

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Utilização de materiais excedentários agrícolas de baixo custo para remoção de poluentes orgânicos

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Raquel Maria Gomes de Sousa

IDIT – Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Professora Doutora Lúcia Santos**

Orientador na empresa: **Engenheiro Hélder Durão**

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

Ao concluir este projecto de desenvolvimento gostaria de agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Lúcia Santos e Engenheiro Hélder Durão, pelo apoio, incentivo e disponibilidade demonstrada, e por terem proporcionado todas as condições necessárias para a realização deste trabalho.

Ao IDIT, pela possibilidade e condições proporcionadas na realização de todo o trabalho laboratorial.

Às minhas colegas de trabalho, Arianas e Belita, pelo apoio, disponibilidade, paciência e boa disposição.

A todos os analistas do IDIT por toda a disponibilidade e apoio prestados.

A todas as pessoas do IDIT pela simpatia e boa disposição que permitiram um óptimo ambiente de trabalho.

A todas as pessoas do laboratório E201, especialmente à Sofia, por todo o apoio prestado, paciência e disponibilidade.

Às minhas Marias, pela amizade e por estarem sempre lá.

Resumo

A presença e remoção de compostos orgânicos têm sido estudadas em diferentes matrizes. Apesar da sorção em carvão activado ser bastante comum em estações de tratamento de águas residuais, a necessidade de regeneração e os elevados custos de operação motivaram a procura de adsorventes alternativos.

Neste trabalho pretendeu-se estudar a capacidade de remoção de compostos orgânicos, por sorção em materiais adsorventes excedentários. Estudou-se a remoção de fenol e de um Hidrocarboneto Policíclico Aromático (PAH) (benzo(ghi)perileno) por adsorção em cinza de casca de amêndoa. Para isso, foram realizados ensaios por partidas (*batch*), com o objectivo de determinar a evolução da remoção destes compostos ao longo do tempo (isotérmica de adsorção). Estudou-se ainda a cinética de adsorção e o efeito da variação de pH.

As cinzas de casca de amêndoa foram caracterizadas por FTIR. A determinação do fenol em meio aquoso foi efectuada por análise colorimétrica (método da 4-aminoantipirina), o benzo(ghi)perileno foi determinado através por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (HPLC/FL).

Nos ensaios realizados com fenol verificou-se que o equilíbrio foi atingido ao fim de aproximadamente 60 min (nas condições operatórias estudadas). O modelo cinético que melhor ajustou os valores experimentais foi o de pseudo-segunda-ordem. Em relação às isotérmicas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais. Verificou-se ainda que o pH afecta a capacidade de remoção do fenol pela cinza de casca de amêndoa.

Relativamente à adsorção do PAH (benzo(ghi)perileno) apenas se pode referir que a cinza de casca de amêndoa remove este composto. Os ensaios realizados não foram suficientes para poder concluir algo acerca do tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio, da cinética do processo de adsorção ou das isotérmicas de adsorção.

Palavras Chave (Tema): cinza de casca de amêndoa; adsorção; remoção de compostos orgânicos.

Abstract

The presence and removal of organic compounds have been studied in several aqueous matrices. Although, sorption onto activated carbon is quite common in wastewater treatment plants, the need of regeneration and the high operation costs motivated the search for alternative adsorbents.

The aim of this work was to study the removal capacity of organic compounds, by sorption onto alternative adsorbent materials. The removal of phenol and the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) (benzo(ghi)perilene) by adsorption onto almond shells ash were studied. Batch experiments were carried out to determine the removal evolution of these compounds through time (adsorption isotherm). The kinetics of adsorption and the effect of pH were also studied.

Almond shells ashes were characterized by FTIR. The phenol determination in aqueous medium was made by colorimetric analysis (4-aminoantipirine method), benzo(ghi)perilene was determined by high performance liquid chromatography with fluorescence detector (HPLC/FL).

The experiments with phenol showed that the equilibrium was reached after approximately 60 min (in the studied operating conditions). The pseudo-second-order was the kinetic model that best fitted the experimental values. In relation to the adsorption isotherms, the Langmuir model was the one that best described the experimental data. It was verified that the pH affects the phenol removal capacity by the almond shells ash.

Relatively to the adsorption of the PAH (benzo(ghi)perilene) it only can be said that the almond shells ash removes this compound. The experiments carried out were not enough to conclude something about the contact time needed to reach the equilibrium, the kinetics of the adsorption process or the adsorption isotherms.

Keywords: almond shells ash; adsorption; organic compounds removal

Índice

<i>Agradecimentos</i>	
<i>Resumo</i>	
<i>Abstract</i>	
<i>Índice</i>	<i>i</i>
<i>Notação e Glossário</i>	<i>iv</i>
1. Introdução	1
1.1. Fenol	1
1.2 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)	2
1.3 Limites Legais	4
1.4 Métodos de Tratamento	5
1.4.1. Fotodegradação	5
1.4.2 Oxidação	5
1.4.3 Processos de Oxidação Avançada	6
1.4.3.1 Reacção de Fenton e Foto-Fenton	7
1.4.4 Biorremediação	9
1.5 Adsorção	10
1.5.1. Tipos de Adsorção	11
1.5.2 Equilíbrio Monocomponente	11
1.5.3 Equilíbrio Multicomponente	11
1.5.4 Materiais Adsorventes	12
1.5.5 Adsorção em <i>Batch</i>	12
1.5.6 Adsorção em Coluna	13
1.6 Métodos de Análise em Matrizes Aquosas	14

1.6.1.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	15
1.6.2	Cromatografia Gasosa (GC)	16
2.	Estado da Arte.....	17
3.	Procedimento Experimental	19
3.1.	Preparação das Cascas de Amêndoa e Noz e da Cinza de Casca de Amêndoa	19
3.1.1.	Reagentes.....	19
3.1.2	Equipamentos e Material	19
3.1.3	Procedimento Experimental	20
3.1.4	Caracterização da Cinza de Casca de Amêndoa.....	21
3.2.	Método de Remoção – Adsorção <i>Batch</i>	21
3.2.1.	Reagentes.....	21
3.2.2	Equipamentos e Material	22
3.2.3	Procedimento Experimental	22
3.3.	Metodologias de Análise.....	23
3.3.1.	Análise Colorimétrica (método da 4-aminoantipirina) – para quantificação do Fenol	24
3.3.1.1	Reagentes	24
3.3.1.2	Equipamento	24
3.3.1.3	Procedimento Experimental.....	24
3.3.2.	Análise com HPLC/FL – para quantificação do BghiP.....	24
3.3.2.1	Reagentes	24
3.3.2.2	Equipamento	25
3.3.2.3	Procedimento Experimental.....	25
4.	Resultados Experimentais e Discussão.....	26
4.1.	Caracterização da Cinza de Casca de Amêndoa	26
4.1.1.	Estudo Granulométrico.....	26
4.1.2.	Análise da Cinza através da técnica de FTIR	26
4.2.	Validação do Método Analítico	27

4.2.1. Estudo da Linearidade da Resposta do Detector	27
4.2.2. Limites de Detecção e de Quantificação	29
4.3. Adsorção <i>Batch</i> – Fenol.....	29
4.3.1. Cinética do Processo de Adsorção.....	29
4.3.2. Isotérmicas de Adsorção.....	33
4.3.3. Efeito do pH na remoção de Fenol	35
4.4. Adsorção <i>Batch</i> – Benzo(ghi)perileno.....	35
4.5. Desenho Factorial	36
5. Conclusões	37
6. Avaliação do Trabalho Realizado.....	38
Referências.....	39
 Anexo A – Tipos de adsorção, forças e energia implicados no processo de adsorção	 45
Anexo B – Isotérmicas mais utilizadas para equilíbrio monocomponente	50
Anexo C – Isotérmicas mais utilizadas para equilíbrio multicomponente.....	51
Anexo D – Adsorventes mais utilizados	52
Anexo E – Preparação das soluções-mãe de Fenol	60
Anexo F – Preparação das soluções-padrão de Fenol	61
Anexo G – Determinação da Recta de Calibração do Fenol.....	62
Anexo H – Cinética do processo de adsorção	67
Anexo I – Isotérmicas de adsorção	69
Anexo J – Efeito do pH na remoção de Fenol.....	70
Anexo K – Adsorção <i>Batch</i> – Benzo(ghi)perileno.....	71
Anexo L – Desenho Factorial.....	73

Notação e Glossário

a	declive	
Abs	absorvância	
b	ordenada na origem; constante de Langmuir	
C	concentração	
C _e	concentração de equilíbrio	
C _i	concentração inicial	
k	constante de Freundlich	
k _d	constante de velocidade de difusão intraparticular	mg/(g.min ^{1/2})
k ₂	constante de equilíbrio da velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem	
K _{ad}	constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem	min ⁻¹
K _L	constante de Langmuir	
n	constante de Freundlich	
pH	- logaritmo da concentração de íons de hidrogénio	
pK _a	- logaritmo da constante de dissociação ácida	
q	Concentração de adsorvato na fase adsorvida	
q _e	Concentração adsorvida no equilíbrio	
R	constante dos gases perfeitos; coeficiente de correlação	
s _a	desvio padrão do declive	
s _b	desvio padrão da ordenada na origem	
t	tempo	min

Letras gregas

Δ	variação
λ	comprimento de onda

Índices

e	equilíbrio
i	inicial; índice ou contador

Lista de Siglas

AOP	Processos de Oxidação Avançada (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)
BghiP	Benzo(ghi)Perileno
GAC	Carvão Activado Granulado (<i>Granulated Activated Carbon</i>)
GC	Cromatografia Gasosa (<i>Gas Chromatography</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (<i>High Efficiency Liquid Chromatography</i>)
HPLC/FL	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Fluorescência(<i>High Efficiency Liquid Chromatography/Fluorescence Detector</i>)
IC	Intervalo de confiança
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MTZ	Zona de Transferência de Massa (<i>Mass Transfer Zone</i>)
PAH	Hidrocarboneto Policíclico Aromático (<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>)
PE	Ponto de Exaustão
POP	Poluente Orgânico Persistente
PR	Ponto de Ruptura
UA	Unidade de Absorvância
UV	Ultravioleta
VLE	Valor Limite de Emissão
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendado

1 Introdução

Com a crescente escassez de recursos naturais e o aumento dos índices de poluição torna-se presente a consciencialização com a questão ambiental e a necessidade de acções que venham a minimizar, acabar ou tratar esses problemas consequentes da poluição do ambiente.

Com a grande actividade industrial encontramos uma enorme quantidade de diferentes poluentes. Estes poluentes são gerados durante o processo industrial seja como subprodutos, resto de matéria-prima, erro durante a produção, etc. Muitos sectores sofrem de problemas envolvendo resíduos gasosos, líquidos e sólidos. Alguns resíduos são tóxicos, e têm grande impacto no meio ambiente. Uma política de redução na geração de resíduos e um tratamento adequado podem levar a uma solução que melhore a qualidade de vida da sociedade actual e futura.

O aumento da contaminação das águas tem levado a um maior número de estudos acerca do tratamento de efluentes na fase aquosa. Estudos efectuados mostraram que as águas sofrem contaminações com metais pesados e poluentes orgânicos tóxicos, como fenóis, pesticidas, corantes e tantos outros compostos orgânicos.

1.1 Fenol

O fenol, também designado por ácido carbólico ou ácido fénico ou ainda hidroxibenzeno, é um derivado do benzeno, de fórmula C_6H_5OH . Este composto, quando puro, forma cristais incolores de cheiro característico. Em solução aquosa, apresenta uma reacção ácida e actua como citoxina forte (toxina que actua sobre células).

O fenol foi descoberto em 1834 pelo químico F. F. Runge, no fraccionamento do alcatrão da hulha. Actualmente é obtido por fraccionamento ou por síntese a partir do clorobenzeno. O fenol utiliza-se para a desinfecção de edifícios e utensílios e no fabrico de plásticos, corantes, medicamentos, explosivos, entre outros produtos. Apesar de os compostos fenólicos serem descritos simplesmente como *fenóis*, esta categoria de resíduos pode englobar uma variedade de compostos químicos similares, tais como polifenóis, clorofenóis e ácidos fenólicos. Muitas das indústrias são fontes características de poluentes fenólicos, incluindo a indústria petroquímica e refinarias (lavagem e condicionamento de produtos fraccionados alcalinos ou ácidos), coquerias, fundições (lavagem de efluentes gasosos), indústrias químicas e farmacêuticas (corantes, pesticidas, medicamentos), fábricas de pólvora (nitrofenóis), manufactura de resinas, tintas,

explosivos e engenhos químicos, entre outras. Actualmente são aplicados diversos processos, físico-químicos e biológicos, eficazes no tratamento dos compostos fenólicos. No entanto, na aplicação industrial de determinado processo de tratamento, podem surgir algumas dificuldades devido à existência de outros compostos nas águas residuais que requeiram técnicas específicas de remoção.

A toxicidade dos compostos fenólicos revela-se por modificações das características organolépticas da água (gosto desagradável provocado pela formação de clorofenóis) e por efeitos sobre a fauna e flora aquática (variam conforme a natureza dos compostos, a concentrações elevadas provocam a desnaturação de proteínas e destroem as paredes celulares, modificam o equilíbrio do meio aquático e inibem o funcionamento das estações de depuração). Também sobre o Homem se verificam efeitos geralmente relacionados com a higiene industrial e doméstica, com o contacto, a ingestão ou a inalação acidentais (In Infopédia).

À temperatura ambiente o fenol é uma massa cristalina branca, que gradualmente passa a cor-de-rosa se contiver impurezas ou se for exposto a calor ou luz. É uma substância que possui um odor doce distinto, e sabor picante. O fenol tem solubilidade limitada em água entre os 0 e 65 °C. Acima dos 65.3 °C o fenol e a água são miscíveis em qualquer proporção. É uma substância muito solúvel em álcool, benzeno, clorofórmio e éter.

1.2 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) são, por definição, compostos binários formados por carbono e hidrogénio com estrutura que consiste de pelo menos 2 anéis aromáticos, de 5 ou 6 átomos de carbono, condensados. Os PAHs podem apresentar estruturas similares que apresentam heteroátomos associados na sua estrutura, em amostras de origem ambiental como os derivados nitrados e os oxigenados.

São poluentes orgânicos de grande persistência (POP) ambiental, e muitos deles e/ou seus derivados são potencialmente cancerígenos e/ou mutagénicos.

As propriedades físicas e químicas dos PAHs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugados, que variam com o número de anéis e portanto, com suas massas moleculares.

Os PAHs são emitidos por fontes naturais e antropogénicas. A contribuição das fontes naturais é muito limitada restringindo-se, praticamente, à queima espontânea de florestas e

emissões vulcânicas. As fontes antropogénicas representam o principal processo de produção de PAHs.

A queima de combustíveis como petróleo e seus derivados, carvão, madeira, gás de carvão etc; produz PAHs e muitos outros poluentes atmosféricos. A quantidade e os tipos de PAHs formados dependem das condições específicas do processo e do tipo de combustível, sendo que processos mais eficientes emitem menores quantidades de PAHs. O fumo de cigarro, queimadas e calefação (especialmente em países de clima temperado) são importantes fontes de PAHs e derivados.

Os PAHs são oriundos também de fontes tecnológicas que podem ser móveis ou estacionárias. Entre as fontes móveis, destaca-se o motor de combustão interna como o principal emissor destas substâncias para o ambiente.

A atmosfera constitui um importante meio de transporte para os compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais e antropogénicas (resultantes da acção/actividade humana). Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) podem estar presentes na atmosfera tanto em forma de vapor quanto adsorvidos no material particulado.

A importância ambiental dos PAHs e derivados está muito bem estabelecida e aceite pela comunidade científica. Os estudos sobre essa classe de compostos englobam uma grande variedade de aspectos como cinética e produtos de reacções em fase vapor, desenvolvimento de metodologias analíticas e estudos de campo sobre concentrações atmosféricas, síntese, actividades cancerígena e mutagénica e processos de remoção da atmosfera.

A contaminação de rios, mares e florestas e, também da atmosfera, pode causar danos irreparáveis à natureza e à saúde humana. A acção prejudicial dos PAHs sobre os organismos vivos pode ser exercida directamente e, principalmente, através de seus derivados, muitos deles ainda desconhecidos.

Os efeitos dos PAHs sobre a saúde humana estão directamente associados ao mecanismo de contaminação que ocorre principalmente através da inalação de aerossóis atmosféricos.

A exposição humana (e de outros animais) a PAHs ocorre por diferentes vias. As mais importantes são a inalação de ar poluído e a ingestão de alimentos ou de água contaminada. No caso de seres humanos, outros importantes modos de exposição a PAHs são o hábito (ou vício) de fumar, a inalação (passiva) de fumo de cigarros e a exposição ocupacional em actividades e processos envolvendo a produção ou manuseio de matérias-primas que contenham estes compostos.

Já foram detectados PAHs em alimentos brutos e processados. A presença de PAHs em alimentos brutos de origem vegetal pode ser creditada principalmente à deposição atmosférica.

Animais aquáticos, como mexilhões e ostras que tendem a acumular PAHs e podem, eventualmente, representar outra forma de aporte destes compostos aos seres humanos e a outros animais. Em alimentos processados, a presença de PAHs está associada ao alimento *in natura* ou ainda a alguma etapa de processamento, como é o caso da defumação ou fritura dos alimentos (Costa, A. F., 2001).

1.3 Limites Legais

A presença de determinadas substâncias nos meios aquáticos, que em condições naturais não existem ou estão presentes com concentrações vestigiais, é susceptível de provocar danos significativos para a saúde humana ou para o ambiente, em particular para os seres vivos. É o caso de determinadas substâncias cujas características próprias lhes conferem, por si só ou quando combinadas com outras substâncias, um elevado grau de persistência, toxicidade e bioacumulação. Como em condições naturais estas substâncias não estão presentes nos meios aquáticos, são normalmente introduzidas, directa ou indirectamente, por descargas de águas residuais, por lixiviação ou por excedentes de rega. Para evitar os danos para a saúde humana e para o ambiente, torna-se necessário controlar as fontes de poluição pontual ou difusa, por forma a assegurar que a concentração dessas substâncias no meio aquático seja inferior a determinados limites, designados por objectivos de qualidade (In INAG).

De acordo com o Anexo I do Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto, que define a qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, o valor máximo admissível (VMA) de fenóis para a classe de águas superficiais A1 é de 0.001 mg/L; para a classe A2 o valor máximo recomendado (VMR) é de 0.001 mg/L, o VMA é de 0.005 mg/L; para a classe de águas superficiais A3 o VMR é de 0.010 mg/L, o VMA é de 0.100 mg/L. Ainda de acordo com o mesmo Anexo, o VMA de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (PAHs) para as classes A1 e A2 é de 0.2 µg/L; para a classe de águas superficiais A3 o VMA é de 1.0 µg/L.

O Anexo X do mesmo Decreto, referente à qualidade das águas doces para fins aquícolas – águas piscícolas, define que os compostos fenólicos não devem estar presentes na água em concentrações que alterem o sabor do peixe.

De acordo com o Anexo XVIII, o valor limite de emissão (VLE) para os fenóis na descarga de águas residuais deve ser de 0.5 mg/L.

O Anexo XXI (objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais), o VMA para os PAHs é de 100 µg/L.

Já o Anexo I do Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto (qualidade da água para consumo humano) legisla que o valor paramétrico para os PAHs deve ser de 0.1 µg/L.

1.4 Métodos de Tratamento

Recentemente, a atenção de muitos investigadores a trabalhar na área do ambiente tem-se focado na presença de compostos orgânicos em matrizes aquosas. Por todo o mundo têm sido desenvolvidas investigações e implementados sofisticados sistemas de tratamento com o objectivo de reduzir as concentrações destes compostos nas águas e nos solos.

Estes sistemas diferem consoante o meio a tratar, a localização do sistema de tratamento, os tipos de poluentes a remover, a tecnologia disponível, o custo do equipamento, entre outros factores.

1.4.1 Fotodegradação

Os processos fotoquímicos compreendem reacções de foto-dissociação, foto-substituição, foto-oxidação e foto-redução. A eficiência destes processos depende: do comprimento de onda da radiação, do tempo de exposição à radiação, disponibilidade do composto no ambiente, etc.

A adição de energia a um composto químico é o princípio dos processos fotoquímicos. As moléculas absorvem esta energia e atingem um estado excitado durante o tempo suficiente para que seja possível ocorrer a reacção química.

1.4.2 Oxidação

A oxidação geralmente ocorre na presença de um agente oxidante como o ozono (O_3), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), permanganato (MnO_4^-), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2), ácido hipocloroso ($HOCl$) (In Wikipedia). De entre estes oxidantes, o processo mais estudado é o de ozonização.

O ozono, devido à sua natureza, é um componente interessante e vital no ambiente. O ozono é prejudicial e tóxico, no entanto, é também uma protecção vital contra os raios ultravioleta na atmosfera. As propriedades físicas e químicas do ozono e as suas aplicações práticas têm sido

vastamente estudadas. Uma das suas aplicações mais comuns é como agente de purificação e desinfecção de águas (Kotiaho, T. *et al.*, 2000). O ozono é um oxidante forte que, em água, sofre decomposição originando o radical hidroxilo que possui uma capacidade oxidante superior à do ozono.

1.4.3 Processos de Oxidação Avançada

Os processos de oxidação avançada (AOP – *Advanced Oxidation Processes*) são processos de tratamento de água realizados a temperatura e pressão próximas das condições ambiente, que envolvem a geração de radicais altamente reactivos (especialmente radicais hidroxilo) em quantidade suficiente para efectuar a purificação da água. (Tabela 1)

A oxidação química de compostos orgânicos é a parcial ou completa conversão destes compostos em dióxido de carbono e água sem a presença de microrganismos. No caso de uma oxidação parcial, os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias mais biodegradáveis como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Os oxidantes mais comuns incluem ozono, cloro, dióxido de cloro, peróxido, ar, água supercrítica e permanganato de potássio. Actualmente existem também combinações destes oxidantes com luz UV.

A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré tratamento, aumentando a biodegradabilidade ou toxicidade de certos afluentes, sendo estes então reencaminhados para outros tratamentos, como tratamento biológico, por exemplo.

O uso de AOPs na remoção de poluentes em várias aplicações de tratamento de água tem sido objecto de estudo ao longo dos últimos 30 anos. A maior parte dos processos disponíveis (reagente de Fenton, O_3 em condições básicas, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , O_3 /catalisador sólido, H_2O_2/UV , Foto-Fenton, H_2O_2 /catalisador sólido, $H_2O_2/NaClO$, TiO_2/UV , etc.) têm sido investigados e já existe bastante informação acerca da reactividade de muitos poluentes. Foram desenvolvidas várias aplicações industriais, incluindo algumas para remediação de solos, remoção de pesticidas de água para consumo, remoção de formaldeído e fenol de água residual.

Os AOPs podem ser divididos em sistemas homogéneos e heterogéneos. Os sistemas homogéneos caracterizam-se por ocorrerem numa só fase e podem-se destacar os seguintes: O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Fenton, Foto-Fenton. Relativamente aos AOPs em sistemas heterogéneos, podem referir-se alguns exemplos: utilização de fotocatalisadores como dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de ferro.

Tabela 1 – Processos de Oxidação Avançada. (Metcalf & Eddy, 2000)

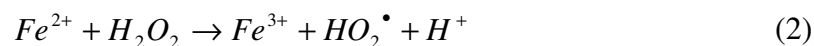
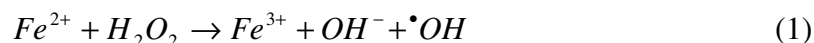
Processos de Oxidação Avançada	
Processos com Ozono	Processos sem Ozono
O ₃ a pH elevado (> 8)	H ₂ O ₂ + UV
O ₃ + UV	H ₂ O ₂ + UV + sais de ferro (reagente de Fenton)
O ₃ + H ₂ O ₂	Ultra-sons
O ₃ + UV + H ₂ O ₂	Foto-catálise (UV – TiO ₂)
O ₃ + TiO ₂	Oxidação catalítica
O ₃ + TiO ₂ + H ₂ O ₂	Oxidação com água super crítica
O ₃ + Ultra-sons	Plasma não térmico

1.4.3.1 Reacção de Fenton e Foto-Fenton

Há mais de um século, H. J. H. Fenton descobriu que usando um catalisador de ferro e peróxido de hidrogénio muitas moléculas orgânicas poderiam ser facilmente oxidadas, em equipamento simples, a pressão e temperatura normais.

Investigações posteriores levaram à descoberta do mecanismo de reacção presente. O poder oxidativo do reagente de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺) provém da divisão de H₂O₂ em OH⁻ e radicais OH[•] (cuja reactividade é apenas ultrapassada pela Fluorina), em meio ácido, sendo o passo chave do processo a formação destes radicais.

Foram teorizadas um conjunto de reacções que levam à formação de radicais hidroxilo e recuperação do ferro:



Dando-se então o ataque por parte do radical hidroxilo a um composto orgânico RH qualquer:



Esta reacção deve ocorrer a pH entre 2 a 6, de modo a que o Fe (III) fique em solução, em vez de precipitar como hidróxidos férricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e FeOOH , o que acontece a pH superior. Esta propriedade é utilizada, no entanto, para remover o ferro do efluente final, através da sua precipitação em lamas de hidróxido de ferro, permitindo a sua reutilização. Existe um grande número de compostos passíveis de oxidação por Fenton, onde se incluem ácidos, álcoois, aromáticos, aminas, etéres, cetonas, corantes, e vários compostos inorgânicos.

Existem, no entanto, um conjunto de compostos, que não se conseguem oxidar utilizando reagente de Fenton, constando destes alguns ácidos orgânicos.

O peróxido de hidrogénio é um metabolito natural de muitos microrganismos, que o decompõem em oxigénio e água. É também formado em pequenas quantidades pela acção da luz solar sobre a água, sendo já um constituinte dos meios naturais. Assim a sua utilização não possui os problemas de resíduos químicos associados geralmente a outros oxidantes. De referir no entanto que a catálise por ferro leva à produção de lamas de hidróxido de ferro, que necessitarão de posterior tratamento. Devido a este facto têm-se aprofundado os estudos sobre a utilização de luz UV como catalizador, o que implicaria a não existência de resíduos.

As principais variáveis do processo são a quantidade de ferro, de peróxido de hidrogénio e a razão entre os dois ($\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$), a concentração de substrato, a temperatura e o pH.

Mediante estudos realizados com vários compostos, o aumento da concentração de ferro leva a um aumento da velocidade de remoção de poluentes até um máximo onde a adição de mais ferro não tem efeito na velocidade.

É recomendada a presença de algum ferro inicial na solução, de modo a permitir um tempo de reacção razoável.

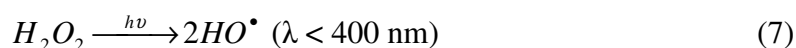
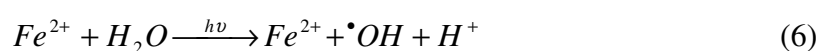
A reacção é altamente exotérmica, mas é também favorecida pelo aumento de temperatura. Para valores superiores a 40-50 °C o H_2O_2 decompõe-se rapidamente em água e oxigénio, diminuindo em muito a eficiência do processo. Assim, a gama óptima para a maioria das aplicações será entre 20 a 40 °C.

O método mais usual de avaliação da reacção (e do seu término) consiste na medição do potencial redox do meio. O consumo de radicais hidroxilo leva a uma diminuição do potencial redox. Quando a reacção tiver terminado, a acumulação destas radicais no meio levará a um aumento deste potencial.

O acompanhamento da temperatura poderá também ser um método de determinar o término da reacção para substratos concentrados, pois sendo uma reacção exotérmica, a estabilização de temperatura indicará o fim desta.

Uma outra possibilidade de acompanhamento será por métodos de fluorescência. Faz-se uma detecção dos radicais livres no meio por reacção com ácido benzóico e detecção em fluorímetro (In Universidade do Minho).

Actualmente sabe-se que o poder de oxidação do reagente de Fenton pode ser aumentado através da irradiação com luz UV ou UV – visível. O efeito positivo da irradiação na velocidade de degradação tem a ver com a foto-redução dos iões de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que produzem novos radicais $HO^{\bullet}$ com H_2O_2 de acordo com o seguinte mecanismo (Rodríguez, M., 2002):



A utilização dos reagentes de Fenton e Foto-Fenton na degradação de compostos orgânicos tem sido tema de alguns estudos (Santos, A. *et al.*, 2007; Galvão, S. A. O. *et al.*, 2006; Jonsson, S. *et al.*, 2006; Will, I. B. S. *et al.*, 2004).

1.4.4 Biorremediação

A biorremediação pode ser definida como uma tecnologia de utilização de microrganismos na recuperação de áreas degradadas pela disposição de resíduos. É praticada de modo a promover as melhores condições ambientais para o desenvolvimento da capacidade metabólica dos microrganismos em questão, descontaminando áreas através de meios orgânicos e biológicos. A técnica consiste na aplicação de processos de biodegradação no tratamento de resíduos para recuperar e regenerar ambientes que sofreram impactos negativos, mantendo o equilíbrio biológico dos ecossistemas. Ela actua por meio da introdução de processos biológicos adicionais para a decomposição dos resíduos que favorecem e incrementam a velocidade do processo natural de degradação.

Muitos esforços têm sido empreendidos no desenvolvimento de sistemas que diminuam ou controlem a poluição das águas e dos solos. A manipulação adequada de diversos ecossistemas, com o emprego correcto das tecnologias disponíveis de biotratamento e biorremediação, é realidade inclusive nos países em desenvolvimento (Wiecheteck, F.V.B. *et al.*, 2004).

1.5 Adsorção

O fenómeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou a adsorção de vapor de água por carvão activado.

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Actualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Exemplos mais comuns de tais processos são os chamados processos de purificação, onde se utiliza geralmente uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover humidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida, como por exemplo de um efluente industrial. Quando os componentes a serem adsorvidos estão presentes em baixas concentrações e possuem baixo valor agregado geralmente não são recuperados (In International Adsorption Society).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atractivas não compensadas na superfície do adsorvente (Barros, M.A. *et al.*).

Esta migração é a propriedade fundamental da adsorção e a sua origem está relacionada principalmente com um desequilíbrio de forças superficiais existentes no adsorvente. Através de um campo de força resultante criado ao redor da superfície, dá-se a atracção das moléculas do fluido em contacto com a superfície por um certo tempo, este definido como tempo de retenção. O tempo de retenção da partícula sobre a superfície é função directa da energia com a qual esta partícula está a ser retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças. A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida é fortemente influenciada pela estrutura do meio poroso e pela estrutura das moléculas da fase fluida. (Schwanke, R.O., 2003; In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Online; In Encyclopaedia Britannica Article Online).

1.5.1 Tipos de Adsorção

O processo de adsorção pode ser subdividido em quatro tipos: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, adsorção de troca iônica e adsorção específica que pode ser por bioafinidade ou por exclusão de tamanho.

No Anexo A está descrito cada um destes tipos de adsorção, assim como as forças e energia implicados no processo adsorptivo.

1.5.2 Equilíbrio Monocomponente

A representação da dinâmica de adsorção de um processo de difusão utilizando sólidos porosos pode ser caracterizada de duas formas, através do equilíbrio de adsorção monocomponente ou por meio do equilíbrio de adsorção multicomponente, de acordo com a quantidade de adsorvatos.

O equilíbrio de adsorção monocomponente ocorre devido ao contacto entre um adsorvato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato adsorvido no sólido e a concentração ou pressão parcial do adsorvato na fase fluida. A representação destes dados de equilíbrio, normalmente ocorre na forma de isotérmicas.

No Anexo B apresentam-se algumas das isotérmicas mais utilizadas.

1.5.3 Equilíbrio Multicomponente

Quando existem dois ou mais sorbatos num sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotérmicas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de sorbato existentes na fase fluida são de fundamental importância.

Entretanto, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas multicompostos mais simples, as informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são na grande maioria dos casos, conseguidos a partir de isotérmicas monocomponentes (Schwanke, R.O., 2003).

No entanto, ao longo do tempo têm sido propostos vários modelos de adsorção para sistemas multicomponentes.

No Anexo C apresentam-se algumas das isotérmicas mais utilizadas.

1.5.4 Materiais Adsorventes

Um adsorvente é uma substância, normalmente de natureza porosa e com uma elevada área superficial que pode adsorver substâncias na sua superfície através de forças intermoleculares. Apenas a concentrações muito baixas é que a isotérmica de adsorção é linear, a concentrações mais altas a isotérmica de adsorção pode ser do tipo de Langmuir ou Freundlich. Devido à capacidade dos solutos se distribuírem entre a superfície do adsorvente e a fase móvel, os adsorventes são usados como fases estacionárias em cromatografia gás-sólido e líquido-sólido. Os adsorventes são ainda usados para propósitos de extracção, removendo vestígios de materiais orgânicos de grandes volumes de água de forma bastante eficiente.

Existem diversos tipos de adsorventes utilizados em estudos de remediação ambiental. Os mais referidos são: o carvão activado granulado (GAC – *Granulated Activated Carbon*), os excedentários florestais e agrícolas e as cinzas volantes.

De um modo geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, selectividade, alta área superficial interna, resistência mecânica, etc.

No Anexo D apresenta-se a descrição de alguns dos adsorventes mais utilizados.

1.5.5 Adsorção em *Batch*

Nos processos de adsorção um ou mais componentes de uma corrente gasosa ou líquida são adsorvidos na superfície de um sólido adsorvente e a separação é atingida. Os processos em *batch* são frequentemente utilizados para adsorver solutos de soluções líquidas quando as quantidades a ser tratadas são de pequena quantidade, como por exemplo na indústria farmacêutica (Geankoplis, C., 2003).

Este processo pode ocorrer em compostos presentes em matrizes aquosas. Por exemplo, quando existem compostos presentes em águas subterrâneas, estes podem ter tendência a reagir com o solo.

A determinação da capacidade teórica de adsorção de uma determinada substância pode ser efectuada através da respectiva isotérmica de adsorção. Esta corresponde a uma relação entre a concentração de soluto adsorvido e a concentração do soluto na fase fluida, a temperatura constante (Wankat, P., 1994). Para além da determinação das isotérmicas de equilíbrio, os estudos de adsorção em *batch* permitem efectuar a escolha do adsorvente a utilizar e determinar a quantidade de adsorvente necessária à obtenção do tempo de equilíbrio (Kundu, S. *et al.*, 2004).

Para representar o equilíbrio de adsorção podem ser utilizadas as isotérmicas já referidas anteriormente. Quando se pretende efectuar um ajuste de dados experimentais será necessário verificar qual o modelo que melhor traduz a adsorção.

1.5.6 Adsorção em Coluna

Devido a própria inconveniência e aos custos relativamente altos para o transporte contínuo das partículas sólidas quando se utilizam operações em estado estacionário (quando existe um movimento contínuo de ambos, fluido e adsorvente, através do equipamento a uma taxa constante sem que haja mudança na composição em qualquer ponto do sistema com o tempo), é frequentemente utilizada a adsorção em leito fixo. Esta operação é frequentemente mais económica, e trata-se basicamente de passar a solução em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes. Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleos vegetal e mineral e purificação de proteínas (UNICAMP, 2000).

O comportamento de transferência num leito fixo baseia-se nas zonas de transferência de massa (MTZ – *Mass Transfer Zone*). Este conceito corresponde a uma “macro” aproximação, estruturada no movimento da zona de transferência de massa durante a operação de sorção, sendo a MTZ considerada como a porção do leito na qual o componente iónico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema. Como resultado deste tratamento, obtém-se um método completo de projecto englobando equilíbrio e taxas. Este método é aplicável ao sistema quando há uma rápida formação de uma zona estável de transferência de massa, a qual progride através do leito durante a etapa de sorção/troca e quando a taxa de remoção é muito rápida. Por estas razões, considera-se que o processo de troca/adsorção é restrito, preferencialmente, a uma região limitada do leito, a qual, dentro de um curto período de tempo após o início do processo, flui progressivamente a uma taxa constante. Este deslocamento é determinado pela vazão de operação, concentração de soluto e a capacidade específica de troca do adsorvente (Geankoplis, C.J., 1993).

O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado através da monitorização da concentração do efluente na saída da coluna. A chamada curva de ruptura representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito, sendo mostrada na Figura 1. Nesta Figura, a ordenada corresponde à concentração de efluente, C , e a abcissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo, t .

O ponto de ruptura (PR) de uma coluna é definido arbitrariamente. Geralmente considera-se como 5% da concentração inicial. O ponto de exaustão (PE) indica a completa saturação da coluna ($C/C_0=1$). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delineia uma região do leito na qual está a ocorrer a adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (MTZ), ou seja, é a extensão do leito no qual a concentração passa de PR a PE. Quando a taxa de alimentação da carga é constante, a MTZ move-se de maneira e velocidade constantes. Quanto menor for o comprimento da MTZ, mais próximo do comportamento ideal o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de adsorção. A MTZ depende da isotérmica, do caudal e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula.

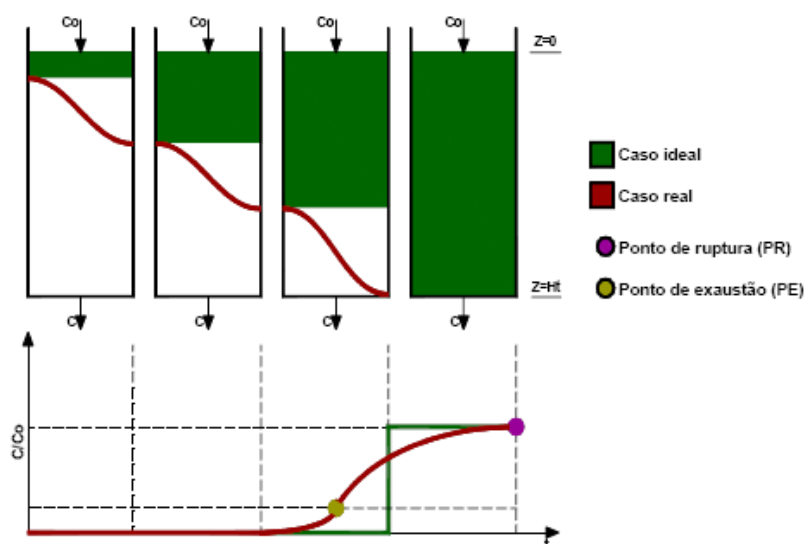


Figura 1 – Curva de ruptura (*breakthrough*) para leito fixo e MTZ. (Geankoplis, C.J., 1993)

No tratamento de efluentes usam-se colunas de carvão activado quer com alimentação pelo topo, quer com alimentação inferior. Nas primeiras o adsorvente começa a saturar por esta extremidade até chegar à parte inferior da coluna (Metcalf & Eddy, 2000).

1.6 Métodos de Análise em Matrizes Aquosas

Para avaliar a eficiência de remoção/degradação dos vários métodos mencionados é necessário recorrer a métodos analíticos muitos dos quais já reportados na literatura. Apresenta-se de seguida uma descrição dos métodos mais utilizados na determinação de compostos orgânicos.

1.6.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) desenvolveu-se bastante nos últimos anos, recebendo o nome de cromatografia líquida porque a sua fase móvel é um solvente. Os componentes de um cromatógrafo líquido são: bomba, coluna cromatográfica, detector e o registrador.

É um método muito utilizado principalmente para separação de compostos com elevados pontos de ebulição.

A fase móvel utilizada no HPLC deve ser um solvente que respeite algumas características impostas por esse método analítico. A principal característica é que a fase móvel dissolva a amostra sem qualquer interação química entre ambas. Esta fase deve ter alto grau de pureza ou ser de fácil purificação, para que se possam fazer análises de alta sensibilidade, pois as impurezas podem interferir na detecção do analito. A fase móvel deve ser compatível com o detector empregado e, também possuir polaridade adequada para permitir uma separação conveniente dos componentes da amostra. Embora existam vários solventes, três deles são mais utilizados: água, metanol e acetonitrilo.

Como fase estacionária utilizam-se sólidos ou semirrígidos, cujas partículas porosas esféricas ou irregulares apresentam diferentes diâmetros e suportam pressão até 350 bar.

A coluna cromatográfica é feita de um material inerte que resiste a todas as pressões em que ela vai ser usada. A capacidade da coluna é determinada pelo comprimento, diâmetro e pelo material de enchimento.

Quanto aos detectores, não existe um que apresente todas as propriedades para que ele seja ideal para HPLC. Não são versáteis, ou universais, mas existem detectores que apresentam uma ampla faixa de aplicações. A sensibilidade de um detector é determinada a partir da relação entre o sinal produzido e a quantidade de amostra que gera este sinal. A linearidade é a faixa linear do sistema, onde o sinal do detector é directamente proporcional à concentração do soluto. Os detectores mais usados em HPLC são os fotométricos, baseados na absorvância no ultravioleta e no visível. Os detectores de fluorescência, utilizados como método de detecção específica, são sensíveis para substâncias que fluorescem. Este tipo de detector pode detectar quantidades de ordem picograma. Também são utilizados detectores por índice de refração, os quais acompanham continuamente a diferença no índice de refração entre a fase móvel pura e o efluente que sai da coluna contendo os componentes da amostra. A resposta deste detector é moderada, geralmente da ordem dos microgramas (Peres, T. B., 2002). Outro detector muito

usado é o denominado arranjo de diodos (DAD – *Diode Array Detector*). Este tipo de detector é bastante simplificado na sua óptica, os espectros são obtidos mais rapidamente, mas é um instrumento com menor sensibilidade. Um outro factor importante é que os detectores de arranjo de diodos também têm sensibilidades diferentes aos diversos comprimentos de onda. Para além disto, a qualidade do instrumento, em termos da sua resolução espectral, depende do tipo e do número de diodos que compõe o arranjo (In Chemkeys)

1.6.2 Cromatografia Gasosa (GC)

A cromatografia gasosa (GC – *Gás Chromatography*) é uma técnica com poder de resolução excelente, possibilitando a análise de várias substâncias em uma mesma amostra. Esta técnica é muito utilizada na detecção de compostos voláteis ou semi-voláteis.

A fase estacionária da cromatografia gasosa é um material, líquido ou sólido, que propicia a separação da mistura através de processos físicos e químicos. A fase estacionária líquida é um líquido pouco volátil que recobre um suporte sólido, separando as substâncias presentes na amostra através das diferenças de solubilidade e volatilidade. Como fase móvel é utilizado um gás, denominado gás de arraste, que transporta a amostra através da coluna de separação até o detector, onde os compostos separados são detectados. Os gases mais utilizados são o hélio (He), hidrogénio (H), nitrogénio (N) e árgon (Ar). A pureza do gás de arraste interfere no resultado, acusando impurezas na ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). As colunas cromatográficas utilizadas podem ser de níquel, aço inox ou de vidro. De acordo com o aparelho, as colunas variam de formato, mas na maioria das vezes elas são espirais. O comprimento e o diâmetro da coluna a ser usada irá depender do material a ser analisado. As colunas de enchimento analíticas possuem diâmetro interno (d.i.) de cerca de 1,0 a 4,0 mm e comprimento de 1,0 a 3,0 m, enquanto que as colunas de enchimento preparativas apresentam d.i. de 5,0 a 100,0 mm, possibilitando a injeção de maior volume de amostra. Já as colunas capilares têm d.i. variando de 0,15 a 0,75 mm e comprimento de 10,0 a 100,0 m, sendo as mais utilizadas as de sílica fundida, pois esta é altamente inerte e flexível. Os detectores são dispositivos que transformam as variações na composição do gás de arraste em sinais eléctricos. Existem diferentes tipos de detectores, por exemplo: de condutividade térmica, de ionização de chama, de captura de electrões, fotométrico de chama (Peres, T. B., 2002).

2 Estado da Arte

O desenvolvimento tecnológico arrasta consigo vários problemas de cariz ambiental. Os efluentes industriais são, neste contexto, um problema particular pois a Natureza não os assimila facilmente. A contaminação por compostos orgânicos de ecossistemas aquáticos ou terrestres assume grande importância e a pesquisa de novas tecnologias para o tratamento dos mesmos tem sido fortemente incentivada.

A poluição de um meio aquático causa alterações nas características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (carência química de oxigénio, pH, acidez, alcalinidade, oxigénio dissolvido, nível de toxicidade, nutrientes) e biológicas, que comprometem a qualidade da água. Entre os vários contaminantes, os compostos orgânicos recebem especial atenção, já que são extremamente tóxicos para uma variedade de organismos, mesmo a muito baixas concentrações.

Os derivados do fenol pertencem a um grupo de contaminantes ambientais comuns. A sua presença, mesmo em baixas concentrações pode ser um obstáculo à utilização (e/ou) reutilização da água. Os fenóis provocam um sabor e odor desagradáveis na água e podem provocar efeitos negativos nos diferentes processos biológicos. A maior parte destes compostos são reconhecidos como carcinogéneos tóxicos.

Têm sido propostos diversos métodos de remoção de fenóis. O método mais frequentemente utilizado é a adsorção em carbono activado. No entanto, o uso de carbono activado como adsorvente no tratamento de águas residuais industriais é dispendioso e apresenta ainda problemas no que refere à regeneração do carvão activado, à resistência inter particular nos processos de adsorção e ao elevado custo de fabrico.

Por estas razões, aumentou o interesse no desenvolvimento de adsorventes de materiais de baixo custo, tais como excedentários florestais e agrícolas, cinzas volantes, cascas de arroz e amêndoa.

A presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) é uma preocupação ambiental comum. Os PAHs são compostos mutagénicos e carcinogéneos para os humanos e animais que são introduzidos no ambiente em grandes quantidades, devido às actividades relacionadas com a extracção, transporte, refino, transformação e à utilização do petróleo e seus derivados. Apesar

disso, a grande maioria dos microrganismos do solo não possui a capacidade de degradá-los, o que resulta na sua acumulação no ambiente e na consequente contaminação dos ecossistemas. Uma estratégia para a eliminação dos PAHs é através da biorremediação, na qual os microrganismos que apresentam capacidade de metabolizar estes compostos irão transformá-los em substâncias inertes, CO₂ e água.

Na Tabela 2 são referidos alguns estudos já publicados sobre o tema. Verifica-se que a adsorção de compostos orgânicos por materiais excedentários é um assunto que ainda pode ser bastante explorado. A importância do projecto efectuado advém do facto do material adsorvente utilizado (cinza de casca de amêndoa) ser original, na medida em que a casca de amêndoa não sofre nenhum tipo de tratamento (para além da activação térmica).

Tabela 2 – Estudos publicados sobre adsorção de fenol e PAHs.

Composto removido	Material adsorvente	Conclusões	Referência
Fenol	Carvão e resíduos de carvão tratado com H ₃ PO ₄	<i>Capacidade de adsorção do carvão residual tratado:</i> 142.8 mg/g para fenol	Ahmaruzzaman <i>et al.</i> (2005)
	Carvão de casca de sementes de palma	<i>Capacidade de adsorção:</i> 18.3 mg/g	Rengaraj <i>et al.</i> (2002)
	Carvão activado de casca de ovo com tratamento ácido e activação térmica	<i>Capacidade de adsorção c/ trat. ácido:</i> 0.53 mmol/g; <i>Capacidade de adsorção c/ act. térmica:</i> 0.36 mmol/g	Singh <i>et al.</i> (2007)
	Carvão activado, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e carvão de madeira	Eficiência de remoção: 98% para carvão activado, 90% para carvão de madeira e 90% para cinza de cana-de-açúcar	Mukherjee <i>et al.</i> (2007)
PAHs	Carvão activado	<i>Eficiência de remoção:</i> 68.1% - 93.5%	Gong <i>et al.</i> (2007)
	Carvão imaturo (leonardite)	<i>Eficiência de remoção:</i> superior a 82% ao fim de 24 h	Zeledón-Toruño <i>et al.</i> (2007)
	Bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco verde, quitina e quitosano	<i>Concentrações totais de PAHs (mg/g):</i> 0.782 para carvão activado, 0.553 para casca de coco verde, 0.376 para Amberlite T, 0.345 para bagaço de cana-de-açúcar, 0.215 para quitina, 0.123 para sílica, 0.112 para quitosano e 0.101 para celulose	Crisafully <i>et al.</i> (2007)

3 Procedimento Experimental

Neste trabalho começou-se por efectuar ensaios de adsorção *batch* com azul-de-metileno em casca de noz, funcionando como um modelo. Este estudo foi abandonado porque se verificou que os filtros utilizados nos ensaios retinham o composto, impossibilitando qualquer conclusão em relação à viabilidade do processo.

Optou-se então por realizar os ensaios de adsorção *batch* com fenol, dado ser um composto importante em termos de controlo da qualidade da água. Verificou-se que as cascas de amêndoa e de noz contêm compostos fenólicos que interferem com a análise, não sendo possível concluir acerca da eficiência de adsorção do fenol nestes adsorventes.

Os resultados referentes a estes ensaios não são apresentados, dado serem de pouca relevância.

De forma a evitar a interferência de compostos presentes na casca aquando da análise, queimou-se a casca de amêndoa e utilizou-se directamente a cinza da casca de amêndoa nos ensaios de adsorção do fenol.

Fizeram-se também ensaios de adsorção *batch* de um PAH (Benzo(ghi)perileno – BghiP) em cinza de casca de amêndoa.

3.1 Preparação das Cascas Utilizadas (Amêndoa, Noz e Cinza de Casca de Amêndoa)

3.1.1 Reagentes

- ✓ Casca de amêndoa (proveniente de Trás-os-Montes e Alto Douro);
- ✓ Casca de noz (proveniente de Trás-os-Montes e Alto Douro).

3.1.2 Equipamentos e Material

- ✓ Moinho – Retsch – ZM 100;
- ✓ Mufla Shimaden SR30;
- ✓ Coulter – LS Particle Size Analyzer.

3.1.3 Procedimento Experimental

Antes de queimadas, as cascas tiveram de ser submetidas a trituração num moinho, separadamente.



Figura 2 – Fotografia do Moinho Retsch – ZM 100.

De seguida, as cascas resultantes foram separadas segundo a sua granulometria em peneiros. Por fim foram secas num período de tempo superior a 72 horas, numa estufa a 50 °C, tendo sido mantidas após esse tempo num excicador.

Para obter a cinza da casca de amêndoa, o produto obtido do processo anteriormente descrito é queimado numa mufla (Figura 3). Este equipamento foi regulado para 700 °C, com um aquecimento gradual. A casca foi mantida à temperatura de 700 °C durante 2 h.



Figura 3 –.Fotografia da Mufla.

3.1.4 Caracterização da Cinza de Casca de Amêndoa

Para a caracterização da cinza foi estudada a sua distribuição granulométrica. De seguida apresenta-se a imagem do equipamento utilizado.



Figura 4 – Fotografia do Coulter – LS Particle Size Analyzer.

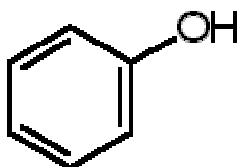
3.2 Método de Remoção – Adsorção *Batch*

Com os ensaios de adsorção em *batch* pretendia-se determinar as isotérmicas de adsorção e o tempo de equilíbrio.

3.2.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

- ✓ Fenol (para análise) fornecido por Merck, utilizado na preparação de padrões e soluções;



C_6H_5OH

Massa molar = 94.11 g/mol

Densidade = 1.07 g/cm³

Solubilidade em água = 8.3 g/100 mL a 25 °C

pKa = 9.99

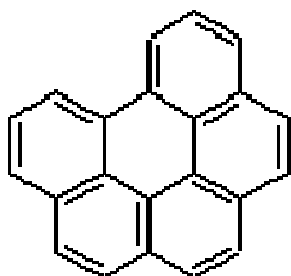
Ponto de fusão = 40.5 °C

Ponto de ebulição = 181.7 °C

Frases de Risco: R24, R25, R34, R36, R37, R38

Frases de Segurança: S28, S45

✓ Benzo(ghi)perileno

C₂₂H₁₂

Massa molar = 276.3 g/mol

Densidade = 1.3 g/cm³

Solubilidade em água: insolúvel

log K_{ow} = 7.23 (K_{ow} coeficiente de partição octanol-água)

Ponto de fusão = 278 °C

Ponto de ebulição = 550 °C

Frases de Risco: R50, R53

Frases de Segurança: S22, S24, S25, S60, S61

✓ Cinza de casca de amêndoa (casca proveniente de Trás-os-Montes e Alto Douro).

3.2.2 Equipamentos e Material

Os equipamentos utilizados ao longo deste trabalho foram os seguintes:

✓ Balança utilizada para preparação dos padrões e ensaios de adsorção

Balança Sartorius Analytic A200S;

✓ Orbital P-Selecta Rotabit;

✓ Filtros – Qualitative Filter Papers; Plain; Φ 185 mm; 609 – WS; Ahlstrom

✓ Medidor de pH das soluções filtradas – pH meter microcomputer, Hanna Instruments HI 8424.

3.2.3 Procedimento Experimental

Começou-se por preparar uma solução padrão de fenol de concentração 10 mg/L. A sua preparação foi efectuada a partir da solução – mãe (M₁) já existente. A preparação das soluções é explicada pormenorizadamente nos Anexos E e F.

É importante referir que de forma a validar os resultados obtidos na adsorção foram realizados dois brancos para cada ensaio. Foi efectuada um branco ao filtro, de modo a verificar a existência de adsorção dos compostos orgânicos na sua superfície e um branco à cinza, com o intuito de investigar quais os possíveis interferentes para a análise.

Os ensaios experimentais em *batch* foram efectuados em Erlenmeyers com capacidade de 125 mL, sendo estes colocados numa orbital a temperatura ambiente (não controlada) e a uma velocidade de rotação adequada, durante um determinado período de tempo.



Figura 5 – Adsorção em batch – ensaios no orbital.

Após esse período as amostras foram recolhidas e filtradas de modo a remover o material adsorvente (Figura 6).

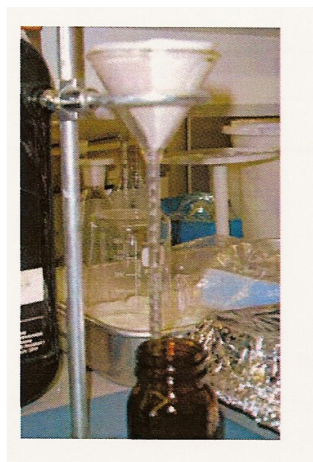


Figura 6 – Filtração da amostra.

3.3 Metodologias de Análise

Para avaliar a eficiência da remoção dos analitos estudados foram utilizados dois métodos analíticos diferentes, um para cada um dos compostos utilizados. Assim, na análise dos fenóis foi utilizado o método colorimétrico (4-aminoantipirina) e na análise do PAH foi utilizada a análise com HPLC/FL.

3.3.1 Análise Colorimétrica (método da 4-aminoantipirina) – para quantificação do Fenol

3.3.1.1 Reagentes

- ✓ 4-aminoantipirina (98%) fornecida por Acros Organics, usada na análise colorimétrica do fenol;
- ✓ Ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$, para análise) fornecido por Riedel-deHaën, utilizado na análise colorimétrica do fenol;
- ✓ Hidróxido de amónia (NH_3 28% - Normapur, analytical reagent) fornecida por Prolabo, utilizado na análise colorimétrica do fenol;
- ✓ Hidrogenofosfato de potássio anidro (K_2HPO_4 , para análise) fornecido por Merck, usado na análise colorimétrica do fenol;
- ✓ Di-hidrogenofosfato de potássio anidro (KH_2PO_4 , para análise) fornecido por Panreac Química SA, utilizado na análise colorimétrica do fenol.

3.3.1.2 Equipamento

- ✓ Medidor de pH – Hanna Instruments 8417;
- ✓ Espectrofotómetro – Direct Reading Spectrophotometer, Hach DR/2000.

3.3.1.3 Procedimento Experimental

Após a adsorção, as amostras recolhidas (os filtrados) foram analisadas pelo método colorimétrico de detecção de fenóis (método da 4-aminoantipirina).

O procedimento experimental adoptado foi o descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, para análise de fenóis. É de referir que nas análises efectuadas não foi realizada a destilação das amostras.

3.3.2 Análise com HPLC/FL – para quantificação do BghiP

3.3.2.1 Reagentes

- ✓ Benzo(ghi)perileno;
- ✓ Acetonitrilo (para HPLC) da PROLABO, VWR, utilizado na fase móvel.

3.3.2.2 Equipamento

- ✓ Coluna de Separação do HPLC – Purospher® Star, RP-18 endcapped (5µm), LichroCart®250-4, Merck
- ✓ Detector do HPLC – FL Detector L-2480, VWR Hitachi Elite LaChrom
- ✓ Bomba do HPLC – Pump L-2130, VWR Hitachi Elite LaChrom
- ✓ Injector do HPLC – Autosampler L-2200, VWR Hitachi Elite LaChrom
- ✓ Balança utilizada para preparação dos padrões e ensaios de adsorção – Balança Mettler Toledo AG245

3.3.2.3 Procedimento Experimental



Figura 7 – Equipamento de HPLC/FL.

Após a adsorção, os filtrados foram analisados por HPLC/FL. Esta técnica pressupõe a utilização de uma fase móvel. Nestas experiências utilizou-se 100% acetonitrilo, com um caudal de 1.8 mL/min. O tempo de corrida de cada injeção era de 8 min. Nos ensaios efectuados foi utilizado um programa de comprimento de onda adequado, de forma a garantir que se estava a trabalhar na zona de maior sensibilidade, onde a absorvância é máxima, para este analito. Na tabela 3 apresenta-se o programa de comprimento de onda utilizado. As análises foram efectuadas por injeção directa e o limite de detecção do método é de 0.40 µg/L.

Tabela 3 – Programa de comprimento de onda utilizado na detecção do PAH.

Tempo (min)	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)
0.0	297	405
6.0	297	405
6.1	298	408
8.0	298	408

4 Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Caracterização da Cinza de Casca de Amêndoa

Com o intuito de compreender para o processo de adsorção quais os tipos de interações existentes entre a cinza de casca de amêndoa e os dois compostos orgânicos em estudo foi efectuada a caracterização física e química da casca. A casca estudada é proveniente de Trás-os-Montes e Alto Douro.

4.1.1 Estudo Granulométrico

Este estudo foi efectuado recorrendo a um granulómetro *Coulter LS – Particle Size Analyser*.

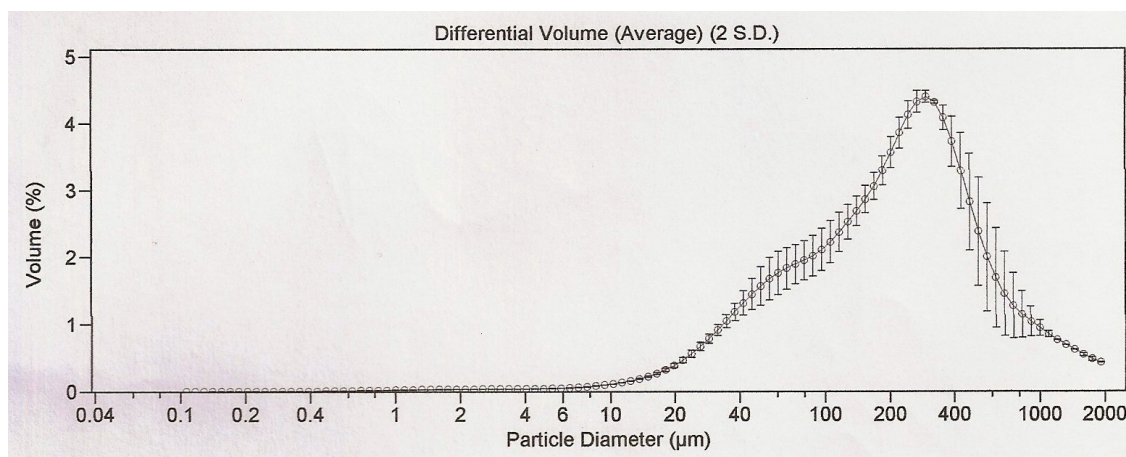


Figura 8 – Distribuição de tamanhos das partículas de casca de amêndoa.

As partículas de cinza de casca de amêndoa utilizadas nos ensaios tinham um tamanho médio de 306.2 µm. A gama de diâmetros destas partículas variou entre 43.88 e 662.3 µm.

4.1.2 Análise da Cinza através da técnica de FTIR

Foi efectuada a caracterização química da cinza da casca de amêndoa utilizada pela técnica de FTIR. Os resultados obtidos apresentam-se na figura seguinte.

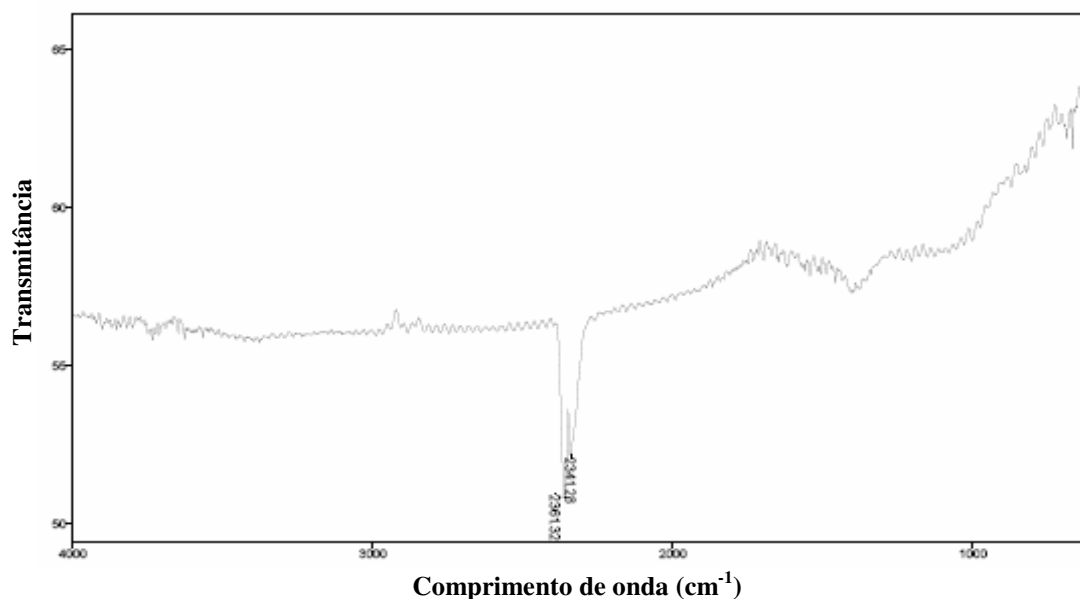


Figura 9 – Espectro da análise em FTIR das cascas de amêndoa (através de Bomem MB Série- Arid-ZoneTM).

Os resultados obtidos com esta análise não permitiram inferir sobre as interações entre os constituintes da cinza de casca e amêndoa e os compostos orgânicos em estudo. Os picos presentes no espectro correspondem ao dióxido de carbono adsorvido na cinza.

4.2 Validação do Método Analítico

4.2.1 Estudo da Linearidade da Resposta do Detector

Em mais de 90% das situações encontradas em análise química, a relação entre a resposta instrumental e a concentração da substância a analisar é linear. No entanto, a avaliação da sensibilidade e linearidade da resposta do detector não deixa de ser de extrema relevância, permitindo determinar a partir de que concentração a resposta deixa de ser linear.

Assim, determinou-se a recta de calibração através dos resultados obtidos da análise colorimétrica. Para a construção da recta de calibração foram utilizadas seis soluções padrão de fenol com concentrações entre 0.250 e 5.000 mg/L (Anexo F).

Na figura seguinte apresenta-se a recta de calibração e os limites de confiança associados (95%).

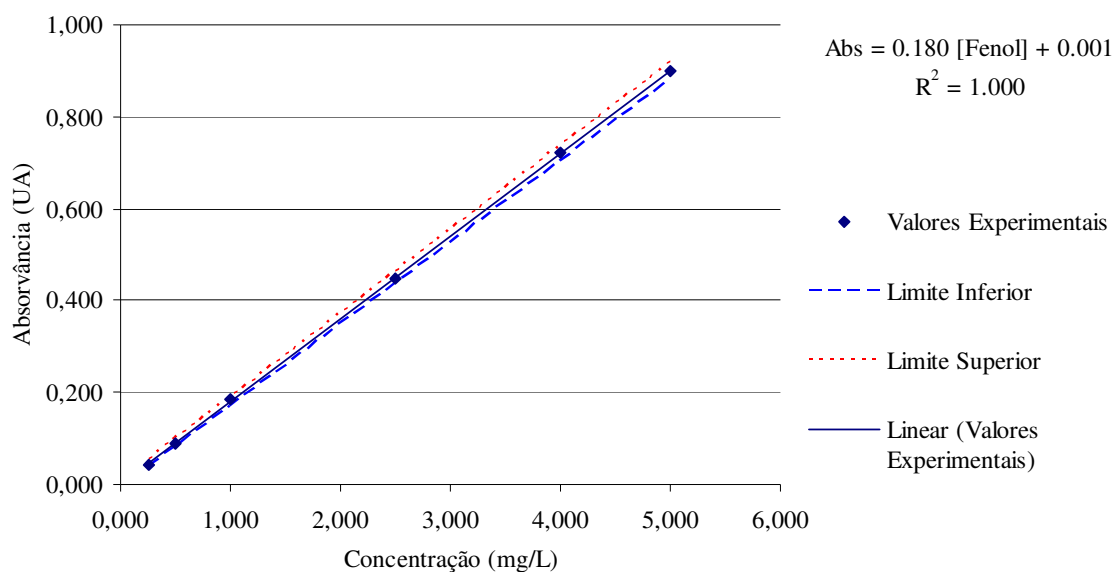


Figura 10 – Recta de calibração referente ao fenol e correspondente banda de confiança.

Os fundamentos teóricos deste tratamento estatístico encontram-se explicados no Anexo G.

Para métodos analíticos que cumpram a Norma Portuguesa ISO17025, a recta de calibração deve conter no mínimo 5 pontos e a gama de concentrações (intervalo de linearidade) deve diferir no mínimo de um factor de 10.

Normalmente admite-se que um método analítico é adequado para ser utilizado em análise se:

- ✓ Desvio – padrão do declive (s_a/a) < 0.05 ;
- ✓ A ordenada na origem contiver a origem ($b-s_b < 0 < b+s_b$);
- ✓ O coeficiente de correlação (R) for superior a 0.995

Os resultados obtidos referentes a estas três condições apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 4 – Parâmetros referentes à qualidade do método analítico.

s_a/a	$b - s_b$	$b + s_b$	R
0.005	-0.002	0.003	1.000

Como se pode verificar, a recta de calibração obtida cumpre as condições apresentadas.

4.2.2 Limites de Detecção e de Quantificação

Determinou-se também os limites de detecção e de quantificação (Tabela 5).

Tabela 5 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a recta de calibração.

y_{LD} (UA)	x_{LD} (mg/L)	y_{LQ} (UA)	x_{LQ} (mg/L)
0.009	0.044	0.027	0.145

O limite de detecção corresponde à concentração mínima a partir da qual é possível deduzir a presença do analito, com uma precisão e exactidão que podem não ser as que são obtidas para concentrações maiores. O limite determinado para o fenol foi de 0.044 mg/L.

Quanto ao limite de quantificação pode ser definido como a mais pequena concentração do analito que é possível medir, com o grau de exactidão e precisão definidos no método. O limite determinado para o fenol foi de 0.145 mg/L.

Todos os cálculos referidos no ponto *Validação do Método Analítico* encontram-se explicados no Anexo G.

4.3 Adsorção *Batch* – Fenol

Com os ensaios de adsorção em *batch* pretendia-se determinar a evolução da remoção do fenol ao longo do tempo. Para isso estudou-se a quantidade de adsorvente e a variação de pH. De seguida apresentam-se as condições para as quais foram realizados os estudos.

4.3.1 Cinética do processo de adsorção

A relação entre o tempo de contacto e a remoção de fenol pela cinza de casca de amêndoa está representada na Figura 11, para uma concentração inicial de fenol de 10 mg/L ao pH normal da solução.

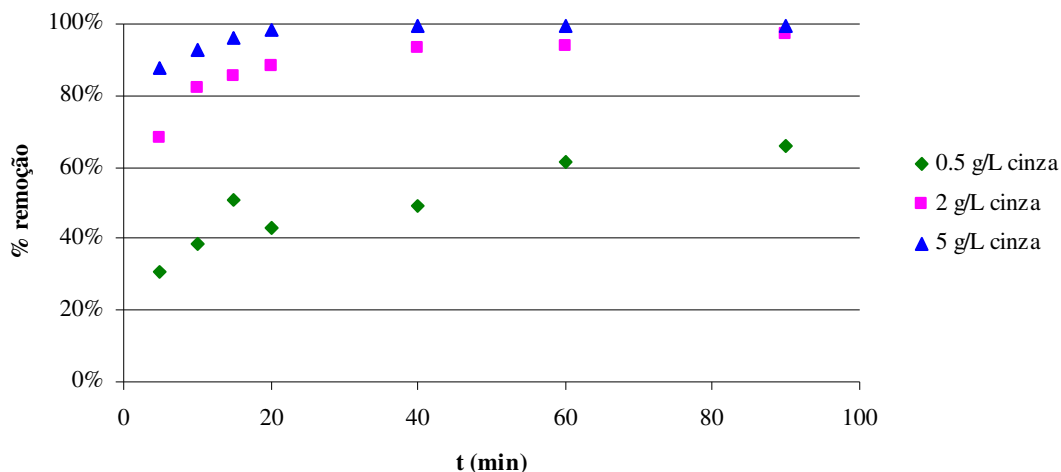


Figura 11 – Efeito do tempo de contacto na percentagem de remoção de fenol ($C_{i \text{ fenol}} = 10 \text{ mg/L}$).

Através da figura pode-se observar que um aumento na quantidade de adsorvente resulta num aumento da remoção de fenol. Pode-se verificar que a taxa de ligação do fenol ao adsorvente é mais elevada no período inicial, diminui gradualmente e torna-se aproximadamente constante após um período de 60 min.

Existem diversos modelos cinéticos propostos para a explicação do mecanismo pelo qual os poluentes são adsorvidos. O mecanismo de adsorção depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente. De forma a estudar o mecanismo de adsorção do fenol, foram considerados os seguintes modelos cinéticos:

Modelo de Lagergren

Lagergren (1898) propôs um modelo cinético de pseudo-primeira-ordem. A forma integral deste modelo é a seguinte (eq. 8):

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{ad}}{2.303} t \quad (8)$$

onde, q é a quantidade de fenol adsorvida (mg/g) no tempo t (min); q_e é a quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio (mg/g) e K_{ad} é a constante de equilíbrio da velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}). Este modelo foi aplicado com sucesso na descrição de vários sistemas de adsorção.

Modelo de Pseudo-segunda-ordem

A cinética de adsorção também pode ser descrita por uma reacção de pseudo-segunda-ordem (Ho e McKay, 1999). A forma integral linearizada do modelo é a seguinte (eq. 9):

$$\left(\frac{t}{q}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem (g/mg.min).

Modelo de Difusão

O modelo de difusão intraparticular é baseado na teoria proposta por Weber e Morris (1963). De acordo com esta teoria,

$$q = k_d \sqrt{t} \quad (10)$$

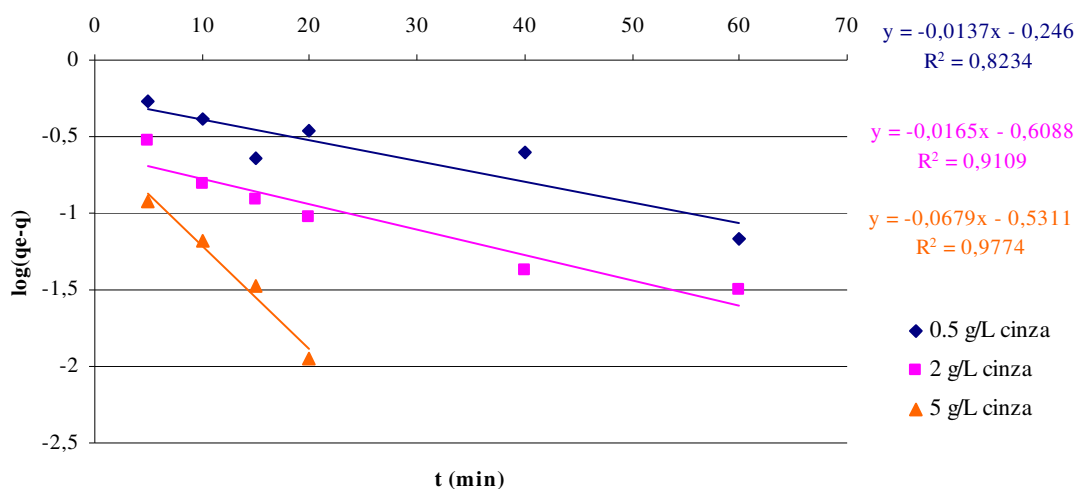
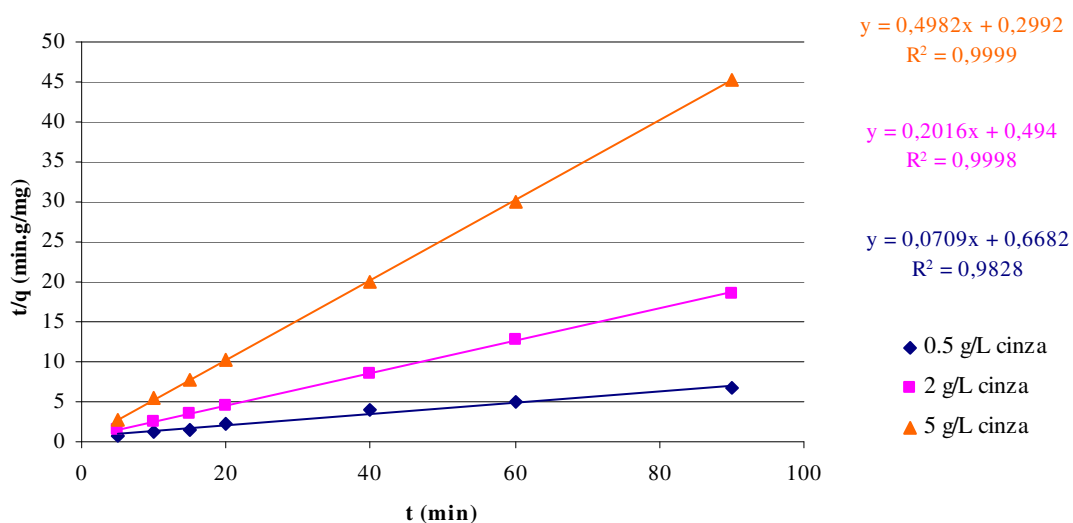
onde k_d é a constante velocidade de difusão intraparticular (mg/g.min^{1/2}).

A aplicabilidade dos três modelos referidos pode ser estudada através da representação linear de $\log(q_e - q)$ vs t , (t/q) vs t , e q vs $t^{1/2}$ respectivamente e são apresentados nas Figuras 12, 13 e 14. De forma a quantificar a aplicabilidade de cada modelo, o coeficiente de correlação, R^2 , foi calculado para cada uma destas representações. A linearidade apresentada indica a aplicabilidade dos três modelos. No entanto, o coeficiente de correlação, R^2 , mostra que o modelo de pseudo-segunda-ordem, uma indicação do um mecanismo de quimissorção, ajusta melhor os dados experimentais ($R^2 > 0.9828$) do que o modelo de pseudo-primeira-ordem (R^2 na gama entre 0.8234 – 0.9774). A difusão intraparticular também esteve envolvida na adsorção de fenol na cinza de casca de amêndoa (Figura 14). A representação linear para uma gama abrangente de tempos de contacto entre o adsorvente e o adsorvato não passa pela origem. Este desvio da origem ou da saturação total pode ser devido à diferença de velocidade da transferência de massa no início e no final da adsorção. Este desvio da origem indica ainda que a difusão no poro não é o único passo controlante.

Na Tabela 6 estão resumidos os valores obtidos para as constantes de cada modelo.

Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos nos ajustes aos modelos de cinética do processo.

Quantidade de cinza (g/L)	Modelo Lagergren		Modelo Pseudo-segunda-ordem		Modelo Difusão
	K_{ad} (min^{-1})	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	k_d (mg/g.min ^{1/2})
0.5	0.032 ± 0.007	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.2	2.01 ± 0.02	0.9 ± 0.1
2	0.038 ± 0.006	0.25 ± 0.05	0.082 ± 0.009	4.96 ± 0.03	0.17 ± 0.04
5	0.16 ± 0.02	0.29 ± 0.07	0.008 ± 0.002	14.1 ± 0.3	0.028 ± 0.009

**Figura 12** – Cinética da remoção de remoção de fenol de acordo com o modelo de Lagergren ($C_{i \text{ fenol}} = 10 \text{ mg/L}$).**Figura 13** – Cinética da remoção de remoção de fenol de acordo com o modelo de pseudo-segunda-ordem ($C_{i \text{ fenol}} = 10 \text{ mg/L}$).

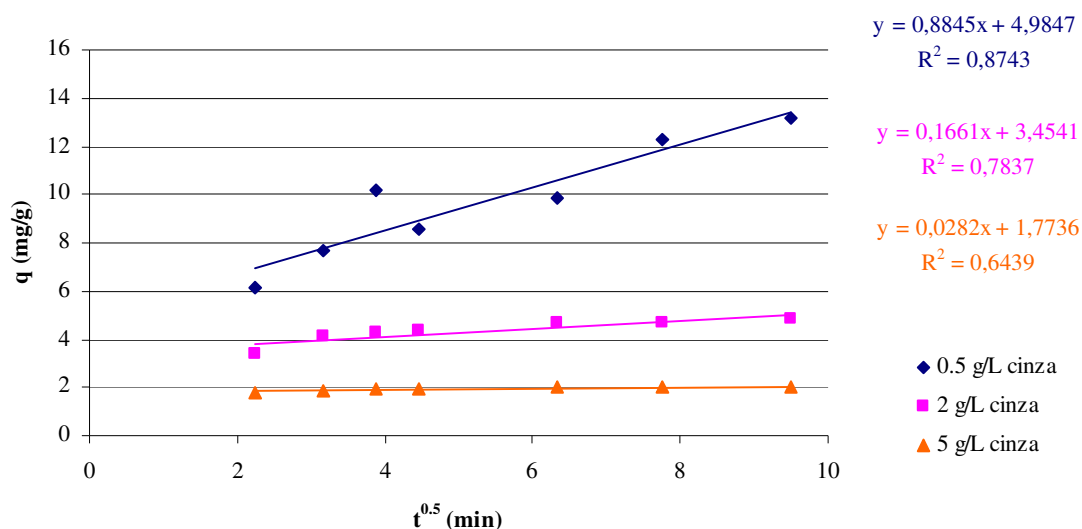


Figura 14 – Cinética da remoção de remoção de fenol de acordo com o modelo de difusão intraparticular ($C_{i \text{ fenol}} = 10 \text{ mg/L}$).

4.3.2 Isotérmicas de adsorção

São vários os modelos que têm sido usados na literatura para descrever os dados experimentais das isotérmicas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente utilizados. Por essa razão, foram esses os modelos usados neste trabalho.

A isotérmica de adsorção de fenol seguiu o modelo linearizado de Langmuir, como se mostra na Figura 15.

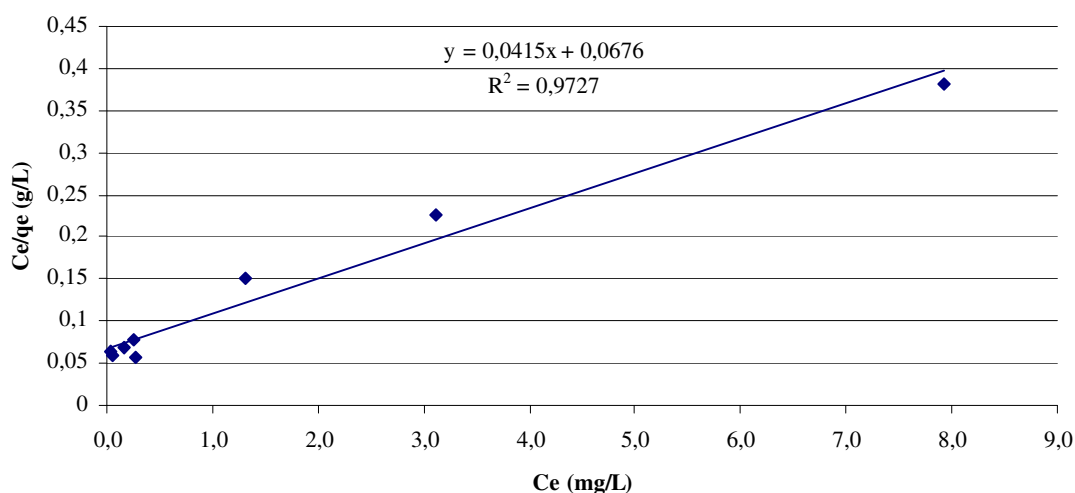


Figura 15 – Modelo isotérmico de Langmuir. $C_{i \text{ fenol}} = 10 \text{ mg/L}$; pH = 3.38 (ajustado com solução tampão de fosfato); $t_{\text{contacto}} = 2 \text{ h}$.

A equação de Langmuir (eq. 11) relaciona a concentração de adsorvato em fase sólida (q_e), com a concentração no equilíbrio no líquido (C_e), como se segue:

$$q_e = \left(\frac{K_L b C_e}{1 + b C_e} \right) \quad (11)$$

onde K_L e b são as constantes de Langmuir, e representam a capacidade máxima de adsorção da fase sólida e a constante de energia relacionada com o calor de adsorção, respectivamente. Pode-se observar através da figura que a equação de Langmuir ajusta adequadamente os dados de equilíbrio ($R^2 = 0.9727$). Os valores obtidos, a partir da figura, de K_L e b foram de (24 ± 2) mg/g e (0.61 ± 0.07) L/mg, respectivamente.

A isotérmica de adsorção de fenol seguiu o modelo linearizado de Freundlich, como se mostra na Figura 16.

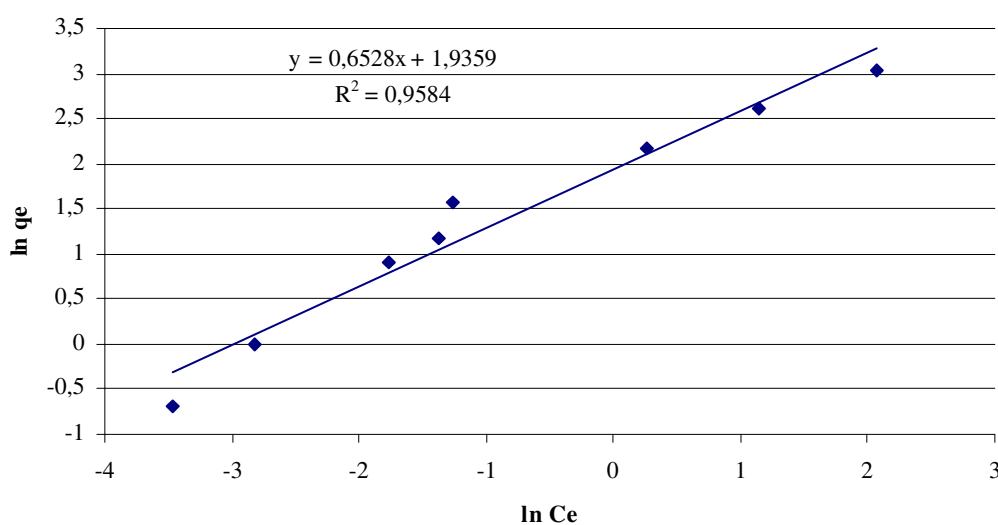


Figura 16 – Modelo isotérmico de Freundlich. $C_{i \text{ fenol}} = 10$ mg/L; pH = 3.38 (ajustado com solução tampão de fosfato); $t_{\text{contacto}} = 2$ h.

A relação entre a capacidade de remoção de fenol, q_e (mg/g), do adsorvente e a concentração residual de fenol, C_e (mg/L), no equilíbrio é dada pela equação 12:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

onde a ordenada na origem $\ln k$ é a medida da capacidade do adsorvente, o declive $1/n$ é a intensidade de adsorção. Os dados de equilíbrio são adequadamente ajustados pelo modelo de Freundlich ($R^2 = 0.9584$). Os valores obtidos para as constantes k e $1/n$ foram (6.9 ± 0.8) mg/g e (0.65 ± 0.06) , respectivamente. O facto de o valor de $1/n$ ser menor que 1, indica que a adsorção é favorável (Mohanty *et al.*, 2006).

4.3.3 Efeito do pH na remoção de Fenol

A adsorção de fenol por cinza de casca de amêndoa foi estudada a vários valores de pH. As experiências foram efectuadas com concentração inicial de fenol de 10 mg/L, tempo de contacto de 1 e 1.5 h e quantidade de adsorvente de 0.1 g em 100 mL de solução. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo J. Através das figuras pode-se observar que o fenol é bastante adsorvido a baixos valores de pH, observando-se poucas alterações na remoção de fenol até pH 8. Este comportamento pode ser explicado tendo em conta o tipo de interacção do adsorvente a diferentes valores de pH, ou seja a forma protonada (fenol) ou de sal (fenóxido) (Figura 17). A quantidade de fenol adsorvido parece estar relacionado com a constante de dissociação (pKa). O valor de pKa do fenol é de 9.99. A valores de pH maiores do que o valor de pKa, o grau de ionização do fenol aumenta, desta forma a sua capacidade de adsorção diminui.

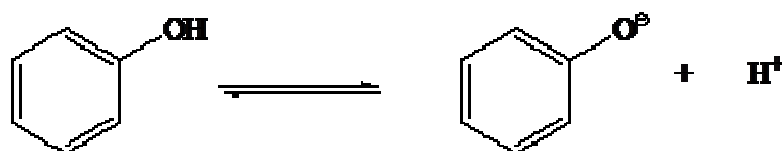


Figura 17 – Representação da dissociação do fenol.

4.4 Adsorção Batch – Benzo(ghi)perileno

Neste trabalho foram ainda realizados alguns ensaios de adsorção de Benzo(ghi)perileno em cinza de casca de amêndoa. No entanto, o estudo efectuado com este composto orgânico não foi tão extenso como o do fenol. Neste caso, apenas foi estudada a capacidade de remoção do BghiP pela cinza da casca de amêndoa para duas quantidades de adsorvente em solução (5 e 10 g/L de cinza), ao longo do tempo.

Os ensaios foram efectuados com uma concentração inicial de benzo(ghi)perileno de 198 µg/L e 323 µg/L, ao pH normal da solução.

É importante referir que o filtro utilizado nos ensaios reteve uma parte do analito. Nos ensaios com maior quantidade de cinza (10 g/L) e menor concentração de BghiP, logo no início obteve-se uma remoção de cerca de 93%. Já nos ensaios com menor quantidade de cinza (5 g/L) em solução e maior concentração inicial de BghiP, a remoção inicial foi cerca de 37%.

No entanto, é importante salientar que qualquer incorrecção na medição do tempo decorrido poderia incorrer num erro elevado no valor da remoção de BghiP. É também necessário ter em conta que as remoções apresentadas não se devem exclusivamente ao adsorvente.

Como se pode observar pela Figura K1 no Anexo K, a quantidade de cinza utilizada nos ensaios com menor concentração de analito foi bastante eficaz na remoção do BghiP. Aos 20 min já tinha sido removida a grande parte de BghiP presente na solução. No entanto, devido à elevada concentração de cinza em solução, quando comparada com a concentração de BghiP, não foi possível observar a evolução da remoção de analito ao longo do tempo.

Quando se utilizou uma quantidade menor de cinza da casca de amêndoa verificou-se que velocidade de remoção diminuiu, neste caso foram necessários 60 min para obter uma remoção próxima da total. Neste caso, a curva de remoção obtida já mostra adequadamente a evolução da remoção de BghiP ao longo do tempo (Figura K2).

4.5 Desenho Factorial

Como forma de tentar confirmar os resultados obtidos, foram realizadas um conjunto de experiências recorrendo ao desenho factorial. No entanto, as condições escolhidas para a realização destes ensaios não foram as mais adequadas. As remoções obtidas foram muito próximas da total, levando a que não se pudessem retirar quaisquer conclusões através da utilização deste método. Por esta razão, os resultados obtidos não são apresentados.

No Anexo L apresenta-se a explicação dos conceitos teóricos assim como um exemplo demonstrativo da aplicação do desenho factorial.

5 Conclusões

Com os resultados obtidos foi possível verificar que a cinza de casca de amêndoa é um adsorvente eficaz, na remoção tanto de fenol como de Benzo(ghi)perileno.

Nos ensaios realizados com fenol verificou-se que o equilíbrio foi atingido ao fim de aproximadamente 60 min. O modelo cinético que melhor ajustou os valores experimentais foi o de pseudo-segunda-ordem. Em relação às isotérmicas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais. Verificou-se ainda que o pH afecta a capacidade de remoção do fenol pela cinza de casca de amêndoa. Foram ainda realizados ensaios recorrendo ao planeamento por desenho factorial cujos resultados não foram conclusivos.

Apesar dos resultados favoráveis obtidos na remoção de fenol com cinza, é de referir que a gama de concentrações utilizada não é da mesma ordem de grandeza da legislada. Este facto deve-se a uma limitação analítica, visto que o método utilizado não possuía um limite de detecção suficientemente baixo para permitir a análise na gama de concentrações adequada isto é, de interesse.

Relativamente à adsorção de benzo(ghi)perileno apenas se pode referir que cinza de casca de amêndoa remove este composto. Os ensaios realizados não foram suficientes para poder concluir algo acerca do tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio, da cinética do processo ou da isotérmica de adsorção.

No entanto, a possibilidade de conhecer e utilizar uma metodologia analítica tão actual e necessária na análise de poluentes orgânicos foi muito enriquecedora.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

Este projecto tinha como objectivo estudar a adsorção de compostos orgânicos por adsorventes naturais. Os adsorventes utilizados foram a casca de amêndoa e de noz e a cinza de casca de amêndoa. Destes materiais, a cinza foi a que produziu melhores resultados na remoção dos compostos orgânicos utilizados.

O trabalho desenvolvido no estudo da adsorção de fenol poderia ser melhorado através de ensaios com outros adsorventes naturais. Seria também interessante, se possível, utilizar um método analítico diferente, com um limite de detecção mais baixo, que permitisse a análise deste composto orgânico na gama de valores presente na legislação (p.ex. HPLC ou GC). Poder-se-ia ainda repetir o desenho factorial com outras condições de operação, de forma a ser possível concluir quais as variáveis que têm mais influência no processo de adsorção.

Relativamente ao benzo(ghi)perileno, de forma a concluir o estudo iniciado, seria necessário realizarem-se ensaios com diferentes quantidades de adsorvente e diferentes tempos de contacto. Poder-se-ia também tentar ajustar os dados a modelos cinéticos e isotérmicas de adsorção, para uma melhor compreensão dos fenómenos que ocorrem no processo adsorptivo deste composto.

Outro ponto bastante importante seria o estudo da adsorção destes compostos orgânicos em carvão activado de modo a se obter uma referência e avaliar melhor as vantagens/desvantagens dos adsorventes naturais.

Como apreciação final do trabalho realizado pode-se referir que foram obtidos resultados interessantes ao nível da adsorção de compostos orgânicos em adsorventes alternativos naturais.

É de referir que o contacto com um meio diferente do Académico também foi enriquecedor.

Por tudo isto, conclui-se que dentro do período dedicado a este projecto, os objectivos foram atingidos.

Referências

- *Adsorção em Carvão Activo*. Roteiro: EQ-801 – Laboratório de Engenharia Química III, UNICAMP, **2000**.
- Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D. K.; *Adsorption of phenols from wastewater*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 287, pp. 14–24, **2005**.
- Ahmedna, M.; Marshall, W.E.; Rao, R.M.; *Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. Bioresource Technology, Vol. 71, pp. 113–123, **2000**.
- Akhtar, M.; Hasany, S.M.; Bhanger, M.I.; Iqbal, S.; *Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions*. Chemosphere, Vol. 66, pp. 1829–1838, **2007**.
- Aksu, Z.; Tunç, Ö.; *Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon*. Process Biochemistry, Vol. 40, pp. 831–847, **2005**.
- Almeida, R.; *Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, **2003**.
- Aygün, A.; Yenisoy-Karakas, S.; Duman, I.; *Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 66, pp. 189–195, **2003**.
- Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, R.M.; Adrian, D.D.; *A review of potentially low-cost sorbents for heavy materials*. Water Research, Vol. 33, No. 11, pp. 2469–2479, **1999**.
- Barros, M.A.; Arroyo, P.A.; *Capítulo V: Métodos de remoção de cromo de águas residuais – V.2: Métodos de adsorção*. Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, Brasil.
- Brás, I. P.; Santos, L.; Alves, A.; *Organochlorine pesticides removal by pinus bark sorption*. Science of the Total Environment, Vol. 33, pp. 631–634, **1999**.
- Calvo, L.F.; Otero, M.; Rozada, F.; García, A.I.; Morán, A.; *Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge*. Dyes and Pigments, Vol. 57, pp. 55–65, **2003**.

- Choi, Keun-Joo; Kim, Sang-Goo; Kim, Seung-Hyun; *Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration*. Journal of Hazardous Materials, **2007**, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.059.
- Costa, A. F.; *Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs): 1-Hidroxipireno Urinário*. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Centro de Estudos de Saúde e do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, **2001**.
- Crisafully, R.; Milhome, M. A. L.; Cavalcante, R. M.; Silveira, E. R.; De Keukeleire, D.; Nascimento, R. F.; *Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin*. Bioresource Technology, **2007**, doi:10.1016/j.biortech.2007.08.041.
- Estevinho, B.N.; Martins, I.; Ratola, N.; Alves, A.; Santos, L.; *Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 143, pp. 535–540, **2007**.
- Galvão, S. A. O.; Mota, A. L. N.; Silva, D. N.; Moraes, J. E. F.; Nascimento, C. A. O.; Chiavone-Filho, O.; *Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel*. Science of Total Environment, Vol. 367, pp. 42–49, **2006**.
- Geankoplis, C.J., *Transport processes and separation process principles*, 4^a ed., Prentice Hall, **2003**.
- Geankoplis, C.J.; *Transport processes and unit operations: Cap. 12*, 3^a edição, **1993**.
- Guo, Y.; Yang, S.; Fu, W.; Qi, J.; Li, R.; Wang, Z.; Xu, H.; *Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon*. Dyes and Pigments, Vol. 56, pp. 219–229, **2003**.
- Hasar, H.; *Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk*. Journal of Hazardous Materials, Vol. B97, pp. 49–57, **2003**.
- Ikhuoria, E.U.; Onojie, O.C.; *Binding of nickel and zinc ions with activated carbon prepared from sugar cane fibre (saccharum officinarum L.)*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, Vol. 21, pp. 151–156, **2007**.

- Jonsson, S.; Persson, Y.; Frankki, S.; van Bavel, B.; Lundstedt, S.; Haglund, P.; Tysklind, M.; *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 149, pp. 86–96, **2007**.
- Kannan, N.; Sundaram, M.M.; *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study*. Dyes and Pigments, Vol. 51, pp. 25–40, **2001**.
- Kazemipour, M.; Ansari, M.; Tajrobehkar, S.; Majdzadeh, M.; Kermani, H.R.; *Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone*. Journal of Hazardous Materials, **2007**, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.118.
- Kim, Sang D.; Cho, Jaeweon; Kim, In S.; Vanderford, B.J.; Snyder, S.A.; *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*. Water Research, Vol. 41, pp. 1013–1021, **2007**.
- Kotiaho, T.; Eberlin, M.N.; Vainiotalo, P.; Kostianen, R.; *Electrospray Mass and tandem mass spectrometry identification of ozone oxidation products of amino acids and small peptides*. Journal of American Society of Mass Spectrometry, Vol. 11, pp. 526–535, **2000**.
- Kundu, S., Kavalakatt, S., Pal, A., Ghosh, S., Mandal, M., Pal, T., *Removal of Arsenic Using Hardened Paste of Portland Cement: Batch Adsorption and Column Study*, Water Research, Vol. 38, pp. 3780-3790, **2004**
- 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, Vol. 56, pp. 239–249, **2003**.
- Metcalf & Eddy; *Wastewater engineering – Treatment and reuse*. McGraw-Hill – International Edition, 4th edition, Singapore, **2000**.
- Mohamed, M.M.; *Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 272, pp. 28–34, **2004**.

- Mohanty, K.; Das, D.; Biswas, M. N.; *Preparation and characterization of activated carbons from Sterculia alata nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater*. Adsorption, Vol. 12, pp. 119–132, **2006**.
- Nakagawa, K.; Namba, A.; Mukai, S.R.; Tamon, H.; Ariyadejwanich, P.; Tanthapanichakoon, W.; *Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes*. Water Research, Vol. 38, pp. 1791–1798, **2004**.
- Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; *Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 262, pp. 194–199, **2003**.
- Otero, M.; Rozada, F.; Calvo, L.F.; García, A.I.; Morán, A.; *Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges*. Biochemical Engineering Journal, Vol. 15, pp. 59–68, **2003**.
- Peres, T. B.; *Noções básicas de cromatografia*. Biológico, Vol. 64, No. 2, pp. 227–229, **2002**.
- Rengaraj, S.; Seung-Hyeon Moon; Sivabalan, R.; Arabindoo, B.; Murugesan, V.; *Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon*. Waste Management, Vol. 22, pp. 543–548, **2002**.
- Rodríguez, M.; *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Departament D'Enginyeria Química I Metal Lúrgia, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Barcelona, Abril, **2002**.
- Rozada, F.; Calvo, L.F.; García, A.I.; Martín-Villacorta, J.; Otero, M.; *Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems*. Bioresource Technology, Vol. 87, pp. 221–230, **2003**.
- Ruthven, D.M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- Santos, A.; Yustos, P.; Rodriguez, S.; Simon, E.; Garcia-Ochoa, F.; *Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect*

of H₂O₂ dosage and temperature. Journal of Hazardous Materials, Vol. 146, pp. 595–601, **2007**.

- Schwanke, R.O.; *Determinação da difusividade de hidrocarbonetos Aromáticos em zeólitas y por métodos cromatográficos*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Fevereiro, **2003**.
- Singh, K. P.; Malik, A.; Sinha, S.; Ojha, P.; *Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material*. Journal of Hazardous Materials, **2007**, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.017.
- Tseng, Ru-Ling; Wu, Fen-Chin; Juang, Ruey-Shin; *Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons*. Carbon, Vol. 41, pp. 487–495, **2003**.
- Volesky, B.; *Biosorption: Application aspects – Process simulation tools*. Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada.
- Wankat, P., *Rate-Controlled Separations*, Blackie Academic & Professional, **1994**
- Wiecheteck, F.V.B.; Biscaia, I.; Scherer, M.L.; Gelinski, R.; Bueno, T.; Oliveira, Z.C.Z.; Pileggi, M.; *Análise microbiológica de resíduo suíno para avaliação de biorremediação e biodiversidade*. Publicatio Universidade Estadual de Ponta Grossa Ciências Biológicas e da Saúde, Vol. 10, No. 1, pp. 47–51, **2004**.
- Will, I. B. S.; Moraes, J. E. F.; Teixeira, A. C. S. C.; Guardani, R.; Nascimento, C. A. O.; *Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors*. Separation and Purification Technology, Vol. 34, pp. 51–57, **2004**.
- Zeledón-Toruno, Z.; Lao-Luque, C.; de las Heras, F. X. C.; Sole-Sardans, M.; *Renoval of PAHs from water using immature coal (leonardite)*. Chemosphere, Vol. 67, pp. 505–512, **2007**.
- Zhang, J.; Giorno, L.; Drioli, E.; *Study of a hybrid process combining PACs and membrane operations for antibiotic wastewater treatment*. Desalination, Vol. 194, pp. 101–107, **2006**.
- http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Silica_gel.jpg (acedido em 14 de Fevereiro de 2008).
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Metronidazole> (acedido em 18 de Fevereiro de 2008).

- <http://ias.vub.ac.be/What%20is%20adsorption.html> (acedido em 17 de Fevereiro de 2008).
- <http://www.biologica.eng.uminho.pt/tael1/Fenton/Introd.htm> (acedido em 16 de Fevereiro de 2007).
- <http://www.britannica.com/eb/article-9003800/adsorption> (acedido em 12 de Fevereiro de 2008).
- <http://www.bza.org/zeolites.html> (acedido em 14 de Fevereiro de 2008).
- <http://www.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/wtprimer/carbon/sketcarb.html> (acedido em 13 de Agosto de 2007).
- http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/eeda_13/oeda_24/oeda_24.htm (acedido em 25 de Fevereiro de 2008)
- http://www.inag.pt/inag2004/port/divulga/legisla/pdf_nac/QualidadeAgua/DL506_99.pdf (acedido em 18 de Fevereiro de 2008).
- [http://www.infopedia.pt/\\$fenol](http://www.infopedia.pt/$fenol) (acedido em 15 de Fevereiro de 2008).
- http://www.gracedavison.com/eusilica/adsorbents/product/silica_gel.htm (acedido em 14 de Fevereiro de 2008).
- http://www.gracedavison.com/eusilica/Adsorbents/product/zeolite_molecular_sieve.htm (acedido em 14 de Fevereiro de 2008).
- <http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/0471238961/home> (acedido em 12 de Fevereiro de 2008).

Anexo A – Tipos de adsorção, forças e energia implicados no processo de adsorção

Adsorção Física e Química

A adsorção pode ser classificada como química ou física, dependendo da natureza das forças na superfície.

Na adsorção física as forças envolvidas são relativamente fracas, envolvendo principalmente interações de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações electrostáticas compreendendo as interações de polarização dipolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições electrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como os zeólitos que possuem uma estrutura iónica.

Deste modo, na vizinhança da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente, chamada simplesmente de superfície do adsorvente, e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvato pode ocorrer. Este conceito de área superficial não se aplica aos microporos dos zeólitos, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo a adsorção em camadas e sim o preenchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado. Sendo assim, podemos definir a adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atracção das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atractivas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação.

Por outro lado, na adsorção química (quimissorção) existe transferência de electrões, equivalente à formação de uma ligação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reacção. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (Barros, M. A.; Schwanke, R. O., 2003; In Kirk-Othmer; Ruthven, D. M., 1984).

As diferenças gerais entre os dois sistemas de adsorção apresentam-se na Tabela A1.

Tabela A1 – Parâmetros da adsorção física e adsorção química. (In Kirk-Othmer)

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1.5 ou 2 vezes o calor latente de vaporização.	Alto, maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização.
Especificidade	Não específico.	Altamente específico.
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Somente monocamada; Pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas.
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas.	Possível numa gama extensa de temperaturas.
Forças de adsorção	Sem transferência de electrões, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato.	Com transferência de electrões e formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície.
Reversibilidade	Rápida, não activada, reversível.	Activada, pode ser lenta e irreversível.

A catálise heterogénea geralmente envolve a adsorção química dos reagentes, mas a maior parte das aplicações da adsorção em processos de separação e purificação dependem da adsorção física. A adsorção química é por vezes utilizada em remoção de impurezas vestigiais, devido à elevada selectividade que pode atingir. No entanto, a baixa capacidade imposta pelo limite da monocamada e a dificuldade de regeneração do adsorvente gasto limitam a escolha deste processo. As elevadas capacidades que podem ser atingidas através da adsorção física resultam da formação de uma multicamada. Esta característica é importante na escolha do processo de separação, visto que o custo do processo está directamente relacionado com a capacidade do adsorvente.

Adsorção de Permuta Iónica

Na adsorção de permuta iónica a fase estacionária é altamente carregada, sendo que solutos com cargas de sinais contrários a esta são selectivamente adsorvidos. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos por outros iões, com o mesmo tipo de

carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária. O mecanismo de acção de um permutador de iónico está resumido na Figura A1.

Nesta figura pode-se observar que o permutador catiónico está em equilíbrio com o eluente inicial contendo iões X^+ .

- B^+ e C^{2+} são materiais a serem separados. Quando uma determinada quantidade de tais amostras é colocada em contacto com o permutador ocorre a adsorção, libertando uma quantidade equivalente dos iões X^+ .
- Após a adsorção é aplicado um eluente, que contém iões Z^+ com uma afinidade um pouco maior pelos grupos permutadores da matriz. Estes iões vão provocar a libertação da substância B^+ , ligada mais fracamente à matriz que a substância C^{2+} .
- Passando a seguir o segundo eluente, contendo iões W^+ com maior afinidade ainda pela matriz que o material C^{2+} .
- O efeito dos iões de maior afinidade relativa a X^+ , isto é, Z^+ e W^+ , pode também ser conseguido por concentrações crescentes de X^+ , alterando o equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária. Para a coluna ser novamente utilizada ela deve ser regenerada, ou seja, equilibrada com o eluente inicial.

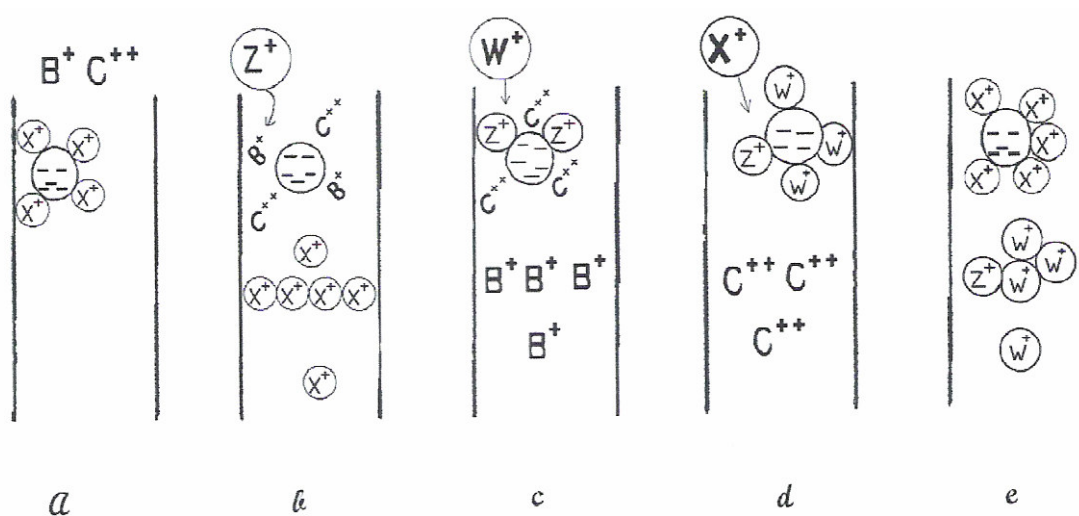


Figura A1 – Esquema do mecanismo de permuta iónica. (Almeida, R., 2003)

Adsorção Específica

A adsorção específica pode ser por bioafinidade ou por exclusão. A adsorção por bioafinidade, Figura A2, baseia-se principalmente nas propriedades biológicas ou funcionais das espécies que interagem: a substância a ser separada e o adsorvente. O princípio deste processo é

o isolamento selectivo de macromoléculas biológicas, através das propriedades dessas substâncias de se unirem de forma reversível a ligantes específicos. A adsorção por exclusão promove uma distribuição selectiva e dinâmica das moléculas de soluto entre as duas fases líquidas separadas, dependentes de uma estrutura estacionária contendo poros de tamanhos controlados. Este tipo de adsorção também é conhecido como filtração em gel, permeação em gel, ou cromatografia por exclusão molecular de difusão restrita.

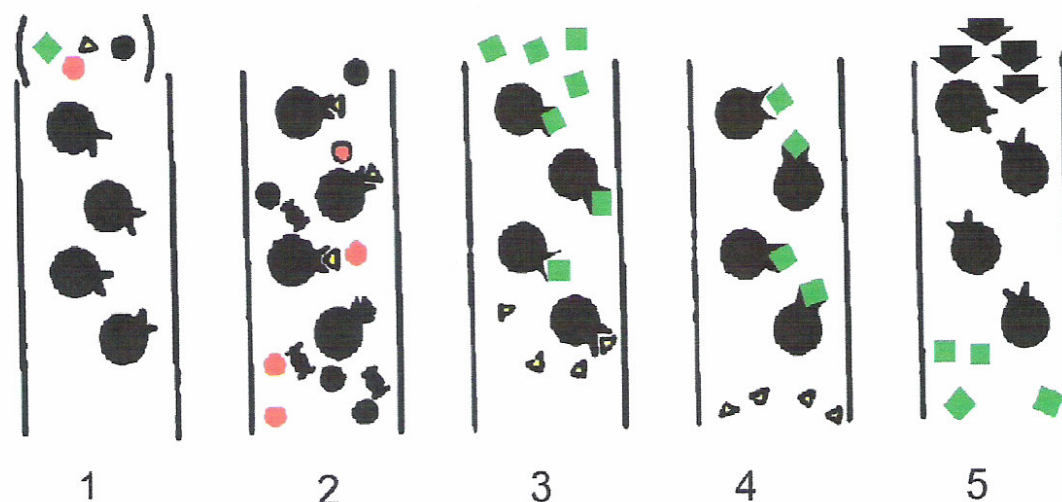


Figura A2 – Esquema do princípio de adsorção por bioafinidade. (Almeida, R., 2003)

Forças de Adsorção

Uma partícula na superfície de um sólido poroso encontra-se em desequilíbrio quando existe uma resultante de forças a actuar sobre a mesma. Esta resultante é a responsável pela interacção entre as moléculas do adsorvato e a superfície do material adsorvente, promovendo, desta forma, o fenómeno de adsorção. As forças de adsorção envolvidas dependem directamente da natureza tanto do material (adsorvente) como do adsorvato e podem ser classificadas em três tipos:

- ✓ Forças van der Waals (dispersão e repulsão);
- ✓ Forças electrostáticas (polarização e as interacções dipolo e dipolo-dipolo);
- ✓ Forças de interacção adsorvato-adsorvato.

A contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto que as contribuições electrostáticas e de interacção entre as moléculas do adsorvato dependem do sistema adsorvente/adsorvato.

As forças de dispersão, também chamadas de forças de London pertencem ao grupo das forças de van der Waals e são geralmente muito fracas. Estas forças, baseadas na teoria da

mecânica quântica, foram desenvolvidas em 1930 por Fritz London. Resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade electrónica das moléculas vizinhas. Também pertencentes ao grupo das forças de van der Waals, as forças repulsivas reflectem o tamanho finito das moléculas do adsorvato. A interpenetração das nuvens electrónicas é efectivamente proibida pela energia de interacção repulsiva.

As forças electrostáticas actuam somente na presença de adsorventes que possuam estrutura iónica, tais como os zeólitos. As interacções electrostáticas, representadas pela polarização, geram contribuições adicionais à energia de adsorção, devido ao campo eléctrico que é promovido na superfície dos adsorventes iónicos. Estas interacções permitem a utilização de materiais sólidos específicos como adsorventes altamente selectivos a determinadas espécies químicas, combinando, para a separação de componentes em misturas complexas, o fenómeno de adsorção física com outros, como o de peneira molecular e a utilização de sítios iónicos.

As forças de interacção adsorvato-adsorvato são mínimas para sistemas de adsorção com baixas concentrações de adsorvato (Schwanke, R. O., 2003).

Energia de Adsorção

As forças de adsorção actuantes no sistema libertam uma certa quantidade de calor, que corresponde à diferença de entalpia entre a fase fluida e a fase adsorvida.

A relação entre a constante de equilíbrio K e a temperatura T , representada pela equação de van't Hoff, permite uma estimativa da energia de adsorção:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{A1})$$

Considerando ΔH independente da temperatura:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constante} \quad (\text{A2})$$

A equação anterior também pode ser expressa da seguinte forma:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (\text{A3})$$

Para o estudo de sistemas de adsorção a diferentes temperaturas, a Equação (A3) permite criar um gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, através do qual, se obtém a energia gerada pelo processo de adsorção.

Anexo B – Isotérmicas mais utilizadas para equilíbrio monocomponente

Tabela B1 – Modelos de adsorção monocomponente frequentemente utilizados. (Volesky, B.)

Isotérmica	Equação	Vantagens	Desvantagens
Langmuir	$q_e = \left(\frac{K_L b C_e}{1 + b C_e} \right)$	Parâmetros interpretáveis	Não estruturada, adsorção monocamada
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	Expressão simples	Não estruturada
Combinação (Langmuir-Freundlich)	$q = \frac{b q_m C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$	Combinação das anteriores	Desnecessariamente complicada
Radke e Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{a C_e} + \frac{1}{b C_e^\beta}$	Expressão simples	Empírica, usa 3 parâmetros
Reddlich-Peterson	$q = \frac{a C_e}{1 + b C_e^n}$	Aproxima Freundlich a concentrações mais elevadas	Não tem vantagens especiais
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$q = \frac{B C q_0}{(C_s - C) [1 + (B - 1) C / C_s]}$	Adsorção multicamada; ponto de inflexão	Não é equivalente em “capacidade total”
Dubinin-Radushkevich	$\frac{W}{W_0} = \exp \left[-k \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right]$	Independente da temperatura	Não tem comportamento limitado no regime da Lei de Henry

Anexo C – Isotérmicas mais utilizadas para equilíbrio multicomponente

Tabela C1 – Modelos de adsorção monocomponente frequentemente utilizados. (Volesky, B.)

Isotérmica	Equação	Vantagens	Desvantagens
Langmuir (multicomponente)	$q_i = q_{mi} \frac{b_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}$	As constantes têm significado físico.	Não traduz bem o mecanismo.
Combinação Langmuir-Freundlich	$\left(\frac{q}{q_m} \right)_i = \frac{(a_1 C_1)^{v_i}}{1 + (a_1 C_1)^{v_i} + (a_2 C_2)^{v_j}}$	Flexível – Melhor concordância possível com os resultados experimentais.	São usados parâmetros adicionais.
SCM (<i>Surface Complexation Model</i>) – Modelo de complexação superficial	$q \sim f(C_e)$ Pode seguir p.ex. Langmuir	Modelos mais “estruturados” – pode ser usada a constante de equilíbrio intrínseco.	As constantes de equilíbrio têm de ser estabelecidas para os diferentes tipos de ligação.

Anexo D – Adsorventes mais utilizados

Carvão Activado

As propriedades físicas do carvão activado dependem da sua utilização ser na forma de carvão activado em pó ou na forma granular. Para o carvão activado em pó as propriedades mais importantes são filtrabilidade e densidade, enquanto na forma granular são a dureza e o tamanho das partículas. Logo, as propriedades do carvão activado vão influenciar a taxa e a capacidade de adsorção sendo necessário tê-las em conta na escolha do carvão e na concretização do projecto dos equipamentos.

A distribuição de tamanhos de poros e as actividades químicas superficiais dos diversos tipos de carvão são bastantes dependentes de sua origem (coque de petróleo, carvão vegetal, carvão betuminoso, lignite, entre outros). O carvão activado pode apresentar carácter ácido ou básico, relacionado com a oxidação na sua superfície. Este carácter é dependente das condições de manufactura do carvão e da temperatura na qual se processa a oxidação. Um carvão ácido apresenta comportamento ácido, ou seja, adsorve quantidades apreciáveis de bases, tendo pouca afinidade por ácidos, enquanto que o carvão básico apresenta comportamento oposto ao carvão ácido.

A utilização de carvão activado como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em águas é muito eficiente, devido, principalmente, às excelentes propriedades do carvão activado, nomeadamente: a elevada área superficial, a elevada capacidade de adsorção, a natureza química da sua superfície e a sua estrutura porosa. O elevado número de poros fornece uma extensa área superficial, em relação ao tamanho da partícula de carvão e à sua superfície exterior visível. (Figura D1)

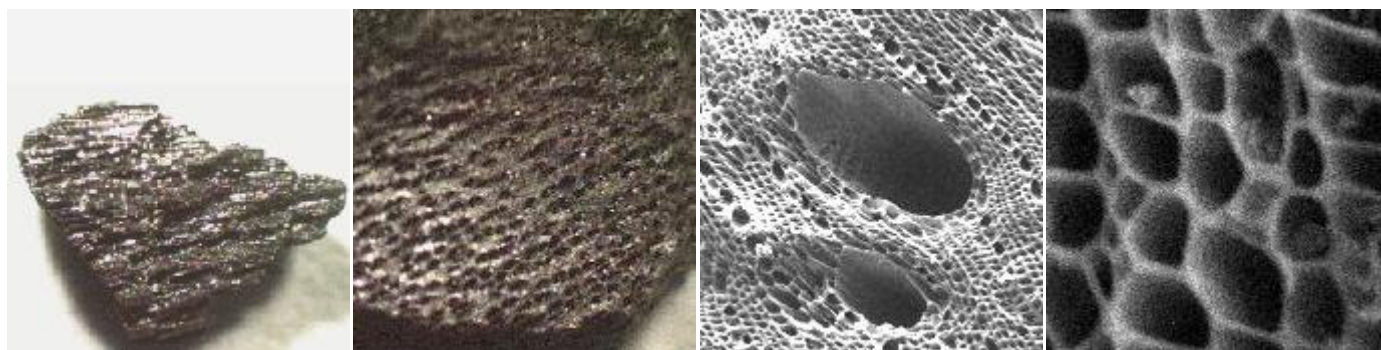


Figura D1 – Aspecto da superfície e dos poros do carvão activado. (In Water Treatment Primer)

No tratamento de águas, o tipo de carvão activado mais utilizado é o granulado. Existem, no entanto, alguns factores que influenciam a adsorção do carvão em matrizes aquosas:

- ✓ o tipo de componente a ser removido (os compostos com elevado peso molecular e baixa solubilidade são melhor adsorvidos);
- ✓ a concentração do componente a ser removido (quanto maior a concentração do componente, maior o consumo do carvão);
- ✓ a presença de outros compostos orgânicos que compitam pelos “sítios” de adsorção disponíveis;
- ✓ a pH da corrente de água residual (por exemplo, os compostos ácidos são melhor removidos a pH baixo).

Na literatura existem vários estudos relativos à utilização de carvão activado na remoção de antibióticos de águas residuais, tanto na forma granular (Choi, Keun-Joo *et al.*, 2007; Kim, Sang D. *et al.*, 2007), como em pó (Zhang, J. *et al.*, 2006; Aksu, Z. *et al.*, 2005).

Choi *et al.* (2007) avaliaram o tratamento de sete antibióticos, da classe das tetraciclinas, em água bruta (sintética e de rio) usando coagulação e filtração em carbono activado granulado (GAC – *Granulated Activated Carbon*). Tanto a coagulação como a filtração com GAC foram eficazes na remoção dos antibióticos, no entanto, a eficiência de remoção depende do tipo de antibiótico.

O coagulante adicionado foi o cloreto de poli-alumínio (PACl – *poly-aluminum chloride*), que permitiu remover 43 – 94% dos antibióticos estudados nas condições óptimas da água sintética. As eficiências de remoção na água de rio foram menores (44 – 67%) devido à interferência orgânica.

De uma forma geral, os autores verificaram que a filtração com GAC foi mais eficiente na remoção dos antibióticos do que a coagulação. Este processo de tratamento permitiu remover cerca de 68% dos antibióticos.

Como se verificou que existiram antibióticos que era melhor removidos por um processo do que pelo outro, Choi *et al.* (2007) sugerem a conjugação da coagulação com a adsorção com GAC como forma de melhorar a remoção dos antibióticos.

Zeólitos

Os zeólitos são sólidos microporosos cristalinos com estruturas bem definidas. Geralmente contêm silício, alumínio e oxigénio na sua estrutura e catiões, água e/ou outras moléculas no interior dos poros. Muitos zeólitos ocorrem naturalmente como minerais, outros são sintéticos, feitos para usos específicos, ou produzidos por investigadores científicos que tentam saber mais acerca da sua química.

Devido às propriedades únicas dos seus poros, os zeólitos são usados em diversas aplicações. No mundo ocidental, os seus principais usos são na petroquímica, troca iónica (purificação de água), e na separação e remoção de gases e solventes. Podem ser também aplicados na agricultura e construção.

Uma característica própria dos zeólitos é possuírem, na sua estrutura, até quatro redes de ligações de átomos. Uma forma de imaginar isto é em termos de um tetraedro, com um átomo de silício no meio e átomos de oxigénio nos cantos. Estes tetraedros podem-se ligar pelas suas extremidades, formando uma ampla variedade de estruturas. A estrutura pode conter complexos ligados, cavidades ou canais, que têm do tamanho adequado para permitir a entrada de pequenas moléculas – isto é, a dimensão limite dos poros é aproximadamente entre 3 e 10 Å de diâmetro. No conjunto, são conhecidas mais de 130 estruturas diferentes. Para além de possuírem um átomo de silício ou alumínio como o átomo tetraédrico, existem outras composições que foram sintetizadas, incluindo a categoria crescente de aluminofosfatos microporosos.

As propriedades selectivas de forma dos zeólitos são também a base do seu uso na adsorção molecular. A capacidade de adsorver preferencialmente certas moléculas, excluindo outras, permitiu desenvolver uma vasta gama de aplicações de peneiros moleculares (In British Zeolite Association). Na Figura D2 apresentam-se algumas estruturas de zeólitos:

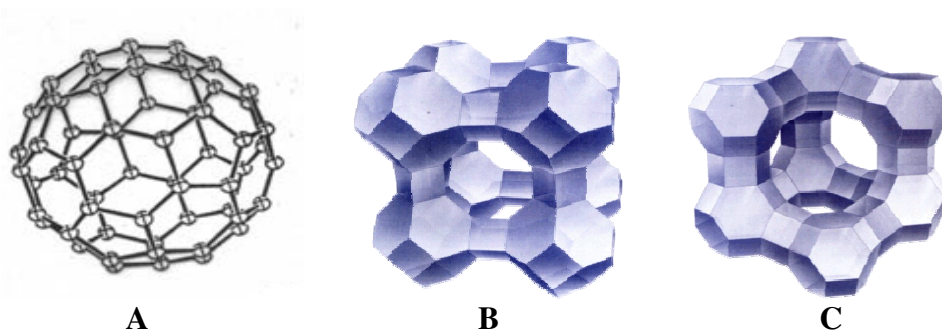


Figura D2 – Estrutura de alguns zeólitos utilizados: (A) C60 Buckyballs; (B) Zeólito tipo A; (C) Zeólito tipo X. (In Gracedivision)

Sílica Gel

A sílica gel é uma forma porosa e amorfa da sílica (SiO_2). Devido à sua estrutura interna única, a sílica gel é radicalmente diferente de outros materiais baseados em SiO_2 . Este adsorvente é composto por uma vasta rede de poros microscópicos interligados. Ao contrário dos zeólitos, a sílica gel tem poros mais largos com uma vasta variedade de diâmetros (tipicamente entre 5 e 3000 Å) e não permitem a separação de moléculas dependendo apenas do seu tamanho.

A sílica gel mantém a sua estrutura quando activada. A activação liberta a grande área superficial interna e o volume de poro, permitindo a adsorção física e a condensação capilar.

A sílica gel é extremamente pura, segundo os parâmetros industriais, devido à inexistência de concentrações relevantes de compostos metálicos como alumínio, ferro ou metais pesados. Assim, a sílica gel é muito menos activa como catalizador do que outros adsorventes como os zeólitos ou as aluminas.

Tal como os zeólitos, a sílica gel funciona na base da adsorção física. A adsorção ocorre devido a interacções de van der Waals e condensação capilar a humidades elevadas. Certos tipos de sílica podem adsorver até 1.2 vezes o seu próprio peso em água. A sílica gel é mais fácil de regenerar devido às forças de adsorção mais fracas. Na Figura seguinte apresenta-se uma imagem de uma amostra de sílica gel (In Gracedivision).



Figura D3 – Imagem de uma amostra de sílica gel. (In Wikimedia Commons)

Materiais Alternativos

A remoção de contaminantes por partículas minerais, microorganismos, tecidos vegetais, materiais industriais e resíduos, surge como prática de potencial no tratamento de efluentes líquidos e/ou reciclagem de águas. Sorventes alternativos ao carvão activado, às argilas, às aluminas activadas e às resinas de troca iónica, apresentam custo acessível e boa eficiência no tratamento de águas contaminadas. Um sorvente pode ser considerado de baixo custo quando requer pouco processamento, é abundante na natureza, ou consiste em um subproduto industrial.

Nos últimos anos, o interesse na investigação da produção de sorventes alternativos, que substituam o dispendioso carvão activado, tem-se intensificado. A atenção tem recaído em vários suportes naturais sólidos, que são capazes de remover poluentes de águas contaminadas a baixo custo. O custo é, actualmente, um parâmetro importante na comparação de materiais adsorventes. De acordo com Bailey *et al.* (1999), um sorvente pode ser considerado de baixo custo se requerer pouco processamento, se for abundante na natureza ou se for um produto secundário ou excedentário de outra indústria. Certos materiais excedentários de operações industriais e da agricultura, materiais naturais e biosorventes representam potenciais sorventes alternativos económicos (Bailey, S. E. *et al.*, 1999).

Carvões Produzidos a Partir de Produtos Excedentários

Os carvões activados disponíveis comercialmente são normalmente derivados de materiais naturais tais como madeira, casca de coco, lenhite ou carvão, mas praticamente qualquer material carbonado pode ser usado como precursor para a preparação de carvão adsorvente.

Vários produtos excedentários agrícolas e florestais podem também ser usados como fontes, pouco dispendiosas e renováveis, de carvão activado. Estes materiais têm pouco ou nenhum valor económico e apresentam, geralmente, um problema de eliminação. Existe, portanto, uma necessidade de valorizar estes produtos excedentários de baixo custo. Logo, a sua conversão em carvão activado adiciona valor económico, ajuda a reduzir os custos de eliminação e mais importante, proporciona uma alternativa potencialmente gratuita aos carvões activados existentes.

Existe uma variedade de carvões preparados a partir de materiais excedentários agrícolas e florestais, tais como: palha (Kannan, N. *et al.*, 2001), cana-de-açúcar (Ikhuoria, E. U. *et al.*, 2007), casca de arroz (Ahmedna, M. *et al.*, 2000 – Guo, Y. *et al.*, 2003), casca avelã (Ahmedna,

M. *et al.*, 2000; Aygün, A. *et al.*, 2003; Kazemipour, M. *et al.*, 2007), casca de amêndoa (Aygün, A. *et al.*, 2003 – Hasar, H., 2003), casca de noz (Ahmedna, M. *et al.*, 2000; Aygün, A. *et al.*, 2003), casca de pistachio (Kazemipour, M. *et al.*, 2007), caroços de alperce (Aygün, A. *et al.*, 2003; Kazemipour, M. *et al.*, 2007), resíduos florestais, lã, turfa, cascas de coco, bambu (Tseng, Ru-Ling *et al.*, 2003). Existem também vários registos da produção de carvão activado a partir de produtos excedentários industriais e resíduos das cidades, tais como: pneus usados (Nakagawa, K. *et al.*, 2004), lamas de esgotos domésticos (Rozada, F. *et al.*, 2003 – Calvo, L. F. *et al.*, 2003), resíduos de jornais (Okada, K. *et al.*, 2003).

Cinzas

A utilização de cinzas volantes tem sido estudada para a remoção de poluentes de matrizes aquosas (Akhtar, M. *et al.*, 2007; Estevinho, B. N. *et al.*, 2007).

Estevinho *et al.* (2007) estudaram a remoção de 2, 4-diclorofenol e pentaclorofenol de águas por sorção, utilizando cinzas volantes. Neste caso, o material utilizado era um subproduto da queima de carvão em centrais termoeléctricas. Os investigadores pretenderam otimizar os parâmetros de operação de uma coluna de leito-fixado, contendo partículas de cinzas volantes, por onde se faz passar soluções aquosas de 2, 4-diclorofenol e pentaclorofenol, com concentrações de 1 e 100 µg/mL. Os clorofenóis foram analisados por cromatografia gasosa com um detector de captura electrónica, após micro-extracção em fase sólida. Foram obtidas remoções acima de 99% para concentrações iniciais de clorofenóis de 10 µg/mL. Estevinho *et al.* (2007) concluíram que as cinzas volantes podem ser uma excelente alternativa ao carvão activado ou outros adsorventes sintéticos. O material estudado demonstrou ser um adsorvente natural, económico e eficiente na remoção de 2, 4- diclorofenol e pentaclorofenol.

Hasar (2003) estudou a remoção de níquel (II) de uma solução aquosa, através da adsorção em carvão activado. O material adsorvente foi preparado a partir de cascas de amêndoa através da activação com e sem ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. A capacidade do carvão activado de remover iões níquel (II), de soluções aquosas por adsorção, foi investigada sob várias condições de pH, temperatura de carbonização da casca, concentração inicial dos iões metálicos, tempo de contacto, e concentração inicial do adsorvente. As condições óptimas ocorreram a pH 5.0, temperatura de carbonização de 700 °C, 50 min de tempo de contacto e concentração de adsorvente de 5 g/L. Os resultados indicam que a remoção efectiva de iões Ni(II) foi obtida pela activação do carvão, preparado a partir da casca de amêndoa a 700 °C, através da adição de ácido

sulfúrico. A eficiência de remoção de níquel(II) obtida foi de 97.8% a uma concentração inicial de 25 mg/L e com uma concentração inicial de adsorvente de 5 g/L. Desta forma, os autores puderam concluir que o carvão activado, preparado a partir de cascas de amêndoa, pode ser usado como adsorvente na remoção de iões níquel(II) de soluções aquosas. As cascas de amêndoa são um resíduo agrícola que pode, assim, ser utilizado como adsorvente económico no tratamento de águas residuais.

Outros Adsorventes

Brás *et al.* (1999) estudaram a remoção de pesticidas organoclorados através da adsorção em casca de pinheiro. Os autores verificaram que o adsorvente estudado apresentava uma resposta semelhante ao carvão activado. Desta forma, os investigadores concluíram que materiais com características semelhantes às da casca de pinheiro podem ser uma alternativa a adsorventes mais comuns.

Akhtar *et al.* (2007) estudaram a remoção de um pesticida, presente em soluções aquosas, com adsorventes de baixo custo. Foi analisado o potencial sortivo de materiais residuais agrícolas seleccionados: farelo de arroz, cinzas volantes de bagaço de cana-de-açúcar, vagens de *Moringa oleifera* e cascas de arroz. Foi efectuada a optimização dos parâmetros do processo, estudou-se a dose de adsorvente, o tempo de agitação, o pH, a concentração inicial de adsorvato e a temperatura. Akhtar *et al.* (2007) concluíram que os resíduos agrícolas, de baixo custo, estudados podem efectivamente ser usados na remoção do pesticida estudado, numa gama de 70 – 90% em 90 min de tempo de agitação, usando 0.1 g de cada sorvente por 25 mL de solução de pesticida (3.8×10^{-4} M). A ordem das eficiências de remoção foi: farelo de arroz > cinzas volantes de bagaço de cana-de-açúcar ~ vagens de *Moringa oleifera* > cascas de arroz (Figura D4).

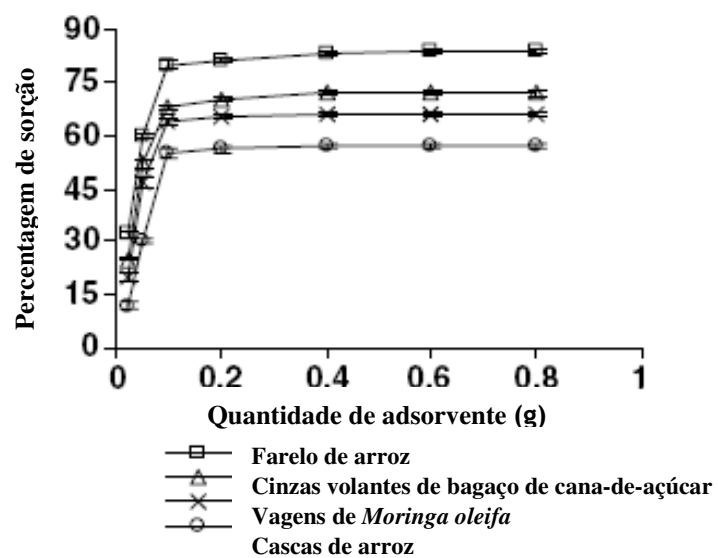


Figura D4 – Remoção de pesticida com vários adsorventes. (Akhtar *et al.*, 2007)

Anexo E – Preparação das soluções – mãe de Fenol

Para a preparação das soluções padrão de fenol foi necessário partir-se de soluções – mãe deste composto orgânico.

1. Preparação de uma solução – mãe de fenol (M_1) com concentração 1000 mg/L.

Pesou-se (250.0 ± 0.1) mg de fenol numa balança *Sartorius Analytic A200S*. De seguida dissolveu-se aquela quantidade em água num balão de (250.00 ± 0.15) mL.

$$[Fenol]_{M_1} = \frac{250.0 \text{ mg}}{250.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1000 \text{ mg/L} \quad (E1)$$

2. Preparação de uma solução – mãe de fenol com concentração 10 mg/L.

A partir da solução – mãe de fenol M_1 fez-se uma diluição 1:100. Colocaram-se (5.000 ± 0.015) mL desta solução num balão de (500.00 ± 0.25) mL e fez-se o volume com água.

$$[Fenol]_{M_2} = \frac{1000 \times 5.000 \times 10^{-3} \text{ mg}}{500.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 10.00 \text{ mg/L} \quad (E2)$$

O erro associado à preparação das mães foi calculado do seguinte modo:

$$sC = C \times \sqrt{\sum_i \left[\left(\frac{sX_i}{X_i} \right)^2 \right]} \quad (E3)$$

De seguida apresentam-se os resultados obtidos para cada uma das soluções – mãe preparadas.

Tabela E1 – Erros associados à preparação das soluções – mãe.

Solução – mãe	Concentração $\pm$ Erro associado (mg/L)
M_1	1000 ± 1
M_2	10.00 ± 0.03

Anexo F – Preparação das soluções – padrão de Fenol

1. Recta de calibração

Para a preparação do padrão 1 retirou-se (2.50 ± 0.03) mL de solução – mãe de M_2 e para um balão de (100.0 ± 0.1) mL. Perfez-se o volume com água. Procedeu-se de forma idêntica para os restantes padrões (Tabela F1).

Tabela F1 – Preparação dos padrões de fenol a utilizar na recta de calibração.

Padrão	Volume a pipetar de M_2 (mL)	Quantidade preparada (mL)	Concentração (mg/L)
1	2.50 ± 0.03	100.0 ± 0.1	0.250 ± 0.003
2	5.000 ± 0.015	100.0 ± 0.1	0.500 ± 0.002
3	10.00 ± 0.02	100.0 ± 0.1	1.000 ± 0.002
4	25.00 ± 0.03	100.0 ± 0.1	2.500 ± 0.004
5	40.00 ± 0.05	100.0 ± 0.1	4.000 ± 0.006
6	50.00 ± 0.05	100.0 ± 0.1	5.000 ± 0.007

2. Ensaio de Adsorção

O padrão a ser utilizado em ensaios de adsorção foi preparado de modo semelhante ao descrito no ponto anterior. A tabela seguinte apresenta o volume necessário de solução – mãe a ser utilizado na sua preparação.

Tabela F2 – Preparação do padrão de Fenol a utilizar nos ensaios de adsorção.

Padrão	Volume a pipetar de M_1 (mL)	Quantidade preparada (mL)	Concentração (ppm)
AI	5.000 ± 0.015	500.00 ± 0.25	10.00 ± 0.03

Anexo G – Determinação da Recta de Calibração do Fenol

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos na análise dos padrões preparados para a realização da recta de calibração.

Tabela G1 – Resultados obtidos na análise dos padrões preparados para a obtenção da recta de calibração.

Padrão	Concentração (mg/L)	Absorvância (*)
1	0.250	0.044
2	0.500	0.089
3	1.000	0.187
4	2.500	0.447
5	4.000	0.723
6	5.000	0.900

Com os resultados indicados na tabela anterior foi possível construir-se a recta de calibração e determinar os parâmetros necessários ao estudo da linearidade.

Tabela G2 – Parâmetros necessários ao estudo da linearidade da resposta do espectrofotómetro.

Padrão	x_i	y_i	$y_i - \bar{y}$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$y_{cal.}$	$y_i - y_{cal.}$	$(y_i - y_{cal.})^2$
1	0.250	0.044	-0.354	-1.958	3.835	0.046	-0.002	0.000003
2	0.500	0.089	-0.309	-1.708	2.918	0.091	-0.002	0.000003
3	1.000	0.187	-0.211	-1.208	1.460	0.181	0.006	0.000038
4	2.500	0.447	0.049	0.292	0.085	0.451	-0.004	0.000015
5	4.000	0.723	0.325	1.792	3.210	0.721	0.002	0.000005
6	5.000	0.900	0.502	2.792	7.793	0.901	-0.001	0.000001
Média	2.208	0.398	-	-	-	-	-	-
Soma	13.250	2.390	0.000	0.000	19.302	2.390	0.000	0.00065

A recta de calibração é dada pela seguinte expressão:

$$Absorv\tilde{a}ncia = (a \pm ts_a)C + (b \pm ts_b) \quad (G1)$$

Em que,

a	declive da recta de calibração
b	ordenada na origem
s_a	desvio-padrão do declive
s_b	desvio-padrão da ordenada na origem
t	t de <i>Student</i>
C	concentração

O declive e a ordenada na origem são determinados com base nas seguintes expressões:

$$a = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (G2)$$

$$b = \frac{\sum_i y_i}{n} - a \frac{\sum_i x_i}{n} \quad (G3)$$

Em que,

x_i	concentração da solução - padrão
y_i	absorvância
$\bar{y}$	média do valor das absorvâncias
n	número de pontos experimentais

Depois de se ter determinado o declive e a ordenada na origem é necessário calcular os desvios – padrão. Ou seja,

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}} \quad (G4)$$

$$s_a = \sqrt{\frac{n s_{y/x}^2}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad (G5)$$

$$s_b = \sqrt{\frac{s_{y/x}^2 \sum_i x_i^2}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2}} \quad (\text{G6})$$

Em que, $s_{y/x}$ – desvio – padrão residual

Finalmente determinou-se o intervalo de confiança do declive e ordenada na origem, com t de *Student* para $n-2$ graus de liberdade e um nível de confiança de 95%:

$$IC(a) = ts_a \quad (\text{G7})$$

$$IC(b) = ts_b \quad (\text{G8})$$

De seguida apresentam-se os resultados obtidos para a recta de calibração.

Tabela G3 – Resultados obtidos para a recta de calibração referente ao Fenol.

a	0.180
b	0.001
$s_{y/x}$	0.004
s_a	0.001
s_b	0.003
t	2.776
$IC(a)$	0.003
$IC(b)$	0.007

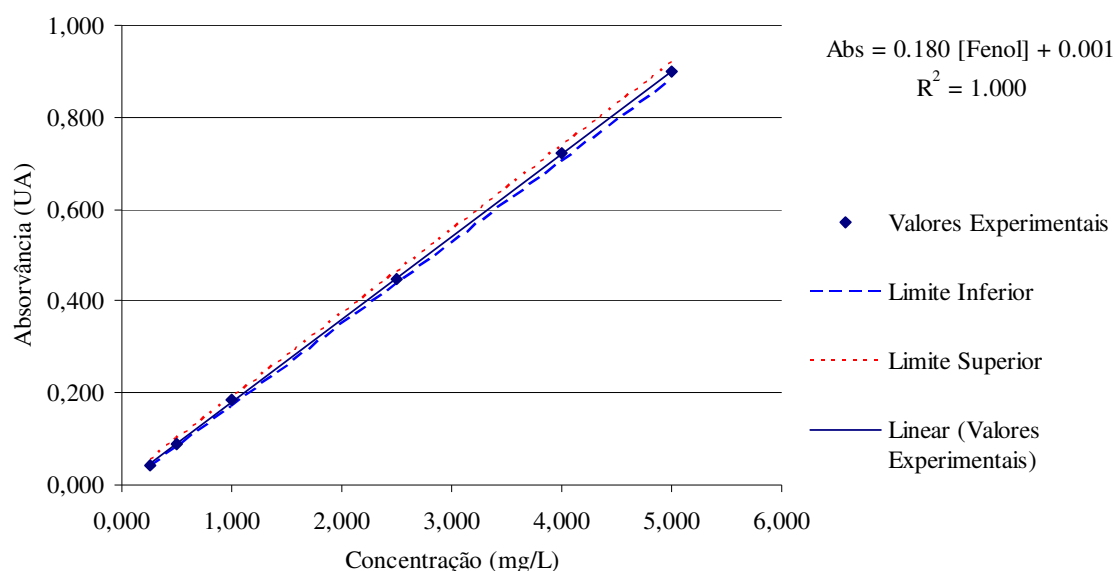
Deste modo,

$$\text{Área} = (0.180 \pm 0.003)[\text{Fenol}] + (0.001 \pm 0.007) \quad (\text{G9})$$

A partir dos resultados expressos acima foi possível obter as bandas de confiança para cada valor da recta de calibração (Tabela G4 e Figura G1).

Tabela G4 – Intervalos de confiança correspondentes ao declive e à ordenada na origem para um grau de confiança de 95%.

a	0.180
$IC(a)$	0.003
a mínimo	0.177
a máximo	0.183
b	0.001
$IC(b)$	0.007
b mínimo	-0.006
b máximo	0.008

**Figura G1** – Recta de calibração referente ao fenol e correspondente banda de confiança.

Normalmente admite-se que um método analítico é adequado para ser utilizado em análise se:

- ✓ Desvio-padrão do declive (s_a/a) < 0.05;
- ✓ A ordenada na origem contiver a origem ($b - s_b < 0 < b + s_b$);
- ✓ O coeficiente de correlação (R) for superior a 0.995

Assim, determinou-se para cada uma das rectas de calibração os parâmetros acima referidos.

$$R = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{G10})$$

Esses valores estão compilados na tabela seguinte.

Tabela G5 – Parâmetros referentes à qualidade do método analítico.

s_a/a	$b - s_b$	$b + s_b$	R
0.005	-0.002	0.003	1.000

Para cada uma das rectas de calibração ainda se determinou o limite de detecção e o limite de quantificação.

$$y_{LD} = b + 3s_b \quad (\text{G11})$$

$$x_{LD} = \frac{3s_b}{a} \quad (\text{G12})$$

$$y_{LQ} = b + 10s_b \quad (\text{G13})$$

$$x_{LQ} = \frac{10s_b}{a} \quad (\text{G14})$$

Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela G6 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a recta de calibração.

y_{LD} (UA)	x_{LD} (mg/L)	y_{LQ} (UA)	x_{LQ} (mg/L)
0.009	0.044	0.027	0.145

Anexo H – Cinética do processo de adsorção

Nas tabelas seguintes apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados para o estudo da cinética do processo de adsorção em *batch*.

Tabela H1 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção com $C_{i\text{ fenol}} = 10\text{ mg/L}$; pH normal; quantidade de cinza em solução = 0.5 g/L.

t (min)	Abs (*)	Conc (mg/L)	% remoção	q (mg/g)	q _e (mg/g)	log(q _e -q)	t/q	t ^{0.5}
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5	0.251	6.9487	31%	6.1026	-----	-0.2707	0.8193	2.2361
10	0.222	6.1431	39%	7.7138	-----	-0.3832	1.2964	3.1623
15	0.178	4.9208	51%	10.1585	-----	-0.6421	1.4766	3.8730
20	0.206	5.6986	43%	8.6028	-----	-0.4606	2.3248	4.4721
40	0.183	5.0597	49%	9.8807	-----	-0.6036	4.0483	6.3246
60	0.140	3.8651	61%	12.2697	-----	-1.1703	4.8901	7.7460
90	0.124	3.4206	66%	13.1587	13.1587	-----	6.8396	9.4868

Tabela H2 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção com $C_{i\text{ fenol}} = 10\text{ mg/L}$; pH normal; quantidade de cinza em solução = 2 g/L.

t (min)	Abs (*)	Conc (mg/L)	% remoção	q (mg/g)	q _e (mg/g)	log(q _e -q)	t/q	t ^{0.5}
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5	0.116	3.1984	68%	3.4008	-----	-0.5227	1.4702	2.2361
10	0.066	1.8094	82%	4.0953	-----	-0.8035	2.4418	3.1623
15	0.054	1.4760	85%	4.2620	-----	-0.9104	3.5195	3.8730
20	0.044	1.1982	88%	4.4009	-----	-1.0254	4.5445	4.4721
40	0.026	0.6982	93%	4.6509	-----	-1.3678	8.6005	6.3246
60	0.022	0.5871	94%	4.7065	-----	-1.5025	12.7484	7.7460
90	0.011	0.2815	97%	4.8593	4.8593	-----	18.5214	9.4868

Tabela H3 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção com $C_{i\text{ fenol}} = 10\text{ mg/L}$; pH normal; quantidade de cinza em solução = 5 g/L.

t (min)	Abs (*)	Conc (mg/L)	% remoção	q (mg/g)	q _e (mg/g)	log(q _e -q)	t/q	t ^{0.5}
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5	0.046	1.2538	87%	1.7492	-----	-0.9202	2.8584	2.2361
10	0.027	0.7260	93%	1.8548	-----	-1.1735	5.3914	3.1623
15	0.015	0.3926	96%	1.9215	-----	-1.4745	7.8065	3.8730
20	0.007	0.1704	98%	1.9659	-----	-1.9516	10.1733	4.4721
40	0.002	0.0315	100%	1.9937	-----	-----	20.0631	6.3246
60	0.002	0.0315	100%	1.9937	-----	-----	30.0947	7.7460
90	0.003	0.0593	99%	1.9881	1.9881	-----	45.2682	9.4869

Anexo I – Isotérmicas de adsorção

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de adsorção.

Tabela I1 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção com $C_{i\text{ fenol}} = 10\text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3.38$ (ajustado com solução tampão de fosfato); $t_{\text{contacto}} = 2\text{ h}$.

m casca (g)	Abs (*)	C_e (mg/L)	% remoção	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
0.01	0.286	7.9210	21%	20.7898	0.3810	2.0695	3.0345
0.05	0.113	3.1151	69%	13.7699	0.2262	1.1363	2.6225
0.10	0.048	1.3094	87%	8.6906	0.1507	0.2695	2.1622
0.20	0.011	0.2815	97%	4.8593	0.0579	-1.2676	1.5809
0.30	0.010	0.2537	97%	3.2488	0.0781	-1.3715	1.1783
0.40	0.007	0.1704	98%	2.4574	0.0693	-1.7698	0.8991
1.00	0.003	0.0593	99%	0.9941	0.0596	-2.8259	-0.0059
2.00	0.002	0.0315	100%	0.4984	0.0631	-3.4586	-0.6963

Anexo J – Efeito do pH na remoção do Fenol

Nas figuras seguintes está representada o efeito do pH na remoção de fenol da solução. As experiências foram efectuadas com concentração inicial de fenol de 10 mg/L e quantidade de adsorvente de 0.1 g em 100 mL de solução (10 g/L de cinza).

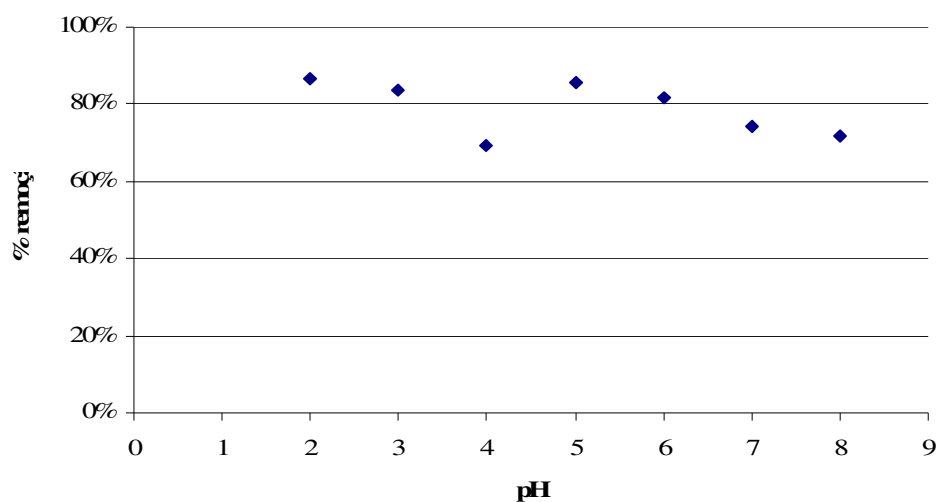


Figura J1 – Efeito do pH na remoção de fenol. $C_{i\text{ fenol}} = 10\text{ mg/L}$; $m_{\text{cinza}} = 0.1\text{ g}$ em 100 mL de solução (10 g/L de cinza); $t_{\text{contacto}} = 1\text{ h}$.

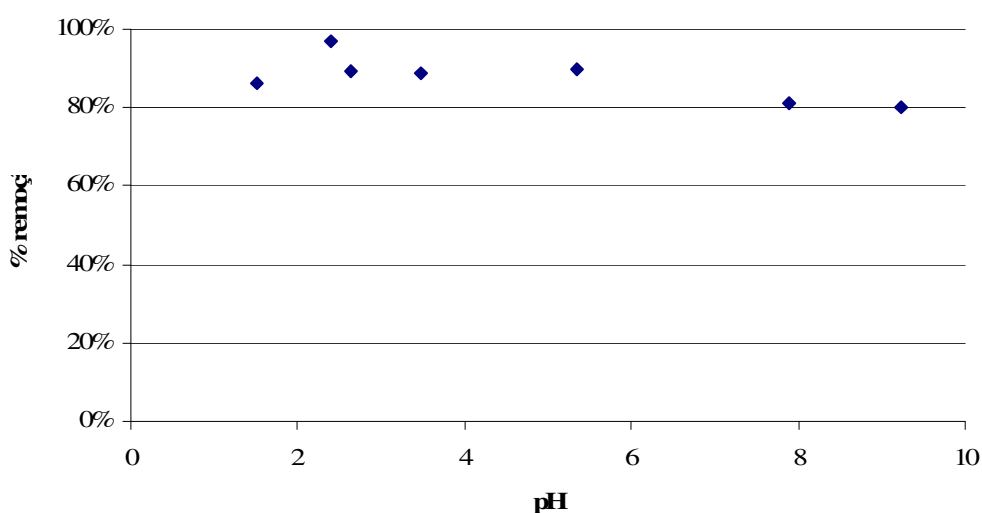


Figura J2 – Efeito do pH na remoção de fenol. $C_{i\text{ fenol}} = 10\text{ mg/L}$; $m_{\text{cinza}} = 0.1\text{ g}$ em 100 mL de solução (10 g/L de cinza); $t_{\text{contacto}} = 1.5\text{ h}$.

Anexo K – Adsorção Batch – Benzo(ghi)perileno

Nas figuras seguintes está representada a evolução da remoção de BghiP a longo do tempo. Nestes ensaios foi estudada a capacidade de remoção do BghiP pela cinza de casca de amêndoa para duas quantidades de adsorvente em solução (5 e 10 g/L de cinza), ao longo do tempo. Os ensaios foram efectuados com uma concentração inicial de benzo(ghi)perileno de 198 µg/L e 323 µg/L, ao pH normal da solução.

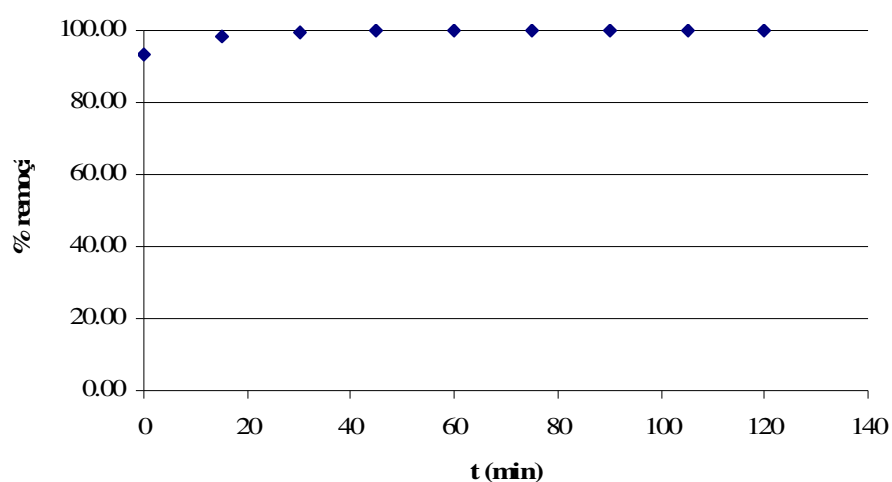


Figura K1 – Adsorção batch do benzo(ghi)perileno em cinza de casca de amêndoa. $C_{i \text{ BghiP}} = 198 \text{ µg/L}$; $m_{\text{cinza}} = 0.1 \text{ g}$ em 10 mL de solução (10 g/L de cinza).

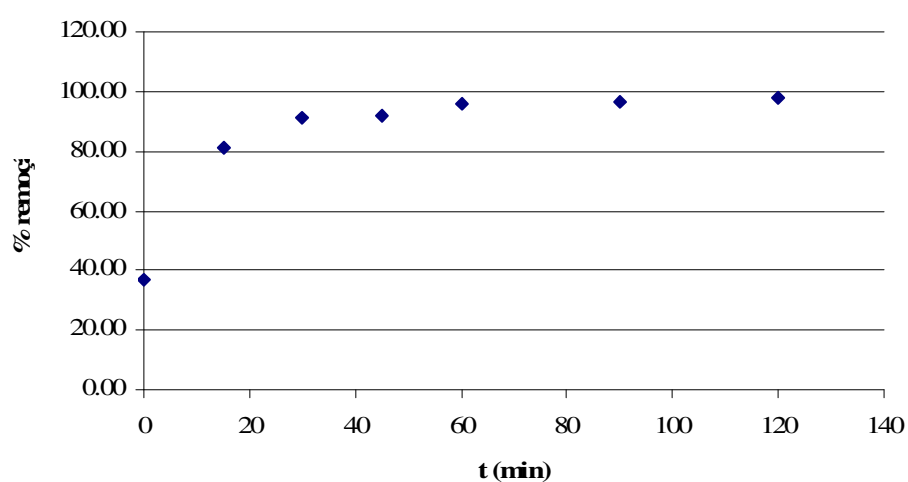


Figura K2 – Adsorção batch do benzo(ghi)perileno em cinza de casca de amêndoa. $C_{i \text{ BghiP}} = 323 \text{ µg/L}$; $m_{\text{cinza}} = 0.05 \text{ g}$ em 10 mL de solução (5 g/L de cinza).

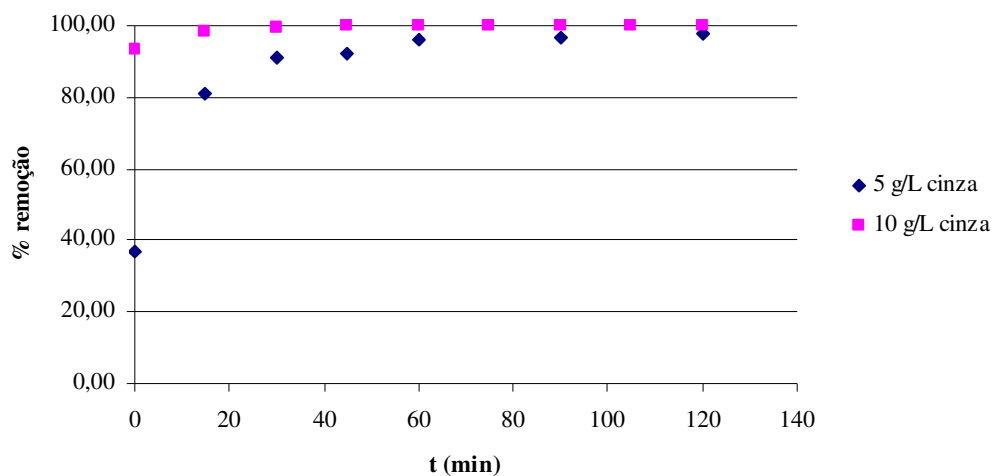


Figura K3 – Adsorção batch do benzo(ghi)perileno em cinza de casca de amêndoa.

Anexo L – Desenho Factorial

Desenhos Factoriais do tipo 2^k

Os desenhos factoriais são frequentemente utilizados na realização de experiências que envolvem diversos factores, e nas quais é necessário avaliar o efeito conjunto destes factores numa resposta (resultado da experiência). Certos tipos de desenhos factoriais assumem especial relevância porque são frequentemente empregues em trabalhos de investigação e porque constituem uma base para outros desenhos factoriais com bastante interesse prático. Uma das situações mais importantes é a que diz respeito à selecção de k factores, cada um deles assumindo dois níveis. Estes níveis podem ser quantitativos (dois valores de concentração, de tempo, de pH) ou qualitativos (dois aparelhos, dois analistas). A realização experimental deste desenho exige 2^k observações, pelo que é habitual designar este caso especial por desenho factorial 2^k . Esta abordagem é particularmente útil nos estágios iniciais do trabalho experimental, quando é provável considerar o efeito de muitos factores, porque proporciona o menor número de ensaios para estudar k factores num desenho factorial completo. Uma vez que existem apenas dois níveis para cada factor, é necessário pressupor que a resposta é aproximadamente linear no intervalo definido pelos dois níveis escolhidos para cada factor.

O desenho 2^2

O desenho 2^k mais simples é o que está associado a dois factores (A e B), cada um deles com dois níveis, normalmente designados como nível inferior (-) e nível superior (+) do factor. A Figura 1 ilustra o desenho 2^2 , que pode ser representado geometricamente como um quadrado, em que os vértices são formados pelos 4 ensaios ou combinações de tratamentos.

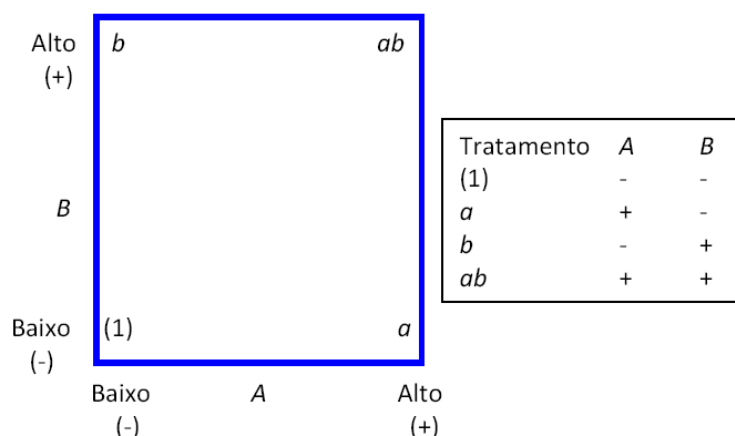


Figura 1. O desenho factorial 2^2 .

É conveniente usar uma notação especial nos desenhos factoriais 2^k para designar as combinações de tratamentos, representadas genericamente por uma série de letras minúsculas. Se uma letra está presente, o factor correspondente foi aplicado no nível superior (+); se a letra estiver ausente, o factor é aplicado no nível inferior (-). A combinação correspondente aos dois factores no seu nível inferior é representada por (1). Por exemplo, a combinação de tratamento num desenho 2^4 com A e C no nível superior e B e D no nível inferior é representada por ac .

Os efeitos mais interessantes no desenho 2^2 são os efeitos principais A e B e a interacção AB entre os dois factores. Se existirem n observações em cada um dos vértices do quadrado, considera-se que (1), a , b , e ab representam o total dessas n observações (replicados). A metodologia a adoptar para estimar o efeito de cada factor é simples. Por exemplo, para o factor A , subtraímos à média das observações do lado direito do quadrado (A no seu nível superior) a média das observações do lado esquerdo do quadrado (A no seu nível inferior):

Efeito principal do Factor A num desenho 2^2

$$A = \bar{y}_{A^+} - \bar{y}_{A^-} = \frac{a + ab}{2n} - \frac{b + (1)}{2n} = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \quad (1)$$

De modo análogo, o efeito principal de B é obtido calculando a média das observações no topo do quadrado (B no nível superior) e subtraindo a esta média a média das observações na base do quadrado (B no nível inferior):

Efeito principal do Factor B num desenho 2^2

$$B = \bar{y}_{B^+} - \bar{y}_{B^-} = \frac{b + ab}{2n} - \frac{a + (1)}{2n} = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \quad (2)$$

Finalmente, para a interacção AB utiliza-se a diferença entre as médias na diagonal:

Efeito de interacção AB num desenho 2^2

$$AB = \frac{ab + (1)}{2n} - \frac{a + b}{2n} = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \quad (3)$$

As quantidades dentro dos parêntesis rectos nas Equações 1, 2 e 3 são denominadas contrastes. Por exemplo, o contraste de A é:

$$\text{Contraste}_A = a + ab - b - (1)$$

Nestas equações, os coeficientes dos contrastes são sempre +1 ou -1. Pode-se usar uma tabela com sinais + e - (ver Tabela 1) para determinar o sinal de cada combinação de tratamento para um determinado contraste.

Tabela 1. Sinais para os efeitos num desenho 2^2

Combinação de tratamento	Efeito factorial			
	I	A	B	AB
(1)	+	-	-	+
a	+	+	-	-
b	+	-	+	-
ab	+	+	+	+

Os títulos das colunas para a Tabela 1 são os efeitos principais A e B , a interacção AB , e I , que representa o total. Os títulos das linhas são as combinações de tratamento. Note-se que os sinais na coluna AB são o produto dos sinais das colunas A e B . Para produzir um contraste a partir desta tabela, multiplicam-se os sinais na coluna apropriada pelas combinações de tratamento listadas nas linhas e soma-se. Por exemplo,

$$\text{Contraste}_{AB} = [(1)] + [-a] + [-b] + [ab] = ab + (1) - a - b$$

Os contrastes são usados no cálculo dos efeitos dos factores e também no cálculo das somas de quadrados para A , B e interacção AB . As fórmulas para as somas de quadrados são as seguintes:

Soma de Quadrados ANOVA num desenho 2^2

$$\begin{aligned} SS_A &= \frac{[a + ab - b - (1)]^2}{4n} \\ SS_B &= \frac{[b + ab - a - (1)]^2}{4n} \\ SS_{AB} &= \frac{[ab + (1) - a - b]^2}{4n} \end{aligned} \quad (4)$$

Para a análise de variância é necessário calcular a soma total de quadrados SS_T com $4n-1$ graus de liberdade. A soma de quadrados dos erros SS_E , com $4(n-1)$ graus de liberdade é obtida por subtracção:

$$\begin{aligned} SS_T &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^n y_{ijk} \right)^2}{4n} \\ SS_E &= SS_T - SS_{AB} - SS_A - SS_B \end{aligned} \quad (5)$$

Finalmente, calculam-se os quadrados médios e os valores F experimentais, F_0 , que irão ser comparados com os valores F críticos para um nível de confiança de 95%:

$$\begin{aligned} MS_A &= \frac{SS_A}{2-1} = SS_A; F_0 = \frac{MS_A}{MS_E} \\ MS_B &= \frac{SS_B}{2-1} = SS_B; F_0 = \frac{MS_B}{MS_E} \\ MS_{AB} &= \frac{SS_{AB}}{(2-1) \times (2-1)} = SS_{AB}; F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E} \\ MS_E &= \frac{SS_E}{2 \times 2 \times (n-1)} = \frac{SS_E}{4(n-1)} \end{aligned} \quad (6)$$

Exemplo

Num processo industrial, a espessura de uma camada metálica que rodeia as peças produzidas depende do tempo de deposição e do caudal de uma corrente líquida. A Tabela seguinte apresenta os resultados de um desenho factorial com $n = 4$ replicados usando os factores A = tempo de deposição e B = caudal. Os dois níveis para o tempo de deposição foram – = curto e + = longo, e para o caudal foram – = 55% e + = 59%. A variável de resposta é a espessura da camada, em μm .

Combinações de tratamento	A	B	AB	Espessura (μm)				Total	Média
(1)	-	-	+	14,037	14,165	13,972	13,907	56,081	14,020
a	+	-	-	14,821	14,757	14,843	14,878	59,299	14,825
b	-	+	-	13,880	13,860	14,032	13,914	55,686	13,922
ab	+	+	+	14,888	14,921	14,415	14,932	59,156	14,789

Para avaliar os efeitos de cada factor e da sua interacção, recorre-se às Equações 1 a 3:

$$A = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] = \frac{1}{2 \times 4} [59,299 + 59,156 - 55,686 - 56,081] = 0,836$$

$$B = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] = \frac{1}{2 \times 4} [55,686 + 59,156 - 59,299 - 56,081] = -0,067$$

$$AB = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] = \frac{1}{2 \times 4} [59,156 + 56,081 - 59,299 - 55,686] = 0,032$$

Os valores obtidos para os efeitos indicam que o efeito do factor A (tempo de deposição) é significativo e afecta a resposta positivamente (ou seja, aumentar o tempo de deposição aumenta a espessura), já que a variação do tempo de deposição do valor inferior para o superior aumenta a espessura em 0,836 μm . Os efeitos do factor B e da interacção AB parecem ser pequenos.

A importância destes efeitos pode ser confirmada com a análise de variância (ANOVA). As somas de quadrados para A , B , AB , a soma total de quadrados e a soma dos quadrados dos erros são calculadas da seguinte forma:

$$SS_A = \frac{[a + ab - b - (1)]^2}{4n} = \frac{[6,688]^2}{16} = 2,7956$$

$$SS_B = \frac{[b + ab - a - (1)]^2}{4n} = \frac{[-0,538]^2}{16} = 0,0181$$

$$SS_{AB} = \frac{[ab + (1) - a - b]^2}{4n} = \frac{[0,252]^2}{16} = 0,0040$$

$$SS_T = 14,037^2 + 14,165^2 + \dots + 14,415^2 + 14,932^2 - \frac{(56,081 + 59,299 + 55,686 + 59,156)^2}{16} = 3,0672$$

$$SS_E = SS_T - (SS_A + SS_B + SS_{AB}) = 0,2495$$

A análise de variância está sumariada na tabela seguinte e confirma as conclusões anteriormente apresentadas ao examinar a grandeza e o sentido dos efeitos. O tempo de deposição é o único factor que afecta significativamente a espessura da camada, e o seu efeito é positivo (o correspondente valor p é a probabilidade de que o valor tão elevado para F_0 seja unicamente devido ao acaso, ou seja, a probabilidade de que tal tenha ocorrido é quase nula).

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de quadrados	F_0	Valor p
A	2,7956	1	2,7956	134,40	$7,07 \times 10^{-8}$
B	0,0181	1	0,0181	0,87	0,38
AB	0,0040	1	0,0040	0,19	0,67
Erro	0,2495	12	0,0208		
Total	3,0672	15			

Análise de resíduos

É fácil obter os resíduos para um desenho factorial 2^k ajustando um modelo de regressão aos dados. Para o exemplo atrás apresentado, e uma vez que o tempo de deposição é a única variável activa, o modelo de regressão é:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon$$

x_1 é uma variável codificada para o tempo de deposição, de modo a que, para os níveis inferior e superior deste factor, x_1 vale -1 e $+1$, respectivamente; ε é um erro aleatório. Utilizando o método dos mínimos quadrados¹, obtém-se o seguinte modelo:

$$\hat{y} = 14,389 + \left(\frac{0,836}{2} \right) x_1$$

Este modelo pode ser usado para obter os valores previstos nos quatro pontos que formam os vértices do quadrado correspondente a este desenho. Por exemplo, considere-se o ponto com baixo tempo de deposição ($x_1 = -1$) e baixo caudal. O valor previsto, em μm , é:

$$\hat{y} = 14,389 + \left(\frac{0,836}{2} \right) \times (-1) = 13,971$$

Com esta informação é possível calcular os resíduos para os quatro replicados neste ponto:

¹ Aplicado aos pontos

x_1	Y
-1	14,020
-1	13,922
+1	14,825
+1	14,789

$$e_1 = 14,037 - 13,971 = 0,066$$

$$e_2 = 14,165 - 13,971 = 0,194$$

$$e_3 = 13,972 - 13,971 = 0,001$$

$$e_4 = 13,907 - 13,971 = -0,064$$

Os outros três valores previstos e os correspondentes 12 resíduos são calculados de modo análogo. Pode-se então construir um gráfico de probabilidade normal (ver Figura 2) para avaliar se algum dos resíduos é um valor aberrante (“outlier”). Neste caso, o gráfico indica que o resíduo $e_{15} = -0,392$ é um valor aberrante. Se se examinar os quatro replicados com tempo de deposição e caudal altos, verifica-se que a observação $y_{15} = 14,415$ é significativamente inferior às outras três observações, o que reforça a constatação de que se trata de um valor aberrante. Uma outra explicação é a possibilidade de algumas variáveis processuais afectarem a variabilidade da espessura da camada.

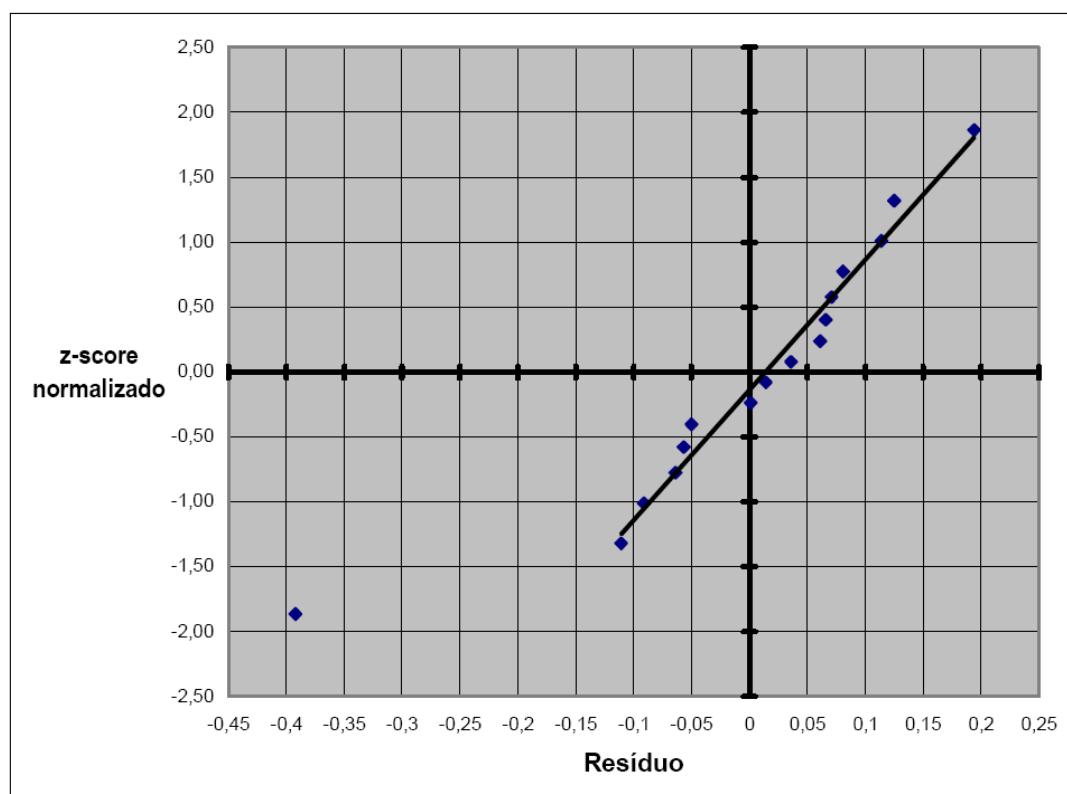


Figura 2. Gráfico de probabilidade normal para os resíduos

As Figuras 3 e 4 são gráficos dos resíduos em função do tempo de deposição e do caudal, respectivamente.

Para além do resíduo anormalmente elevado associado com y_{15} , estes gráficos não evidenciam que qualquer um dos factores influencia a variabilidade da espessura da camada.

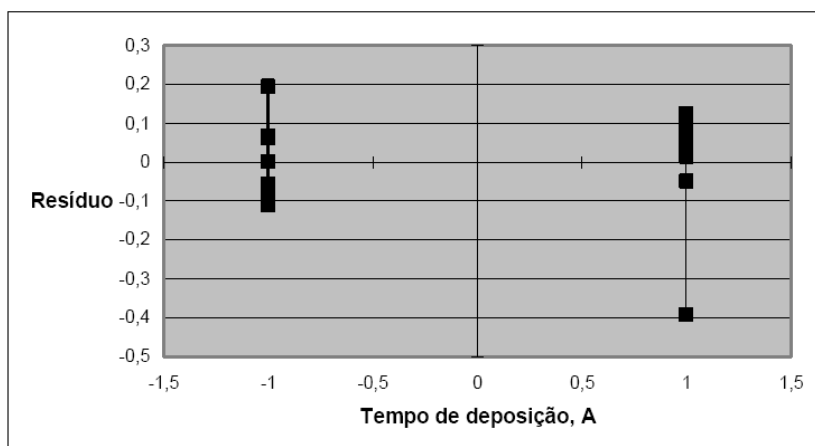


Figura 3. Gráfico dos resíduos em função do tempo de deposição

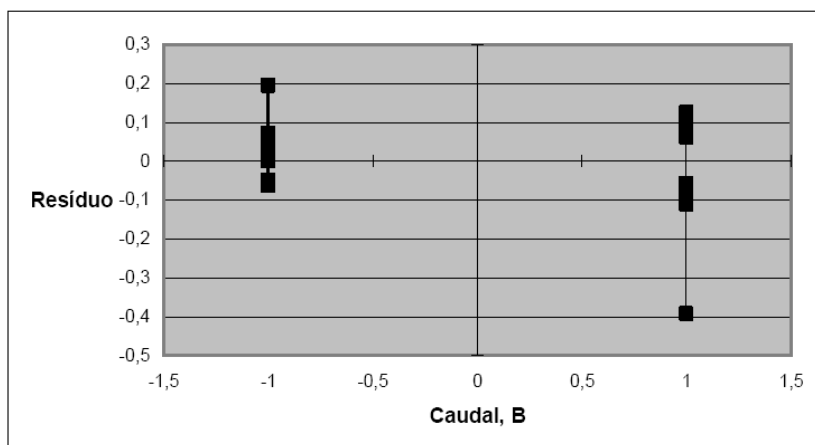


Figura 4. Gráfico dos resíduos em função do caudal

Bibliografia

Montgomery, DC, Runger, GC, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 4th Edition (Wiley, 2007)