para o modelo de Freundlich K_f (L mg^{-1}) de 0,753 e $1/n$ de 0,474. Isto sugere a ocorrência da adsorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas as condições podem co-existir sob as condições experimentais testadas.
- Nos estudo dos interferentes na adsorção do Cu(II), os experimentos mostraram que a interferência da adsorção de Cu(II) ocorre quando o metal interferente está em maior concentração do que o metal em questão.
- Os testes de recuperação apresentaram resultado satisfatório, tendo em média uma remoção de $92,60 \pm 0,05$ % numa fortificação de 25,0 mg L^{-1} de Cu(II) em álcool etílico hidratado combustível.

6 REFERÊNCIAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP Nº 36, de 06 dez. 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 dezembro, 2005. Disponível em: < <http://www.settacombustiveis.com.br/arquivos/revendedor/b01a8711dd4dd4fe8ed648b3bff9f8f6.pdf>>. Acessado em: 01 jan. 2009.

ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J. N.; ROUX, K. C. D. P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in on-line system coupled to FAAS, **Talanta**, v. 80, p. 1133-1138, 2010.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous, **Journal of Hazardous Materials**, v. 93, p. 263-274, 2002.

AKSU, Z.; AÇIKEL, V.; KUTSAL, T. Investigation of simultaneous biosorption of copper(II) and chromium(VI) on dried *chlorella vulgaris* from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms, **Separation Science and Technology**, v. 34, p. 501-524, 1999.

BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and transmittance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids, **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, p. 695-700, 1989.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICK, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BARBOSA, G. S. O desafio do desenvolvimento sustentável, **Revista Visões**, v. 04, 2008, Disponível em: < <http://www.fsma.edu.br/visoes/principal.html>>, Acessado em: 01 jan. 2009.

BARROS, A. R. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Remoção de Metais em Água Utilizando Diversos Adsorventes, **Revista Tecnológica**, v. 1, p. 65-72, 2001.

BASCI, N.; KOCADAGISTAN, E.; KOCADAGISTAN, B. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, **Desalination**, v. 164, p. 135 -140, 2004.

BIANCHIN, J. N.; MARTENDAL, E.; MIOR, R.; ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M.; CARASEK, E. Development of a flow system for the determination of cadmium in the fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 78, p. 333-338, 2009.

BOTEZELLI, L.; DAVIDE, A. C.; MALAVASI, M. M. Características dos frutos e sementes de quatro procedências de *Dipteryx alata* Vogel (Baru), **Cerne**, v. 6, p. 9–18, 2000.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, 1º ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2000, 606 p.

CLARK, A. **The chemisorptive bond-basic concepts**, New York and London: Academic Press, 1974. 207 p.

COELHO, N. M. M. **Pré-concentração e determinação de selênio por espectrometria de absorção atômica co geração de hidreto em um sistema de análise por injeção em fluxo**. 1995. 220f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

CORREA, G. C.; ROCHA, M. R.; NAVES, R. V. Germinação de sementes e emergência de plântulas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nos cerrados do estado de Goiás, **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 30, p. 17–23, 2000.

COULTHUP, D. W. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Academic Press, 2^a ed., New York, 1975, 511 p.

DELGADO, R. C. O. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 365-368, 2007.

FILGUEIRAS, T. S.; SILVA, E. Estudo preliminar do baru (*Leg. Faboideae*), **Brasil Florestal**, v. 6, p. 33–39, 1975.

FREUNDLICH, H. Ueber die adsorption in loesungen, **Zeitung der Physikalischen Chemie**, v.57, p. 385, 1907.

GARCIA-SANCHEZ, A.; ÁLVAREZ-AYUSO, E. Sorption of Zn, Cd, and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, **Minerals Engineering**, v. 15, p. 539-547, 2002.

GOEDERT, W. J. Região dos Cerrados: potencial agrícola e política para seu desenvolvimento, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 24, n. 1, p. 1-17, 1989.

GOURDON, R.; BHENDE, S.; RUS, E.; SOFER, S. S. Comparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge, **Biotechnology**, v. 12, p. 839-842, 1990.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm, **Geoderma**, v. 99, p. 225-243, 2001.

KARNITZ, O. J.; GUEGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. de F.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1291–1297, 2007

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Quantidade Industrial: Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, **DOQ-CGCRE-008**, 2003.

JUNIOR, M. S. S.; CALIARI, M.; TORRES, M. C. L.; VERA, R.; TEIXEIRA, J. de S.; ALVES, L. C. Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de amêndoa de Baru, **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 37, p. 51-56, 2007.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAJUNEN, L. H. J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, 1992, 254 p.

LEYVA-RAMOS, R.; BERNAL-JACOME, L. A.; ACOSTA-RODRIGUEZ, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob, **Separation and Purification Technology**, v. 45, p. 41-49, 2005.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça, **Química Nova**, v. 29, p. 247-250, 2006.

MACEDO, I. C. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil (1996), **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 77-81, 1998.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Ed. CRC Press, Boca Raton, Londres, 1996. 210 p.

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

MELO, M. H. A.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. Determination of cadmium by F AAS after on-line enrichment using mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM, **Microchemical Journal**, v. 65, p. 59-65, 2000.

MOORE, W. J. **Físico-Química**, vol. 1º trad. 4ª ed., Ed. Edgard Blucher Ltda, 1976. 886 p.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

NAMASIVAYAM, C.; RANGANATHAN, K. Removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) and mixture of metal ions by adsorption onto waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide and fixed bed studies, **Environmental Technology**, v. 16, p. 851-860, 1995.

NEUBECKER, T. A.; ALLEN, H. E. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters – A review , **Water Research**, v. 17, p. 1-14, 1983.

NOR, Y. M. Ecotoxicity of copper to aquatic biota: a review, **Environmental Research**, v. 43, p. 274-282, 1987.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline, **Energy & Fuels**, v. 19, p. 426-432, 2005.

PICCOLO, A. Characterization of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment, **Soil Science**, v. 146, p. 418-426, 1988.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucífera)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

PREVEDELO, J. A.; CARVALHO, C. J. B. Conservação brasileiro: o método pan-biogeográfico como ferramenta para a seleção de áreas prioritárias, **Natureza e conservação**, v. 4, p. 39-57, 2006.

POLSS, P. What additives do for gasoline, **Hydrocarbon Processing**, v. 52, p. 61-68, 1973.

RAO, M. M.; RAMESHB, A.; RAO, G. P. C.; SESHIAIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls, **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 123–129, 2006.

ROLDAN, P. S.; ALCANTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 574-577, 2003.

ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. Towards proalcool II – A review of the Brazilian bioethanol programme, **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 115-124, 1998.

SANO, S. M.; VIVALDI, L. J.; SPEHAR, C. R. Diversidade morfológica de frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, p. 513–518, 1999.

SEKHAR, K. C.; SUBRAMANIAN, S.; MODAK, J. M.; NATARAJAN, K. A. Removal of metal ions using an industrial biomass with the reference to environmental control, **International Journal of Mineral Processing**, v. 53, p. 107-120, 1998.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físicos-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos, **Química Nova**, v. 24, p. 324-330, 2001.

SPIRO, T. G. **Copper proteins – Metal ions biology**, Krieger Pub Co., 1981. 411p.

SZABO, Z. G.; KALLO, D. **Contact catalysis**, v. 2, Elsevier: Amsterdam, 1976. 537p.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUEDPIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás, **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, p. 113–117, 2001.

TAO, G.; FANG, Z.; BAASNER, J.; WELTS, B. Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syring pumps, **Analytica Chimica Acta**, v. 481, p. 273-281, 2003.

TATY-COSTODES, V. C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus Sylvestris*, **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, p. 121-142, 2003.

TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Chromatographic determination of copper speciation in jet fuel, **Talanta**, v. 40, p. 495-501, 1993.

TOGASHI, M. **Composição e caracterização química e nutricional do fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.)**. 1993. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Campinas, Campinas, 1993.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química parcial do fruto do baru, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14, p. 85–95, 1994.

TORRESI, S. I. C.; PARDINI, V. L.; FERREIRA, V. F. O que é sustentabilidade, Editorial, **Química Nova**, v. 33, 2010.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools, **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 2004. 537p.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometr Spectrometry**, 3^a ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 941 p.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**, 3^o ed., New York: John Wiley & Sons, 1986, 814 p.

WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk, *Process Biochemical*, v. 39, p. 437-445, 2003.