

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS E/OU AGRÍCOLAS DE BAIXO CUSTO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES INORGÂNICOS EM ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

### Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

### Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

**Rosa Isabel Lopes Heleno da Fonseca**

Instituto Desenvolvimento e Inovação Tecnológica



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

### Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Professora Doutora Cidália Botelho**

Orientador na empresa: **Engenheiro Hélder Durão**

**Fevereiro de 2008**

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Engenheiro Hélder Durão e à Professora Doutora Cidália Botelho por toda a ajuda, disponibilidade e empenho que sempre demonstraram durante a realização do trabalho.

Gostaria também de agradecer a todos os analistas do Laboratório de Águas e Efluentes do IDIT, pela disponibilidade e ajuda sempre disponibilizada. O ambiente de trabalho que encontrei nesta instituição em tudo ajudou ao melhor desempenho do trabalho.

Por último, gostaria de agradecer a pessoas que estando ou não, directamente ligadas ao trabalho, me ajudaram apoiaram durante todo este tempo tornando a realização deste trabalho possível.

## Resumo

Neste trabalho estudou-se o processo de biossorção de Cr(VI), a partir de soluções aquosas, em casca de noz, cinza de casca de noz e pó de cortiça, em reactores fechados.

Verificou-se que o processo de biossorção é dependente do pH da solução, tendo-se obtido capacidades máximas de remoção para os pós de casca de noz e cortiça a pH 2,5 e a pH 3,0 para a cinza de casca de noz.

Com o objectivo de compreender o mecanismo da adsorção e determinar os parâmetros cinéticos do processo estudou-se a evolução da quantidade de Cr(VI) adsorvida ao longo do tempo. Os resultados obtidos indicaram que o equilíbrio de adsorção se estabelece ao fim de 90 minutos de tempo de contacto. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren, foi o que melhor ajustou os resultados experimentais tendo-se obtido constantes cinéticas de  $0,17 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  para a casca de noz;  $1,6 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  para a cinza de casca de noz e  $0,18 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  para o pó de cortiça. Verificou-se um aumento da constante cinética com o aumento da concentração de biossorvente.

Os equilíbrios de adsorção foram melhor descritos pelo modelo de Freundlich tendo-se obtido capacidades máximas de adsorção de 1,3; 6,1 e 2,3  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente para a casca de noz, cinza de casca de noz e pó de cortiça. A percentagem de remoção foi de 50% para o pó de casca de noz e de cortiça e 100% para a cinza de casca de noz, para uma concentração inicial de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de biossorvente. A cinza de casca de noz apresenta o valor de percentagem de remoção de Cr(VI) mais elevado.

O estudo da redução de Cr(VI) a Cr(III) permitiu constatar que o processo de remoção envolve uma fase de redução do metal e posterior adsorção física deste pelo adsorvente.

A partir das experiências de desenho factorial foi possível concluir que a concentração de adsorvente é um parâmetro mais importante na remoção de crómio do que o tempo de contacto.

Embora a cinza de casca de noz seja o adsorvente com maior capacidade de remoção de Cr(VI) poderá também ser o menos viável economicamente porque envolve um elevado consumo de energia no processo de queima.

Palavras-chave – Cr(VI), biossorção, casca de noz, cinza de casca de noz, pó de cortiça.

## Abstract

The potential to remove Cr(VI) from aqueous solutions through biosorption using walnut shells, walnut shell's hush and cork biomass was investigated in batch experiments.

The biosorptive capacity was dependent on the pH of the chromium solution, with pH 2,5 being optimal for the adsorption by cork biomass and walnut shell and 3,0 to the walnut shell's hush.

Kinetics studies were performed to understand the mechanist steps of the adsorption process and to determine the rate kinetics for the adsorption of Cr(VI). The data were best fitted by Lagergren's pseudo-second order kinetic model. These studies showed that equilibrium was reached after a contact time of 90 minutes and the rate constants obtained were  $0,17 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  for walnut shell,  $1,6 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  for walnut shell's hush and  $0,18 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  for cork biomass. The rate constant is dependent on the amount of adsorbent, increasing with the increase of its concentration.

The adsorption data were best fitted by the Freundlich isotherm model, and conformed to this model the maximum capacities obtained for walnut shell, walnut shell's hush and cork biomass were 1,3; 6,1 and 2,3  $\text{mg g}^{-1}$ , respectively. Percentage removal by walnut shell, walnut shell's hush and cork biomass were 50, 100 and 50%, respectively at a concentration of  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  on Cr(VI) and  $1 \text{ g L}^{-1}$  of adsorbent. Walnut shell's hush presents the highest percentage removal of Cr(VI) ion.

The study of Cr(VI) reduction to Cr (III) may understand that chromium removal involves metal reduction before its physical adsorption on the adsorbent.

The factorial design experiments may conclude that adsorbent concentration is a more important factor in chromium removal than contact time.

Although walnut shell's hush presents the highest adsorption capacity of Cr(VI) it can be the less feasible adsorbent because of the high energy consumption in the burn process.

Key words – Cr(VI), biosorption, walnut shell, walnut shell's hush, cork biomass.

## Índice de Figuras

Figura 1. Geometria do desenho factorial $2^2$ (adaptado de Montgomery [29]) .....	12
Figura 2. Pó de casca de noz .....	17
Figura 3. Pó de cortiça.....	18
Figura 4. Cinza de casca de noz .....	18
Figura 5. Espectroscopia de absorção atómica – A Analyst 300.....	20
Figura 6. Medidor de pH .....	23
Figura 7. Experiências decorridas durante o desenho factorial .....	24
Figura 8. Distribuição de tamanhos das partículas de pó de cortiça em percentagem de volume versus diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ) .....	25
Figura 9. Distribuição de tamanhos das partículas de cinza de casca de noz em percentagem de volume versus diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ) .....	26
Figura 10. Distribuição de tamanhos das partículas de pó de casca de noz em percentagem de volume versus diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ) .....	26
Figura 11. Espectroscopia de infravermelho do pó de cortiça, transmitância versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	27
Figura 12. Espectroscopia de infravermelho do pó de casca de noz, transmitância versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	28
Figura 13. Efeito do pH na adsorção de crómio nos três biossorventes. Concentração inicial de crómio (VI) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , $1 \text{ g L}^{-1}$ de biossorvente, tempo de contacto 2 horas .....	29
Figura 14. Diagrama representativo da especiação do crómio em função do pH [42] .....	30
Figura 15. Efeito da quantidade de biossorvente na adsorção para a cinza de casca de noz, casca de noz e pó de cortiça, respectivamente. Condições de adsorção: concentração inicial de crómio (VI) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,5 para o pó de casca de noz e cortiça, pH 3 para a cinza de casca de noz .....	31
Figura 16. Isotérmicas de equilíbrio de adsorção para os três biossorventes. Condições de adsorção: tempo de contacto 2 horas, $1 \text{ g L}^{-1}$ de biossorventes, pH 2,5 para o pó de cortiça e de casca de noz e 3 para a cinza de casca de noz.....	34
Figura 17. Mecanismos propostos para a biossorção de crómio (VI). O crómio (VI) é removido das soluções por biomateriais naturais pelo método directo (I) ou indirecto (II) (adaptado de D. Park et al. [49]).....	37
Figura 18. Probabilidade normal para os resíduos.....	39
Figura 19. Espectrofotómetro UV-Visível de feixe simples.....	49

## Índice de tabelas

Tabela 1. Distribuição de crómio na natureza [5].....	2
Tabela 2. Valores limite de emissão de crómio (VI) e total em águas residuais [9].....	3
Tabela 3. Comparação entre as técnicas de remoção de metais (adaptado de Bohumil Volesky [20]) .....	7
Tabela 4. Expressões para o cálculo dos efeitos A, B e AB num desenho factorial $2^2$ [29] .....	12
Tabela 5. Expressões para a soma de quadrados de A, B, AB, Total e do erro num desenho factorial $2^2$ .	13
Tabela 6. Expressões para o cálculo dos quadrados médios e $F_0$ para um desenho factorial $2^2$ [29] .....	13
Tabela 7. Estudos realizados na biossorção do crómio (VI).....	15
Tabela 8. Condições operatórias do EAA-chama para análise dos iões .....	20
Tabela 9. Condições dos ensaios realizados para o estudo do desenho factorial ( $2^2$ ).....	24
Tabela 10. Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem de Lagergren, para as cinéticas dos biossorbentes para diferentes concentrações de adsorbente e coeficientes de correlação de ajustes lineares.....	33
Tabela 11. Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir e coeficientes de correlação dos ajustes. Condições de adsorção: pH 2,5 para o pó de noz e cortiça, pH 3 para o pó de cinza de casca de noz, $1 \text{ g L}^{-1}$ de biossorbentes, tempo de contacto 2 horas.....	35
Tabela 12. Estudo da redução de crómio (VI) a crómio (III). Condições de adsorção: concentração inicial de crómio (VI) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de contacto 2 horas e pH 2,5 para os pós de noz e cortiça e 3 para a cinza de casca de noz.....	36
Tabela 13. Resultados experimentais para a experiência de desenho factorial ( $2^2$ ).....	38
Tabela 14. Valores dos efeitos de cada factor e da sua interacção .....	38
Tabela 15. Análise de variância ANOVA .....	39
Tabela 16. Quantidade de metais presente no lixiviado de cinza de casca de noz .....	48
Tabela 17. Resultados experimentais para a experiência de desenho factorial ( $2^2$ ).....	50
Tabela 18. Valores obtidos para a probabilidade normal dos resíduos.....	52

## ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e objectivos .....	1
1.2. Crómio: Origem e Importância .....	2
1.2.1. Impacto humano.....	3
1.2.2. Impacto ambiental.....	4
1.3. Métodos de remoção de metais .....	4
1.3.1. Introdução.....	4
1.3.2. Precipitação química.....	4
1.3.3. Filtração por membrana.....	5
1.3.4. Permuta iónica.....	5
1.3.5. Extracção por solvente.....	6
1.3.6. Adsorção.....	6
1.3.7. Biossorção .....	6
1.4. Biossorventes utilizados .....	8
1.4.1. Cortiça.....	8
1.4.2. Noz.....	8
1.5. Introdução à teoria da adsorção .....	9
1.5.1. Modelos de equilíbrio de adsorção.....	9
1.5.1.1. Modelo de Langmuir.....	9
1.5.1.2. Modelo de Freundlich .....	10
1.5.2. Modelos cinéticos de biossorção.....	10
1.5.2.1. Modelo de Lagergren de pseudo-primeira-ordem .....	10
1.5.2.2. Modelo de Lagergren de pseudo-segunda-ordem .....	11
1.6. Desenho factorial .....	11
2. Estado de arte .....	15
3. Materiais e Métodos.....	17
3.1. Biossorventes .....	17
3.1.1. Pó de Casca de Noz.....	17
3.1.2. Pó de Cortiça .....	17
3.1.3. Cinza de Casca de Noz.....	18
3.1.4. Caracterização Física.....	18
3.1.5. Caracterização Química .....	19
3.2. Preparação das Soluções e o Material Utilizado.....	19
3.3. Métodos de Análise.....	19
3.3.1. Doseamento dos Metais.....	19
3.4. Procedimento Experimental.....	20
3.4.1. Estudo da Cinética de adsorção .....	20
3.4.2. Equilíbrio de adsorção.....	21
3.4.3. Efeito do pH.....	22
3.4.4. Redução de Cr <sup>6+</sup> a Cr <sup>3+</sup> .....	23
3.4.5. Desenho factorial .....	23
4. Resultados e Discussão.....	25
4.1. Caracterização dos biossorventes .....	25
4.1.1. Análise granulométrica.....	25
4.1.2. Espectroscopia de infravermelho.....	27
4.2. Estudo do pH .....	29
4.3. Estudo da cinética de biossorção.....	31
4.4. Estudo equilíbrio de biossorção .....	34
4.5. Redução de crómio (VI) a crómio (III).....	35
4.6. Desenho factorial .....	37
5. Conclusão .....	40
6. Avaliação do trabalho .....	42

<b>6.1. Objectivos Realizados</b> .....	42
<b>6.2. Outros trabalhos realizados e Limitações</b> .....	42
<b>6.3. Trabalho futuro e apreciação final</b> .....	42
<b>7. Referência bibliográficas</b> .....	43
<b>ANEXO 1</b> .....	48
<b>ANEXO 2</b> .....	49
<b>ANEXO 3</b> .....	50

## **Nomenclatura**

### Letras Maiúsculas

A - efeito do factor A.

B - efeito do factor B.

AB - efeito da interacção AB.

Cr(VI) - crómio hexavalente.

Cr (III) - crómio trivalente.

F<sub>0</sub> - valor para a distribuição F.

MS<sub>A</sub>- media dos quadrados de A.

MS<sub>B</sub> - média dos quadrados de B.

MS<sub>AB</sub> - média dos quadrados de AB.

MS<sub>erro</sub> - média dos quadrados dos erros.

SSA- soma dos quadrados de A.

SS<sub>B</sub> - soma dos quadrados de B.

SS<sub>AB</sub> - soma dos quadrados de AB.

SS<sub>Erro</sub> - soma dos quadrados dos erros.

SS<sub>T</sub> - soma dos quadrados totais.

### Letras minúsculas

a - valor para a experiência em que o factor A se encontra no seu nível superior.

b - valor para a experiência em que o factor B se encontra no seu nível superior.

b - constante relacionada com a energia de biossorção (L mg<sup>-1</sup>).

ab - valor para a experiência em que os factores A e B se encontram nos seus níveis superiores.

C<sub>e</sub>- concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

e - valor de resíduo associado a um ponto.

$k_1$  - constante cinética de uma reacção de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k_2$  - constante cinética de uma reacção de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

$\ln K_F$  - representa a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

min - minutos.

n - número de observações.

$\frac{1}{n}$  - intensidade da bioadsorção.

p - probabilidade com um intervalo de confiança de 95%.

$q_0$  - capacidade máxima de bioadsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$q_e$  - quantidade adsorvida de espécies ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$q_t$  - quantidade de ião metálico bioadsorvido no equilíbrio e ao fim de  $t$  minutos ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

(1) - valor para a experiência em que os factores A e B se encontram nos seus níveis inferiores.

#### Letras gregas

$\beta_1$  - variáveis do modelo de regressão para cálculo de resíduos.

$\beta_2$  - variáveis do modelo de regressão para cálculo de resíduos.

$\beta_3$  - variáveis do modelo de regressão para cálculo de resíduos.

Y - valor dos resíduos calculados pelo modelo da regressão.

$\chi$ -variável codificada respectivamente para o efeito A, B e AB.

## 1. Introdução

Nos últimos anos, muitos investigadores têm concentrado o seu interesse no estudo de remoção de metais pesados do ambiente devido às suas características tóxicas e carcinogénicas. Os metais aparecem no ambiente sobretudo provenientes de actividades antropogénicas [1].

As indústrias de produção de energia e combustíveis produzem anualmente 2,4 milhões de toneladas de *As*, *Cd*, *Cr*, *Cu*, *Hg*, *Ni*, *Pb*, *Se*, *V* e *Zn*. A indústria metalúrgica produz cerca de 0,39 milhões de toneladas dos mesmos metais, enquanto a agricultura contribui com cerca de 1,4 milhões de toneladas por ano e a deposição de detritos produz cerca de 0,72 milhões de toneladas por ano. Estes metais uma vez no ambiente podem sofrer transformações e podem ter um elevado impacto a nível de saúde pública e economia [2].

Ao serem lançados no ambiente, os metais podem entrar na cadeia alimentar, e ao contrário de outros poluentes orgânicos, estes não são biodegradáveis e portanto a sua remoção é de máxima importância para a saúde dos organismos vivos. [3]

Assim, normas e limites de descarga rígidos são necessários, tal como métodos e tecnologias de purificação dos sistemas [2].

### 1.1. Enquadramento e objectivos

No âmbito da disciplina de Projecto de Desenvolvimento em ambiente empresarial, o Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT) propôs para tema: *“Utilização de resíduos sólidos industriais e/ou agrícolas de baixo custo para remoção de poluentes inorgânicos em águas residuais industriais”*.

O IDIT é uma instituição que colabora com as empresas fornecendo estratégias de resolução e resposta aos problemas tecnológicos propostos organizando para isso parcerias com universidades e outras instituições.

O trabalho contribuiu para o desenvolvimento de novos métodos de tratamento de efluentes contendo metais, usando como biossorventes materiais de baixo custo.

O objectivo deste trabalho foi estudar a remoção de crómio (VI) de soluções aquosas em três biossorventes: pó de cortiça (obtido industrialmente), pó de casca de noz e cinza de casca de noz (a casca de noz foi obtida comercialmente).

## 1.2. Crómio: Origem e Importância

O crómio foi descoberto por Vauquelin em 1797, ocupa o 21º lugar entre os elementos constituintes da crosta terrestre e é o 6º metal de transição mais abundante [4].

A tabela 1 apresenta a distribuição de crómio na natureza:

**Tabela 1.** Distribuição de crómio na natureza [5].

Material	Concentração de Crómio (mg L <sup>-1</sup> )
Solos	5-3000
Água doce	0,001-0,08
Água do mar	$5 \times 10^{-5}$ - $3 \times 10^{-5}$
Plantas terrestres	0,23
Plantas marinhas	1
Animais terrestres	0,075
Animais marinhos	0,2-1
Tecidos mamíferos	0,025-0,85
Eritrócitos	0,0015

Em solução aquosa o crómio apresenta como estados de oxidação mais estáveis o crómio hexavalente,  $Cr(VI)$ , e o crómio trivalente,  $Cr(III)$ . Os dois estados de oxidação têm diferentes propriedades químicas, biológicas e ambientais. O  $Cr(III)$  é não-tóxico e um nutriente essencial para o corpo humano. O  $Cr(VI)$  é um poluente muito tóxico para humanos, animais, plantas e microrganismos devido à sua natureza carcinogénica e mutagénica. Aparece essencialmente sob a forma de cromato,  $CrO_4^{2-}$  e dicromato,  $Cr_2O_7^{2-}$ . O  $Cr(VI)$  é um conhecido agente oxidante, facilmente reduzido a  $Cr(III)$  por agentes redutores ou compostos orgânicos [6].

As principais fontes de contaminação da água com crómio são: a indústria mineira, a indústria metalúrgica, o curtimento de peles de animais, o tingimento de têxteis e a produção de pigmentos anti-corrosão para protecção de superfícies metálicas [6,7,8].

Na tabela 2 apresentam-se os valores limites de concentração de crómio total e (VI) na emissão de águas residuais de acordo com o decreto de lei 236/98 [9].

**Tabela 2.** Valores limite de emissão de crómio (VI) e total em águas residuais [9].

	VLE* (mg L <sup>-1</sup> )
Crómio (VI)	0,1
Crómio Total	2,0

\*VLE - Valor Limite de Emissão.

### 1.2.1. Impacto humano

O crómio (III) é um nutriente fundamental ao funcionamento do corpo humano uma vez que é o responsável pela degradação de açúcares, gorduras e proteínas. A dose diária recomendada de ingestão de crómio (III), para adultos, é cerca de 25 µg, para crianças a dose varia entre 0,1-1 µg. A carência deste composto provoca perda de peso, diminuição no crescimento e mau funcionamento do sistema nervoso.

O crómio (VI), quando inalado em elevadas quantidades pode, provocar irritação, úlceras no nariz, perfuração no septo nasal, úlceras no estômago, úlceras na pele, infertilidade, convulsões e em casos extremos pode conduzir à morte. Uma exposição prolongada a este composto pode levar ao aparecimento de cancro de pulmão mesmo após a exposição ter terminado [10,11,12].

Estudos recentes desenvolvidos por Sedman et al. (2006), provam que apesar de o estômago ser capaz de reduzir uma determinada quantidade de crómio (VI) a crómio (III), existe sempre uma pequena quantidade de crómio hexavalente que é absorvido e entra nas células de vários tecidos, causando danos no ADN e aumentando assim o risco carcinogénico [13].

### 1.2.2. Impacto ambiental

A elevada quantidade de crómio presente no ambiente surge devido à actividade humana. O risco de poluição global ainda não existe, contudo as emissões locais para a atmosfera, água e solo permitem que este circule e que se possa tornar perigoso para animais e plantas. O crómio entra no ar, água e solo principalmente na forma de  $Cr(III)$  e  $Cr(VI)$  [14].

No ar, os compostos de crómio apresentam-se sob a forma de pequenas partículas de pó. Este pó pode eventualmente depositar-se nas águas naturais estar presente nos sedimentos dos rios, uma pequena quantidade pode dissolver-se na água.

O crómio presente no solo pode dissolver-se e deslocar-se nos lençóis de água subterrâneos. O movimento do crómio no solo depende exclusivamente do tipo, condição do solo e outros factores ambientais [11].

## 1.3. Métodos de remoção de metais

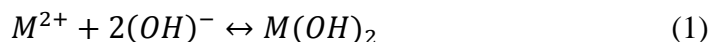
### 1.3.1. Introdução

Os estudos realizados na procura de métodos mais económicos e eficientes de remoção de metais pesados de efluentes resultaram no desenvolvimento de novas tecnologias de remoção [3].

A remoção de elevadas quantidades de metais pesados é normalmente conseguida por técnicas de precipitação, filtração, permuta iónica, extracção por solvente e para concentrações mais baixas de metais é utilizada a adsorção e biossorção [2].

### 1.3.2. Precipitação química

A precipitação química é o processo mais utilizado para a remoção de metais pesados de efluentes. O valor de pH é ajustado para condições básicas ( $\approx$  pH 11) e o metal precipita sob a forma de hidróxido. Para um metal com carga +2 a reacção de precipitação é:



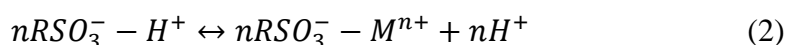
As principais desvantagens deste método são: a elevada quantidade de produtos químicos necessária para se conseguir reduzir a concentração de metais para um nível aceitável; a elevada produção de lamas durante o processo, que requerem um tratamento posterior; o impacto ambiental causado pelas lamas e os custos associados à sua eliminação; a lenta precipitação dos metais e a elevada sensibilidade ao valor de pH [15,16].

### 1.3.3. Filtração por membrana

A filtração por membrana tem tido grande aceitação no tratamento de efluentes, uma vez que é capaz de remover simultaneamente sólidos suspensos, compostos orgânicos e inorgânicos (metais pesados). Dependendo do tamanho as partículas que se pretende remover, vários tipos de membranas podem ser utilizados [15,16].

### 1.3.4. Permuta iónica

A permuta iónica é um dos tratamentos mais utilizados para a remoção de metais em todo o mundo. Na permuta iónica ocorre uma troca reversível de iões entre a fase sólida (resina) e a fase líquida. O metal pode ser recuperado numa forma mais concentrada. Assume-se que as interacções que ocorrem durante este processo físico-químico se possam representar pelo seguinte esquema:



em que  $-(RSO_3^-)$  e  $M^{n+}$  representam o grupo aniónico ligado à resina de permuta iónica e um ião o metálico de carga n, respectivamente.

As desvantagens deste método são o elevado custo operacional, o facto de nem todas as resinas serem eficazes na remoção de todos os tipos de metais e a necessidade

de pré-tratamento dos efluentes de modo a remover todos os sólidos em suspensão [15,16].

### **1.3.5. Extração por solvente**

A extração por solvente é um processo que está limitado ao tratamento de efluentes contendo mais de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de metal pesado [17].

### **1.3.6. Adsorção**

A adsorção é uma técnica que se baseia na transferência de massa, de uma fase líquida para a superfície da fase sólida, onde se estabelecem interações químicas e/ou físicas. É a técnica de remoção mais utilizada para remoção de baixas concentrações de metais [16,17,18,19].

### **1.3.7. Biossorção**

A biossorção é um processo de adsorção em que se utilizam materiais de origem biológica como adsorventes. A biomassa consegue reter elevadas quantidades de iões metálicos por fenómenos de físico-químicos que dependem do tipo de metal, da sua forma iónica em solução e do tipo de sítio activo responsável pela remoção.

A biossorção pode ocorrer segundo os seguintes mecanismos:

- Complexação;
- Permuta iónica;
- Microprecipitação inorgânica.

Os mecanismos acima referidos podem ocorrer individualmente ou em conjunto [20,21].

Nos últimos anos uma grande variedade de biossorventes tem vindo a ser estudada par a remoção de iões metálicos de soluções aquosas, tais como:

- Microrganismos (Fungos: R. Kumar et al. (2007) [21]; líquenes: A. Sari et al. (2007) [3]);
- Algas (Olga Miranda (2003) [17]);
- Biomassa provinda de plantas (folha de palmeira: R. Elangovan et al. (2007) [19]; casca de arroz: K. K. Krishnani et al. (2007) [1]; folhas de chá: M. A. Hossain et al. (2005) [7]; sementes de plantas: G. S. Agarwal et al. (2005) [6]);
- Biomassa provinda de animais (carapaça de caranguejo: H. Niu et al. (2006) [22]);
- Produtos secundários da indústria (Pó de cortiça: N. Chubar et al. (2004) [23]).

A biossorção tem-se revelado um processo economicamente viável que apresenta como principais vantagens:

- A remoção de metais, quando presentes em baixas concentrações;
- Operar numa gama de pH larga (3-9);
- Funcionar numa gama larga de temperaturas (4 e 90°C);
- Oferece um baixo investimento de capital tal como de operação;
- Possibilidade de recuperação do metal;
- Capacidade de regeneração do biossorvente.

Na tabela 3 são comparadas as tecnologias normalmente utilizadas na remoção de metais de solução aquosas.

**Tabela 3.** Comparação entre as técnicas de remoção de metais (adaptado de Bohumil Volesky [20]).

<b>Propriedades das técnicas</b>	<b>Biossorção</b>	<b>Precipitação Química</b>	<b>Permuta Iónica</b>	<b>Adsorção com carvão activado</b>	<b>Filtração</b>
Dependência da concentração	Não depende	Depende	Não depende	Não depende	Depende
Qualidade do efluente	<1	2-5	<1	Independente	1-5
Ajuste de pH	Necessita em alguns casos	Não necessita	Necessita em alguns casos	Necessita em alguns casos	Necessita em alguns casos
Selectividade	Em alguns casos	Não	Em alguns casos	Não	Não
Eficiência	Elevada	Baixa	Elevada	Baixa	Baixa
Versatilidade	Elevada	Baixa	Elevada	Elevada	Elevada
Regeneração	Possível	Impossível	Possível	Possível	Impossível
Custo	Baixo	Elevado	Médio	Médio	Elevado

## 1.4. Biossorventes

### 1.4.1. Cortiça

A cortiça é muito abundante em países mediterrânicos que desenvolvem a produção de rolhas de cortiça para a indústria do vinho. Portugal assume uma posição respeitável na produção de cortiça devido à qualidade e quantidade de rolha de cortiça produzida, que ronda os 50% do consumo mundial da indústria do vinho. A cortiça é também utilizada para decoração, isolamento de som e da temperatura [23].

O pó de cortiça usado neste trabalho não tem qualquer valor comercial uma vez que é um subproduto da indústria.

Quimicamente a cortiça é composta por:

- Suberina ( $\approx 45\%$  massa/massa, principal componente das paredes das células, responsável pela elasticidade da cortiça);
- Taninos ( $\approx 6\%$  massa/massa - compostos polifenólicos responsáveis pela cor);
- Polissacáridos ( $\approx 12\%$  massa/massa, componentes das paredes das células que ajudam a definir a textura da cortiça);
- Lenhina ( $\approx 27\%$  massa/massa – composto isolante)
- Ceróides ( $\approx 5\%$  compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça).

O conteúdo mineral é baixo ( $\approx 5\%$ ), o elemento mais abundante é o cálcio ( $\approx 0,038-0,625\%$ ), seguido do fósforo, ferro, magnésio e alumínio. O elevado conteúdo de ácidos gordos tornam a cortiça num bom biossorvente para metais pesados [23,24,25].

### 1.4.2. Noz

A noqueira é cultivada no sul da Europa, norte de África, este Asiático, EUA e sudoeste Americano. Nesta região a Argentina é o maior produtor, cerca de 8500 toneladas por ano. Em Portugal produzem-se cerca de 4500 toneladas entre os anos de 1995 e 2005, o que representa 2% da produção na união europeia [26,27].

O miolo de noz representa 40 a 60% do peso desta, dependendo essencialmente na variedade. A semente tem elevadas quantidades de óleo (52-70%) nos quais predominam ácidos polinsaturados. As nozes também contêm elevadas quantidades de proteínas (mais de 24% do peso da noz), hidratos de carbono (12-16%), fibras (1.5-2%) e minerais (1,7-2%) [26].

## **1.5. Introdução à teoria da adsorção**

### **1.5.1. Modelos de equilíbrio de adsorção**

A biossorção tal como a adsorção de metais, pode ser quantificada experimentalmente por isotérmicas de equilíbrio. O estado de equilíbrio é estabelecido após algum tempo de contacto entre o biossorvente e o metal, a uma dada temperatura.

O gráfico da isotérmica representa a quantidade de metal removida ( $q$ , peso por peso ou moles por unidade de peso) em função da concentração residual de metal ( $C$ , peso por unidade de volume) [20].

De seguida são apresentados alguns modelos de equilíbrio de adsorção.

#### **1.5.1.1. Modelo de Langmuir**

O modelo de assume as seguintes hipóteses:

- A superfície apresenta sítios de adsorção;
- Todas as espécies adsorvidas interagem com os sítios de adsorção e não entre si;
- A adsorção ocorre apenas numa camada;
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros activos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvida na vizinhança.

O modelo de Langmuir é representado pela seguinte expressão [28]:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de espécies adsorvidas no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_0$  representa a capacidade máxima adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  é uma constante relacionada com a energia de biossorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) [20,28].

### 1.5.1.2. Modelo de Freundlich

Neste modelo a forma do gráfico não é linear para baixas concentrações, pelo que não permite determinar o limite de saturação. A forma geral é representada pela seguinte equação [28]:

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

em que  $K_F$  representa a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $\frac{1}{n}$  a intensidade da biossorção [20,28].

## 1.5.2. Modelos cinéticos de biossorção

Neste capítulo são apresentados alguns modelos cinéticos que foram seleccionados por existirem estudos que demonstram a sua aplicabilidade aos processos de biossorção.

### 1.5.2.1. Modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem

A forma linearizada deste modelo é representada pela seguinte expressão:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

em que  $q_e$  e  $q_t$  representam as quantidades de iões, metálicos bioissorvidos no equilíbrio e a  $t$  minutos ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente.  $k_1$  representa a constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ )[3].

### 1.5.2.2. Modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem

Este modelo é representado pela seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (6)$$

em que  $k_2$  é a constante de velocidade de uma reacção de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  a quantidade adsorvida a um tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_e$  é quantidade bioissorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) [3].

## 1.6. Desenho factorial

O desenho factorial é uma poderosa ferramenta para a optimização de processos que dependem de vários parâmetros. Para aplicar o desenho factorial é necessário saber quais os parâmetros a serem estudados, como se devem realizar as experiências e como se devem analisar os dados. Os objectivos destas experiências incluem:

- Determinação dos parâmetros que mais influenciam o resultado do processo;
- Determinação do intervalo de valores para os quais os parâmetros favorecem o resultado do processo;
- Determinar os valores dos parâmetros que influenciam menos o processo;
- Determinação dos valores dos parâmetros, de modo a minimizar o efeito das variáveis não controladas.

O exemplo mais simples de desenho factorial corresponde ao estudo de dois parâmetros (A e B) a dois níveis, o que corresponde a  $2^2$  combinações possíveis.

Os dois níveis são designados por “superior” (+) e “inferior” (-). Por exemplo se um dos factores estudados é a concentração e existem dois valores de concentrações a serem estudados o valor mais alto corresponde ao nível superior e o mais baixo ao nível inferior. Este tipo de experiências pode ser representado por um quadrado (Fig. 1) em que as 4 experiências possíveis são representadas por cada um dos cantos do quadrado [29].

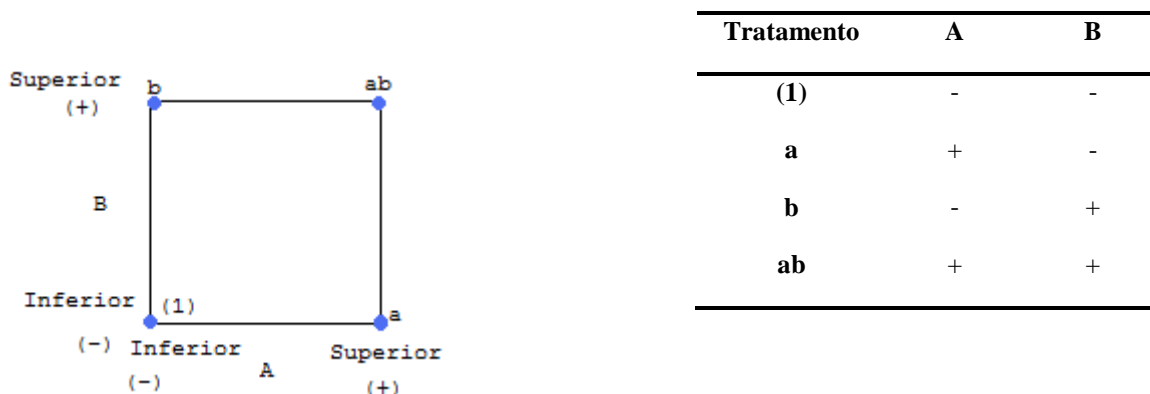


Figura 1. Geometria do desenho factorial  $2^2$  (adaptado de Montgomery [29]).

Os efeitos de interesse num desenho factorial de  $2^2$  são os efeitos de  $A$ ,  $B$  e a interacção  $AB$ . O número total de observações ( $n$ ) corresponde a cada um dos vértices do quadrado e os respectivos replicados. Na tabela 4 apresentam-se as expressões que permitem determinar estes efeitos.

Tabela 4. Expressões para o cálculo dos efeitos  $A$ ,  $B$  e  $AB$  num desenho factorial  $2^2$ [29].

Efeito	Expressão
A	$A = \frac{1}{2n}[a + ab - b - (1)]$ (7)
B	$B = \frac{1}{2n}[b + ab - a - (1)]$ (8)
AB	$AB = \frac{1}{2n}[ab + (1) - a - b]$ (9)

Para a análise de variância é necessário calcular a soma dos quadrados de  $A$ ,  $B$ ,  $AB$ ,  $SS_T$  e  $SS_{Erro}$ . As expressões que permitem calcular as somas dos quadrados encontram-se na seguinte tabela.

**Tabela 5.** Expressões para a soma de quadrados de A, B, AB, Total e do erro num desenho factorial  $2^2$  [29].

Soma dos Quadrados	Expressões
$SS_A$	$SS_A = \frac{[a + ab - b - (1)]^2}{4n}$ (10)
$SS_B$	$SS_B = \frac{[b + ab - a - (1)]^2}{4n}$ (11)
$SS_{AB}$	$SS_{AB} = \frac{[(1) + ab - b - a]^2}{4n}$ (12)
$SS_T$	$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk})^2}{4n}$ (13)
$SS_{Erro}$	$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_{erro}$ (14)

\*Os valores F críticos são determinados pela função “DistF(efeito; graus de liberdade do efeito; graus de liberdade do erro”.

Finalmente para o cálculo dos quadrados médios e dos valores da distribuição de  $F$  experimentais,  $F_0$ , que são comparados com os valores  $F$  críticos\* para um nível de confiança de 95%, as expressões encontram-se na seguinte tabela.

**Tabela 6.** Expressões para o cálculo dos quadrados médios e  $F_0$  para um desenho factorial  $2^2$  [29].

Média dos Quadrados	Expressão
$MS_A$	$MS_A = SS_A$ (15)
$MS_B$	$MS_B = SS_B$ (16)
$MS_{AB}$	$MS_{AB} = SS_{AB}$ (17)
$MS_{Erro}$	$MS_{erro} = \frac{SS_{erro}}{4n(n-1)}$ (18)
$F_0$	$F_0 = \frac{\text{Média Quadrados (A; B; AB)}}{\text{Média do quadrado do erro}}$ (19)

Para obter os resíduos usa-se um modelo de regressão para os dados, o modelo de regressão é o seguinte:

$$Y = \beta_0 + \beta_1\chi_1 + \beta_2\chi_2 + \beta_3\chi_3 \quad (20)$$

em que  $\beta_0$  é a média de todos os dados experimentais obtidos,  $\beta_1$  é  $\frac{A}{2}$ ,  $\beta_2$  é  $\frac{B}{2}$  e  $\beta_3$  é  $\frac{AB}{2}$ . Sendo  $\chi$  a variável codificada respectivamente para o efeito  $A$ ,  $B$  e  $AB$ .

Depois de calculados os resíduos, os efeitos de cada um dos factores e da interacção entre estes e aplicado o modelo de regressão verifica-se se o modelo deve ser redefinido [29].

## 2. Estado de arte

Muitos estudos têm sido realizados na investigação de novos materiais de baixo custo para a remoção do crómio (VI) de soluções aquosas. Seguidamente são apresentados na tabela 7, alguns dos materiais estudados por ordem cronológica com as respectivas capacidades máximas de cada bioissorvente e pH óptimo.

**Tabela 7.** Estudos realizados na bioissorção do crómio (VI).

Autores	Bioissorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	pH
Z. Aksu et al., 2001 [30]	Lamas activadas (anaeróbias)	568	1
Z. Aksu et al., 2002 [31]	Lamas activadas	294	1
M. Dakiky et al., 2002 [8]	Lã, Cacto, Agulhas de pinheiro	Lã: 41; Cacto: 7; Agulhas pinheiro: 22	2
B. Nasernejad et al., 2004 [32]	Resíduos de Cenoura	45	4,5
M. A. Hossain et al., 2005 [7]	Folhas de chá preto	455	1,5
G. S. Agarwal et al., 2006 [6]	Sementes da árvore do Tamarindo	55	4
S. P. Dubey et al., 2007 [33]	Carvão de casca de amendoim com e sem tratamento	Com tratamento: 12; Sem tratamento: 7	3
R. Elangovan et al., 2007 [19]	Folha de palmeira com e sem tratamento	Com tratamento: 8; Sem tratamento: 4	4,5
V. K. Gupta et al., 2007 [34]	Cianobactéria: <i>Nostoc muscorum</i>	23	3
K. K. Krishnani et al., 2007 [1]	Casca de arroz	164	3
C. Namasivayam et al., 2007 [35]	Fibra de coco	1	3
M. Uysal et al., 2007 [36]	Serradura	31	2
E. Pehlivan et al., 2008 [37]	Casca de noz, avelã e amêndoa	Noz: 8; Avelã: 8; Amêndoa: 3	2,5
V. Murphy et al., 2008 [38]	Algas vermelhas, verdes e castanhas	Vermelhas: 34; Verdes: 53; Castanhas: 63	2
B. Kiran et al., 2008 [28]	Cianobactéria, <i>Lyngbya putealis</i>	179	2

Este quadro permite concluir que os adsorventes com maior capacidade de adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas são as lamas, as folhas de chá, as cianobactérias e as algas. As cascas de noz, avelã e amêndoa apresentam as capacidades de adsorção mais baixas.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Biossorventes

Neste trabalho utilizaram-se três tipos de biossorventes: pó de casca de noz, pó de cortiça e cinza de casca de noz.

A noz foi obtida comercialmente, após retirado o fruto seco a casca foi utilizada para realizar os ensaios.

O pó de cortiça foi fornecido pela empresa Amorim & Irmãos.

##### 3.1.1. Pó de Casca de Noz

O pó de casca de noz (Fig. 2) obteve-se a partir da moagem de casca de noz num moinho (Retsch KG) e posteriormente peneirado (Endecotts, nº 9), do qual foi usada a fracção menor que 420 µm. O pó foi seco a uma temperatura de 100°C durante 72 horas. Depois de seco, o pó foi armazenado num exsiccador.



**Figura 2.** Pó de casca de noz.

##### 3.1.2. Pó de Cortiça

O pó de cortiça utilizado não teve qualquer tipo de tratamento (Fig. 3).



**Figura 3.** Pó de cortiça.

### **3.1.3. Cinza de Casca de Noz**

O pó de cinza de noz (Fig.4) obteve-se através da queima do pó de casca de noz com um aquecimento lento e gradual até uma temperatura de 700°C, que depois foi mantido durante 2 horas.



**Figura 4.** Cinza de casca de noz.

### **3.1.4. Caracterização Física**

Foi realizada uma análise da distribuição do tamanho das partículas por difracção de raios laser e polarização da luz de lâmpada de tungsténio, utilizando o equipamento Coulter Counter, modelo LS-230.

### 3.1.5. Caracterização Química

FTIR (Fourier Transform Infrared) – espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier permite a análise qualitativa e quantitativa de uma substância orgânica ou mineral a partir dos grupos funcionais presentes na molécula ou substância em análise. Esta técnica envolve a geração de um feixe de luz numa gama próxima da gama do Infravermelho. O feixe é reflectido para um receptor/transmissor e o espectro recebido é comparado com uma série de espectros de compostos químicos guardados na memória do espectrofotómetro de modo a poderem identificar-se os compostos presentes na amostra [39].

Cada amostra foi previamente seca numa estufa a uma temperatura de 100°C durante 3 horas.

## 3.2. Preparação das Soluções e o Material Utilizado

A solução mãe de crómio (VI) ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) utilizada já se encontrava preparada no laboratório. De modo a obter a concentração de crómio (VI) pretendida fizeram-se diluições da solução inicial.

Foram utilizadas soluções de NaOH (0,1 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M; 0,01 M) e  $\text{HNO}_3$  (0,5 M) para ajuste do pH. Todas as soluções se encontravam preparadas no laboratório.

Todo o material de vidro foi enxaguado com ácido nítrico e posteriormente com água destilada.

## 3.3. Métodos de Análise

### 3.3.1. Doseamento dos Metais

A concentração de iões metálicos em solução foi determinada por espectroscopia de absorção atómica (A Analyst 300 - Perkin Elmer, (Fig. 5) com chama (Ar/Acetileno).



**Figura 5.** Espectroscopia de absorção atômica – A Analyst 300.

A determinação de crómio foi executada nas condições referidas na seguinte tabela 1.

**Tabela 8.** Condições operatórias do EAA-chama para análise dos iões.

Metal	Intensidade da corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Tipo de chama	Gama utilizada ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Limite de detecção ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Cr	13	357,9	0,70	AA*	0-4	0,078	4

\*AA – Chama Ar / Acetileno

A resposta do aparelho foi verificada periodicamente com um padrão de controlo com concentração conhecida.

### 3.4. Procedimento Experimental

#### 3.4.1. Estudo da Cinética de adsorção

As experiências realizaram-se em gobelés, com uma capacidade de 150 mL. Utilizou-se um medidor de pH para registar os valores de pH inicial e final.

Inicialmente a um volume de 100 mL de água destilada adicionou-se uma quantidade previamente pesada (balança – Sartorius Analytic) de biossorvente.

A suspensão foi mantida e homogeneizada através de um agitador magnético (SETA) a uma velocidade de rotação constante.

A agitação foi mantida até o valor de pH estabilizar, acertando-se depois para o valor de pH pretendido através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>.

Por fim adicionou-se o volume de solução de metal para se obter a concentração desejada.

A recolha de amostras do reactor realizou-se com uma pipeta a intervalos de tempo definidos (volume de amostra 8 mL). A amostra foi filtrada em filtros (WHATMAN 42 Ashless 9,0 cm).

As experiências realizaram-se com diferentes concentrações de biossorvente (2; 1; 0,75; 0,5; 0,25 g L<sup>-1</sup>) mantendo o pH e a concentração inicial de crómio (VI) constante.

Mediu-se a concentração de metais dessorvidos da superfície do pó de cinza de noz por análise do lixiviado da mesma. No Anexo 1 encontram-se os resultados obtidos.

### **3.4.2. Equilíbrio de adsorção**

Estudou-se o equilíbrio de adsorção do crómio (VI) nos três tipos de biossorventes, para concentrações iniciais de crómio (0,5; 1; 2,5; 5, 10, 20 mg L<sup>-1</sup>), manteve-se o pH e a concentração de biossorvente constante.

As experiências foram realizadas em gobelés de 150 mL, adicionando a 100 mL de água destilada uma quantidade de biossorvente previamente pesado (balança – Sartorius Analytic).

A suspensão foi mantida e homogeneizada através de um agitador magnético (SETA) a uma velocidade de rotação constante.

A agitação foi mantida até o valor de pH estabilizar, acertando-se depois para o valor de pH pretendido através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>.

Por fim adicionou-se o volume de solução de metal para se obter a concentração desejada

As amostras foram retiradas após 120 minutos, tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre bioissorvente e metal.

### 3.4.3. Efeito do pH

Estudou-se o efeito do pH na quantidade de metal removida, nos três bioissorventes. Para valores de pH próximos dos mencionados na literatura como ótimos, manteve-se constante a concentração inicial de crômio (VI) e a concentração de bioissorvente.

As experiências realizaram-se em gobelés de 150 mL, adicionando a 100 mL de água destilada uma quantidade de bioissorvente previamente pesado (balança – Sartorius Analytic).

A suspensão foi homogeneizada com um agitador magnético (SETA) a uma velocidade de rotação constante, até o valor de pH estabilizar, acertando-se depois para o valor de pH pretendido através da adição de  $H_2SO_4$  ou  $HNO_3$ . Por fim adicionou-se o volume de solução de metal para se obter a concentração desejada.

As amostras foram retiradas após 120 minutos, tempo necessário para se atingir o máximo de remoção do metal.

O pH da solução foi medido utilizando um medidor de pH (HANNA INSTRUMENTS – Hi 8424 microcomputer pH meter com a referência HI 1230, Fig. 6).



**Figura 6.** Medidor de pH.

#### **3.4.4. Redução de Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>**

A presença de matéria orgânica proveniente dos biossorventes reduz o Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup> [40].

O crómio total pode ser quantificado por absorção atómica e o Cr<sup>6+</sup> por um método colorimétrico (Anexo 2) que utiliza um reagente específico – 1,5-difenilcarbazida, que reage apenas com o Cr<sup>6+</sup> e que na presença deste torna a solução violeta.

Para todos os biossorventes foram feitos testes de modo a comprovar a redução do Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>. Os ensaios realizaram-se para uma concentração de biossorvente de 1 g L<sup>-1</sup>, tempo de contacto de 2 horas e um pH de 2,5 e 3.

A análise das amostras realizou-se por espectroscopia de absorção atómica e pelo método colorimétrico.

#### **3.4.5. Desenho factorial**

Para o desenho factorial, neste trabalho foram estudados os parâmetros: concentração de pó de cinza de noz e tempo de contacto (Fig. 7).

O procedimento experimental adoptado foi o mesmo que o referido para o estudo do “Equilíbrio de adsorção”, variando o tempo de contacto e a concentração de pó de cinza.



Figura 7. Experiências decorridas durante o desenho factorial.

Na tabela 9 apresentam-se as experiências realizadas e as condições às quais estas se realizaram.

Tabela 9. Condições dos ensaios realizados para o estudo do desenho factorial ( $2^2$ ).

Ensaio	Concentração de cinza de casca de noz ( $\text{g L}^{-1}$ )	Tempo de contacto (hr)	pH	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	1	2	2,3	19
2	0,75	1	2,3	19
3	1	1	2,3	19
4	0,75	2	2,3	19

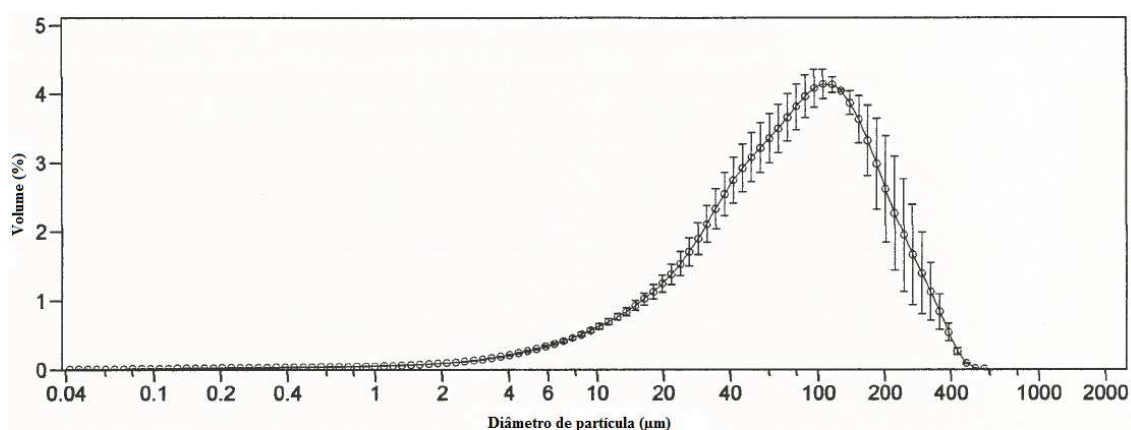
## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo é feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Começa-se pela caracterização dos bio sorventes usados, depois apresentam-se os estudos do efeito da concentração de bio sorvente e do pH na capacidade de remoção e na cinética do processo. Por fim são apresentados os resultados relativos aos estudos de equilíbrio de bio sorção.

### 4.1. Caracterização dos bio sorventes

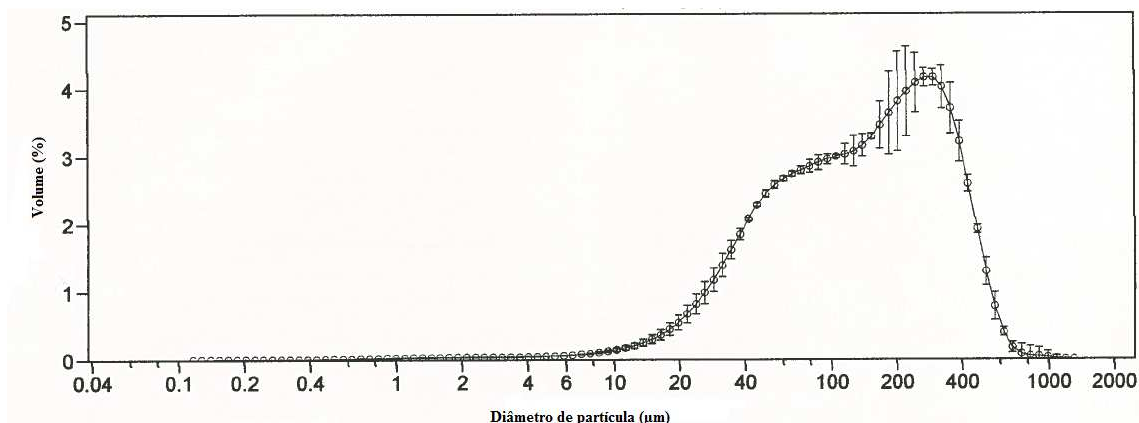
#### 4.1.1. Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica do pó de cortiça, da cinza de casca de noz e pó de casca de noz, encontram-se representados nas seguintes figuras, respectivamente.



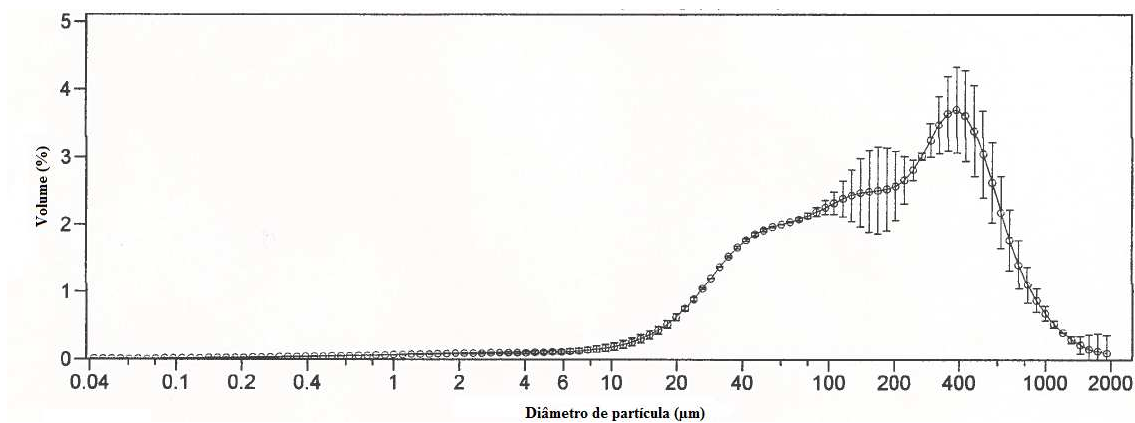
**Figura 8.** Distribuição de tamanhos das partículas de pó de cortiça em porcentagem de volume versus diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ).

Na figura 8 é visível que a média de tamanhos de partícula do pó de cortiça é cerca de  $120 \mu\text{m}$  e que os tamanhos de partícula variam entre  $20$  e  $300 \mu\text{m}$ .



**Figura 9.** Distribuição de tamanhos das partículas de cinza de casca de noz em percentagem de volume versus diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ).

O tamanho das partículas de cinza de casca de noz variam entre 20 e 400  $\mu\text{m}$  e a média de tamanhos é aproximadamente 250  $\mu\text{m}$ .

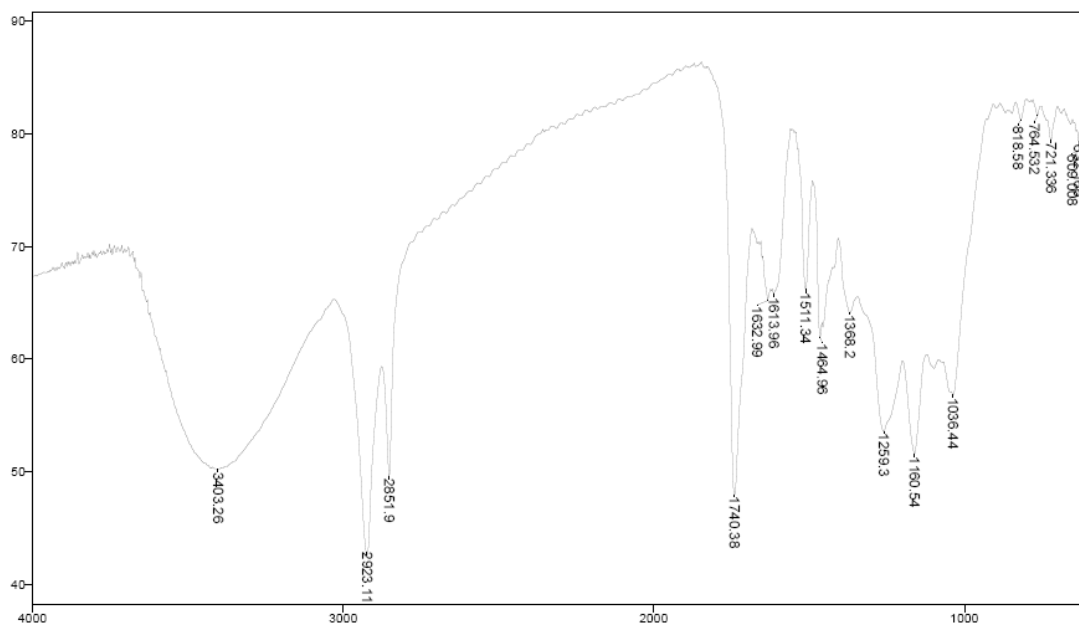


**Figura 10.** Distribuição de tamanhos das partículas de pó de casca de noz em percentagem de volume versus diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ).

Na figura 10 é visível a distribuição de tamanhos de partícula para o pó de casca de noz. A gama de distribuição de tamanhos é bastante alargada variando entre os 20 e 500  $\mu\text{m}$ . A média de tamanhos de partícula é aproximadamente 390  $\mu\text{m}$ .

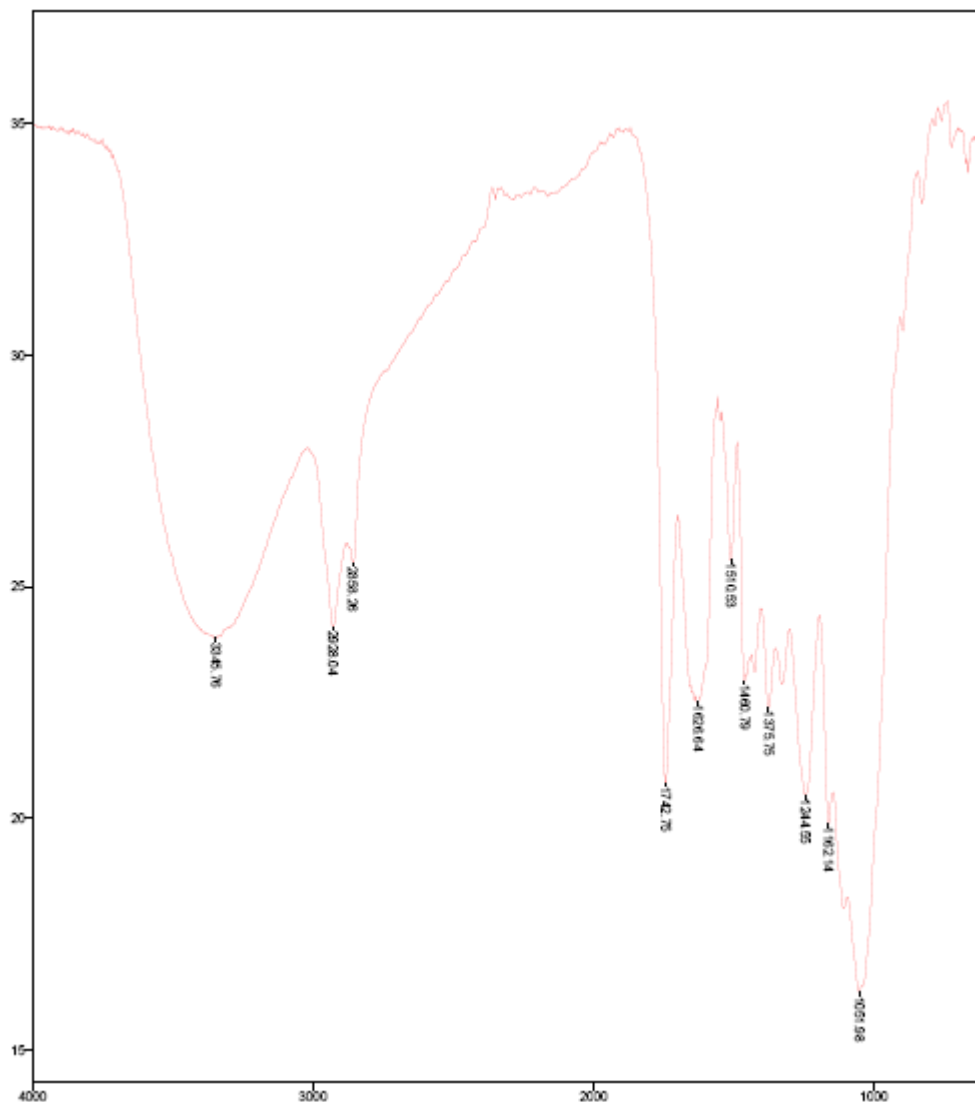
#### 4.1.2. Espectroscopia de infravermelho

Analisou-se por espectroscopia de infravermelho os três biossorventes estudados de modo a identificar os principais grupos funcionais que os compõem. Nas figuras 11 e 12 apresentam-se os espectros do pó de cortiça e pó de casca de noz, respectivamente.



**Figura 11.** Espectroscopia de infravermelho do pó de cortiça, transmitância versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Por análise do espectro de infravermelho é possível identificar uma banda larga a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  que pode atribuir-se à distensão O–H dos grupos hidroxilo da celulose, lenhina ou hemicelulose. Os picos a  $2851$  e  $2923 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à distensão C–H em cadeias alifáticas que podem corresponder também à celulose, lenhina ou hemicelulose. Destacam-se ainda o pico a  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , característico da distensão C=O dos grupos carbonilos. Os picos que surgem a  $1036$ ,  $1160$ ,  $1259 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à distensão C–O dos grupos COH.



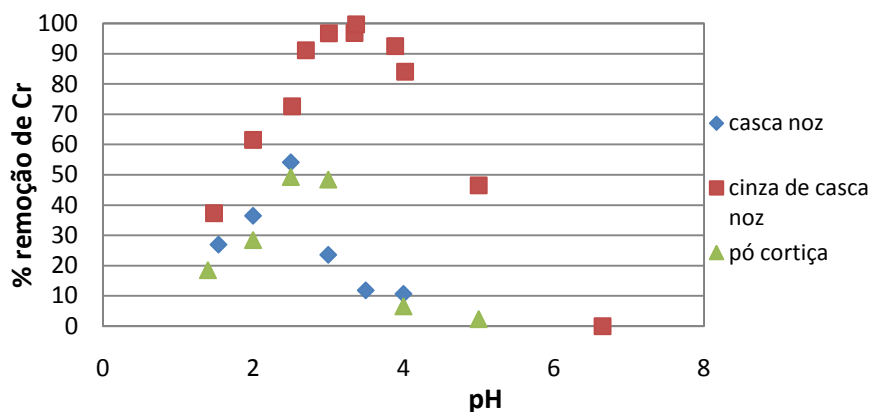
**Figura 12.** Espectroscopia de infravermelho do pó de casca de noz, transmitância versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Por análise do espectro do infravermelho é possível verificar que este apresenta os mesmos grupos funcionais do espectro do pó de cortiça (são ambos materiais celulósicos). Para além dos grupos funcionais presentes no espectro do pó de cortiça este também apresenta um pico a  $1627 \text{ cm}^{-1}$  correspondente a um grupo  $\text{C}=\text{C}$  e os picos que surgem a  $1460$  e  $1375 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a uma flexão de grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ .

O espectro de infravermelho da cinza de casca de noz (não apresentado) apenas apresenta dois picos a  $2300\text{ cm}^{-1}$  que são característicos do dióxido de carbono, produzido durante a queima da casca de noz na mufla. A cinza deverá ser apenas constituída por carbono e minerais.

## 4.2. Estudo do pH

O pH é um factor que influencia a remoção de metais por biossorção, não só porque afecta a especiação dos metais em solução mas também a carga das superfícies adsorventes. Se o metal estiver em solução na forma catiónica, o valor de pH óptimo para o processo de biossorção estará na zona básica, portanto se o metal estiver na forma aniónica o valor óptimo de pH de remoção estará na zona ácida. O valor de pH óptimo também depende dos tipos de adsorvente e dos sítios activos que o constituem. A figura 13 representa a influência do pH na percentagem de crómio (VI) removido para os três biossorventes. Ensaio prévios permitiram concluir que o tempo de contacto suficiente para se estabelecer o equilíbrio era de 2 horas.



**Figura 13.** Efeito do pH na adsorção de crómio nos três biossorventes. Concentração inicial de crómio (VI)  $2,5\text{ mg L}^{-1}$ ,  $1\text{ g L}^{-1}$  de biossorvente, tempo de contacto 2 horas.

É visível que para valores elevados de pH a remoção de crómio (VI) é baixa. O pó de cortiça e a casca de noz apresentam um valor óptimo para a remoção de crómio (VI) cerca de 2,5. A adsorção de crómio (VI) pela cinza de casca de noz é máxima para um valor de pH 3. M. Uysal et al. (2007) obtiveram um valor óptimo pH 2 para a remoção de crómio (VI) por serradura [36]. Um comportamento similar foi observado por E. I. El-Shaffey (2005) que investigou a remoção de crómio de águas residuais usando casca de arroz [41].

Para valores de pH baixos, o bioissorvente está carregado positivamente devido aos iões  $H^+$  presentes em solução, e o crómio (VI) apresenta-se sob a forma de ião  $HCrO_4^-$  (Fig. 14) havendo uma força de atracção entre eles. À medida que o valor de pH aumenta ocorre a desprotonação dos sítios activos das superfícies, a concentração de iões  $H^+$  presentes em solução diminui e ocorre uma diminuição da capacidade de remoção de crómio (VI). O crómio (VI) em solução aquosa aparece sob as formas:  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$  e  $CrO_4^{2-}$  (Fig. 14), dependendo do valor de pH da solução. A fracção de espécies presentes depende da concentração de crómio inicial e do pH da solução.

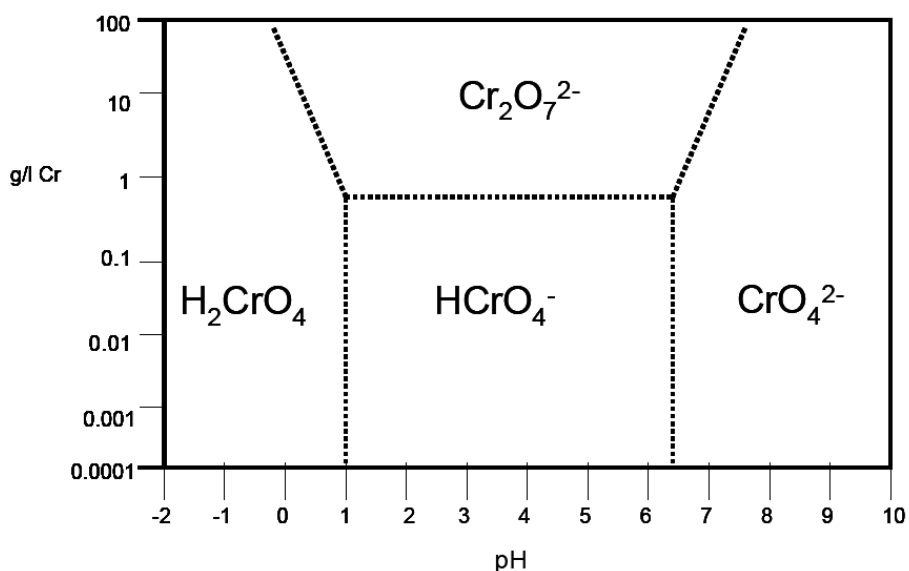


Figura14. Diagrama representativo da especiação do Cr (VI) em função do pH [42].

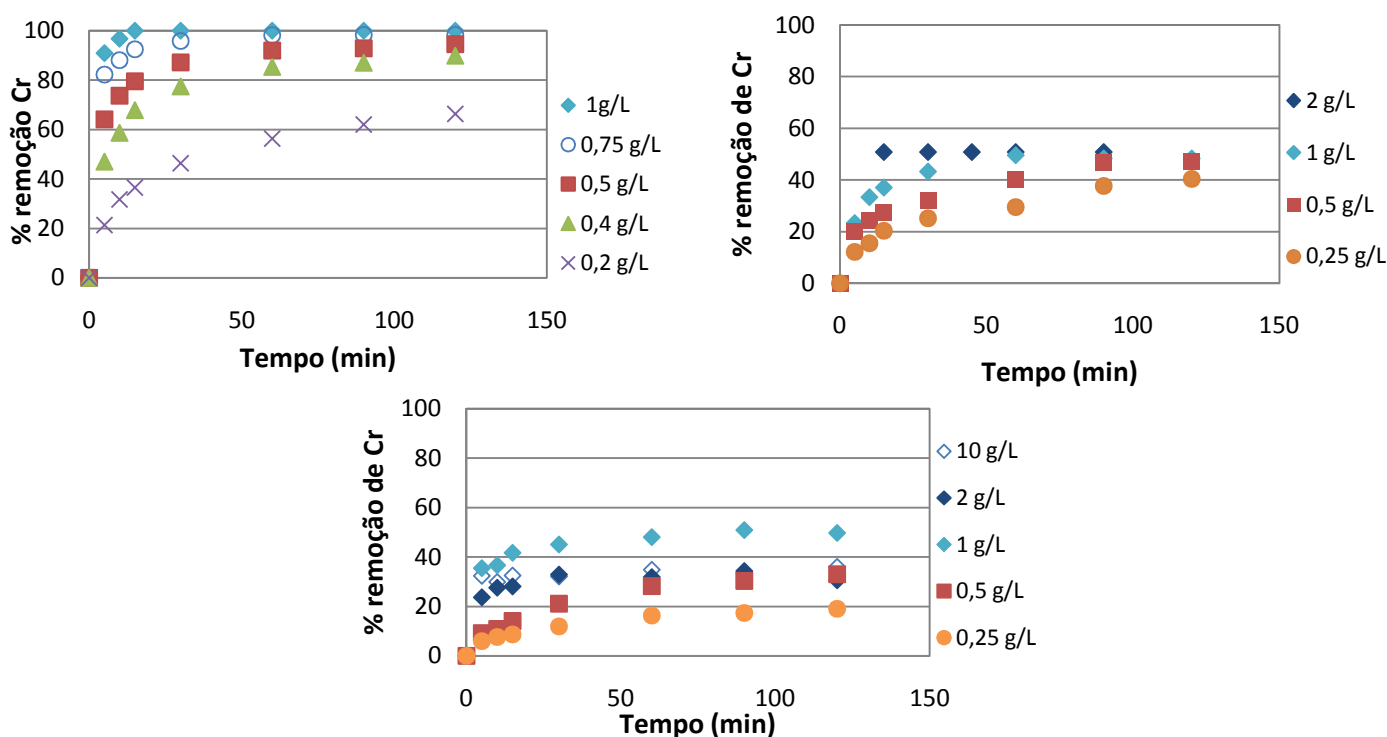
Deste modo a adsorção de crómio (VI) pelos bioissorventes pode ser considerada uma adsorção física. O mesmo concluiu E. Pehlivan et al. (2008) nos estudos realizados com casca de noz, amêndoa e avelã [37].

O estudo das variações do valor de pH da solução, na presença dos bioadsorventes ao longo do tempo revelou que este se manteve constante durante as experiências.

### 4.3. Estudo da cinética de bioadsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção de soluto e é uma das mais importantes características que definem a eficiência de adsorção. A velocidade à qual os metais dissolvidos em soluções aquosas são removidos por adsorventes sólidos é um factor de elevada importância no controlo da qualidade de água. O tempo de equilíbrio é função de muitos factores tais como tipo e forma da biomassa, número e tipo dos sítios activos.

O efeito da quantidade de adsorvente na percentagem de remoção de crómio foi estudado individualmente para cada um dos bioadsorventes. Na figura 15 encontram-se representados os resultados obtidos.



**Figura 15.** Efeito da quantidade de bioadsorvente na adsorção para a cinza de casca de noz, casca de noz e cortiça, respectivamente. Condições de adsorção: concentração inicial de crómio (VI)  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,5 para o pó de casca de noz e cortiça, pH 3 para o pó de cinza de casca de noz.

Verifica-se que a percentagem de remoção de crómio (VI) aumenta ao longo do tempo para os três biossorventes, contudo a partir de 60 minutos permanece aproximadamente constante concluindo-se que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio é de aproximadamente 90 minutos. A rápida adsorção pode ser justificada pelo elevado número de centros activos livres.

A figura sugere que a adsorção pode ser dividida em dois estados, um no qual a velocidade de adsorção é elevada e outro, em que a superfície fica saturada e a velocidade de adsorção é muito baixa.

É visível que a percentagem de remoção é mais elevada para a cinza de noz do que para os outros biossorventes. Este fenómeno pode dever-se a uma maior área superficial da cinza de casca de noz. A percentagem de remoção atinge os 50% para o pó de e de casca de noz e 100% para a cinza de casca de noz.

Para o pó de casca de noz e cinza de casca de noz é visível que a capacidade de remoção de crómio aumenta com o aumento da concentração de biossorvente, como seria de esperar porque aumenta a quantidade de sítios activos livres disponíveis, sendo a quantidade de crómio removido mais elevada. Para o pó de cortiça existe um comportamento anormal para concentrações superiores a  $1\text{g L}^{-1}$  de biossorvente, verifica-se uma diminuição na capacidade de remoção de crómio. Isto pode dever-se ao facto de se formarem aglomerados de adsorvente, o que resulta numa diminuição da área superficial e da quantidade de sítios disponíveis para adsorção. A formação de aglomerados foi visível a “olho nu” durante as experiências. V. K. Garg et al. (2004), também se depararam com a mesma situação na remoção de crómio com serradura tratada com ácido sulfúrico [43].

Como seria de esperar os tempos de equilíbrio são função da quantidade de adsorvente, uma vez que para uma maior quantidade de adsorvente o equilíbrio se atinge mais rapidamente, porque existe uma maior quantidade de sítios de activos.

Na tabela 10 estão apresentados os parâmetros e os coeficientes de correlação dos para os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem de Lagergren (Eqs. 5 e 6).

**Tabela 10.** Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem de Lagergren, para as cinéticas dos biossorventes para diferentes concentrações de adsorvente e coeficientes de correlação de ajustes lineares.

	Concentração biossorvente (g L <sup>-1</sup> )	Lagergren pseudo-1 <sup>a</sup> ordem		Lagergren pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Casca noz	2	-	-	-	-
	1	0,06± 0,01	0,951	0,17±0,02	0,998
	0,5	0,024±0,003	0,991	-	-
	0,25	0,016±0,003	0,894	0,008±0,004	0,938
Cinza casca noz	1	0,34±0,08	0,953	1,6±0,1	1
	0,75	0,098±0,02	0,946	0,38±0,02	0,999
	0,5	0,053±0,007	0,886	0,02±0,01	0,975
	0,4	0,035±0,005	0,921	0,013±0,001	0,974
	0,2	0,028±0,002	0,980	0,012±0,003	0,987
Pó cortiça	10	0,10±0,02	0,798	0,74 ±0,20	0,998
	2	0,23 ±0,04	0,975	0,48±0,09	0,994
	1	0,075 ±0,009	0,964	0,18±0,02	0,998
	0,5	0,027±0,002	0,989	0,023±0,019	0,968
	0,25	0,026±0,002	0,982	0,022±0,018	0,961

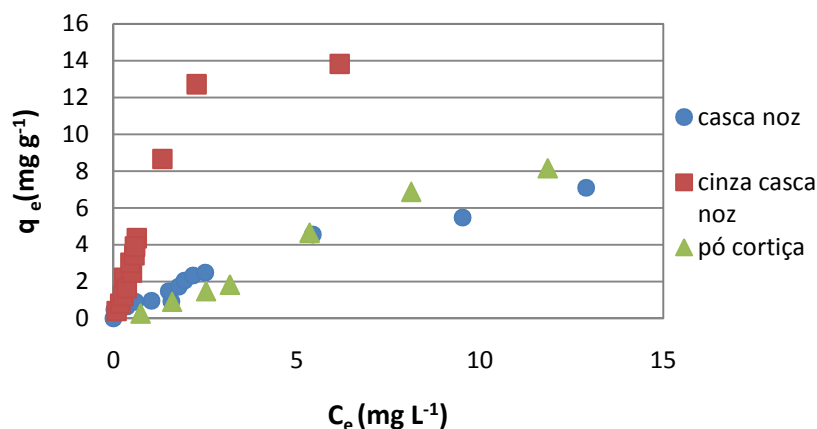
O modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem é o que melhor ajusta os resultados experimentais, apresentando coeficientes de correlação mais elevados (R<sup>2</sup>> 0,975).

Resultados semelhantes foram obtidos por N. K. Hamadi et al. (2001) na utilização de serradura e por D. Mohan et al. (2005) na utilização de carvão activado [44,45]. Estes resultados permitiram concluir que a quantidade óptima de biossorvente a utilizar perante as condições experimentais é de 1 g L<sup>-1</sup>.

#### 4.4. Estudo equilíbrio de biossorção

Os dados de equilíbrio de adsorção são representados por isotérmicas de adsorção que correspondem à relação que existe, entre a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $q_e$ ) e a concentração de soluto de equilíbrio ( $C_e$ ). Estes dados são muito importantes na descrição do comportamento entre o adsorvente e o adsorvato.

Na figura 16 apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio de adsorção para os três biossorventes.



**Figura 16.** Isotérmicas de equilíbrio de adsorção para os três biossorventes. Condições de adsorção: tempo de contacto 2 horas, 1  $\text{g L}^{-1}$  de biossorventes, pH 2,5 para o pó de cortiça e de casca de noz e 3 para a cinza de casca de noz.

A capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio em solução tende para um “patamar” que corresponde à saturação dos sítios activos das superfícies.

A capacidade de adsorção do pó de cinza de noz é mais elevada do que a dos outros biossorventes, e o equilíbrio de adsorção estabelece-se para concentrações mais baixas.

Na tabela 11 apresenta-se os ajustes dos resultados experimentais aplicados aos modelos de Freundlich e Langmuir (Eqs. 3 e 4) para os três biossorventes.

**Tabela 11.** Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir e coeficientes de correlação dos ajustes. Condições de adsorção: pH 2,5 para o pó de noz e cortiça, pH 3 para o pó de cinza de noz, 1 g L<sup>-1</sup> de bioissorventes, tempo de contacto 2 horas.

	Freundlich			Langmuir		
	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Casca noz	1,3±0,2	1,4±0,1	0,980	0,98±0,05	13±1	0,985
Cinza casca noz	6,1±0,1	1,1±0,1	0,966	17,5±0,1	0,7±0,4	0,967
Pó cortiça	2,3±0,1	1,3±0,3	0,983	9,9±0,1	0,3±0,2	0,821

Os resultados demonstram que o pó de cinza de noz apresenta maior capacidade de adsorção de crómio (VI) do que os outros bioissorventes para as condições estudadas. De um modo geral o modelo que melhor se aplica é o modelo de Freundlich.

A capacidade de adsorção de crómio (VI) por pó e cinza de casca de noz e cortiça são: 1,3; 6,1 e 2,3 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A variação nas capacidades de adsorção para diferentes adsorventes pode estar relacionada com o tipo e concentração dos grupos presentes na superfície destes, que podem ser responsáveis pela adsorção de iões metálicos de solução. A. K. Bhattacharya et al. (2007), também chegaram a esta conclusão nos seus diversos estudos com adsorventes de baixo custo [46].

#### 4.5. Redução de crómio (VI) a crómio (III)

No sentido de saber qual o estado de oxidação do crómio na solução residual (após contacto com o bioissorvente) mediu-se a concentração de crómio total por espectroscopia de absorção atómica e o crómio (VI) por um método de análise específico para este composto. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 12.

**Tabela 12.** Estudo da redução de crómio (VI) a crómio (III). Condições de adsorção: concentração inicial crómio (VI) 2,5 mg L<sup>-1</sup>, tempo de contacto 2 horas e pH 2,5 para os pós de noz e cortiça e 3 para a cinza de casca de noz.

Biossorvente	pH	Tempo contacto (min)	Concentração de crómio (VI) média (mg L <sup>-1</sup> ) ± desvio padrão	Concentração de crómio total média (mg L <sup>-1</sup> ) ± desvio padrão
Casca de noz	2,5	120	0,000±0,000	1,330±0,007
Cinza de casca noz	3,0	120	0,000±0,000	0,102±0,002
Pó Cortiça	2,5	120	0,000±0,000	1,570±0,024

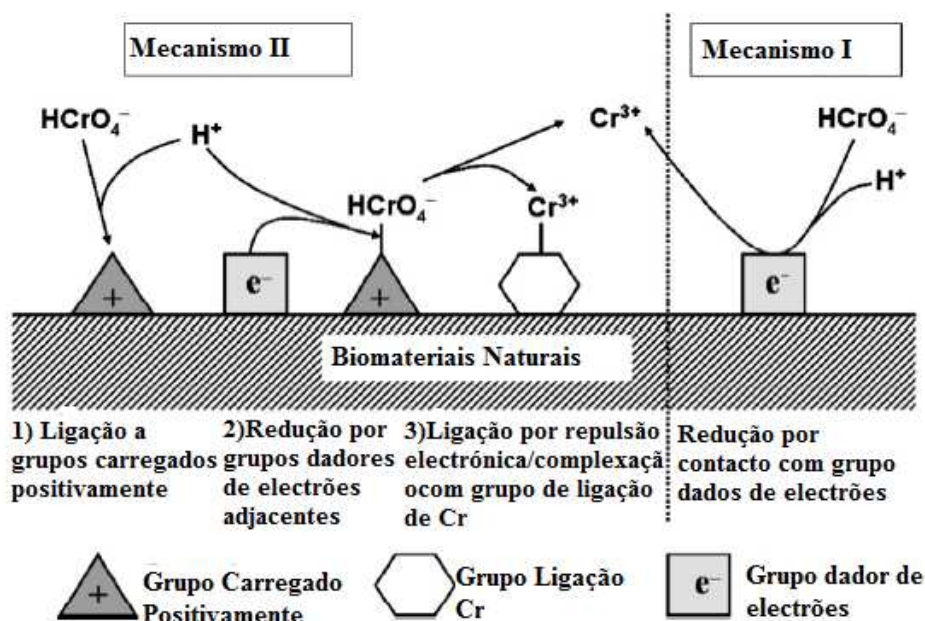
Como se pode verificar pela tabela acima, o crómio não adsorvido é reduzido a Cr (III).

Daneshvar et al. (2002) e Dupont e Guillon (2003), concluíram que os materiais celulósicos têm capacidade de reduzir o crómio (VI) a crómio (III) em condições de pH ácido. [47,48]

D. Park et al. (2007), estudaram a remoção de crómio (VI) a crómio (III) por biomateriais naturais (entre os quais a noz) e propuseram 2 possíveis mecanismos de adsorção deste metal por biomateriais:

O crómio (VI) pode ser removido por redução directa ou indirecta. No mecanismo I (Fig. 17) o crómio (VI) é reduzido a crómio (III) em solução, pelo contacto com grupos dadores de electrões do biomaterial, e o crómio (III) forma complexos com os biomateriais. No mecanismo II (Fig. 17) a remoção consiste em três passos: (i) ligação do crómio (VI) aniónico aos grupos positivos presentes nos biomateriais, (ii) redução de crómio (VI) a crómio (III) por grupos dadores de electrões adjacentes, (iii) libertação do crómio (III) em solução devido a repulsão electrónica entre os grupos carregados positivamente e o crómio (III). À medida que o pH da solução baixa, um elevado número de iões H<sup>+</sup> podem acoplar-se aos grupos carboxilo e amina presentes nas superfícies dos biomateriais transformando-os em grupos positivos o que facilita a remoção de crómio (VI). Um valor de pH baixo acelera as reacções REDOX em ambos

os mecanismos (I e II). O mecanismo de adsorção I e II dependem do pH da solução, temperatura, biomaterial e concentração de crómio (VI) [49].



**Figura17.** Mecanismos propostos de biossorção de crómio (VI) por biomateriais. O crómio (VI) é removido das soluções por biomateriais naturais pelo método directo (I) ou indirecto (II) (adaptado de D. Park et al. [49]).

Estes mecanismos de adsorção do crómio (VI) podem justificar a redução a crómio (III) observada neste mesmo trabalho. O facto de ocorrer esta redução é benéfico uma vez que o crómio (III) é menos tóxico e portanto menos poluente para o ambiente.

Estes mecanismos poderão sugerir que no caso da cinza, a sua queima poderá ter sido incompleta ou poderá possuir minerais à superfície com poder redutor uma vez que esta não possui grupos funcionais capazes de reduzir o Cr(VI) uma vez que é apenas constituída por carbono.

#### 4.6. Desenho factorial

Na tabela 13 encontram-se os resultados obtidos para a experiência de desenho factorial ( $2^2$ ) e os respectivos duplicados. O factor *A* representa a concentração de

biossorvente e  $B$  o tempo de contacto. A variável de resposta estudada foi a concentração de crómio.

**Tabela 13.** Resultados experimentais para a experiência de desenho factorial ( $2^2$ ).

Combinação de tratamento	A	B	AB	Concentração de crómio		Total	Concentração média de crómio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $\pm$ desvio padrão
				(mg L <sup>-1</sup> )			
(1)	-	-	+	0,702	0,799	1,501	0,751 $\pm$ 0,069
a	+	-	-	0,843	0,914	1,757	0,879 $\pm$ 0,051
b	-	+	-	0,857	0,85	1,707	0,854 $\pm$ 0,005
ab	+	+	+	1,040	0,968	2,008	1,004 $\pm$ 0,051

De modo a avaliar a influência do efeito de cada factor e da sua interacção, estes foram calculados e os resultados apresentam-se na tabela 14. No anexo 3 está apresentado o exemplo de cálculo de todos os valores aqui apresentados.

**Tabela 14.** Valores dos efeitos de cada factor e da sua interacção.

Efeito	
A	0,390
B	0,114
AB	0,011

Os valores obtidos indicam que o factor  $A$  - concentração de biossorvente é significativo e afecta a resposta positivamente. Os efeitos do factor  $B$  e da interacção  $AB$  parecem influenciar menos o sistema.

A importância destes factores pode ser confirmada com a análise de variância (ANOVA), calculando a soma dos quadrados de  $A$ ,  $B$ ,  $AB$ , a soma total de quadrados e a soma dos quadrados dos erros (Eqs. 10,11,12,13,14,18 e 19). Na seguinte tabela são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 15. Análise de variância ANOVA.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	$F_0$	Valor $p$
A	0,039	1	0,039	15,762	0,017
B	0,026	1	0,026	10,611	0,310
AB	0,000	1	0,000	0,103	0,764
Erro	0,010	4	0,002	-	-
Total	0,075	7	0,068	-	-

A análise de variância confirma as conclusões anteriormente apresentadas. A concentração de biossorvente é o único factor que afecta a percentagem de remoção de crómio, e o seu efeito é positivo, o correspondente valor de  $p$ , probabilidade de que o valor tão elevado para  $F_0$  seja unicamente devido ao acaso, ou seja, a probabilidade de qual tenha ocorrido é quase nula.

Numa última fase calculam-se os resíduos aplicando o modelo de regressão (Eq. 20). Para avaliar se algum dos valores dos resíduos é aberrante (“outlier”) é apresentado na figura 18.

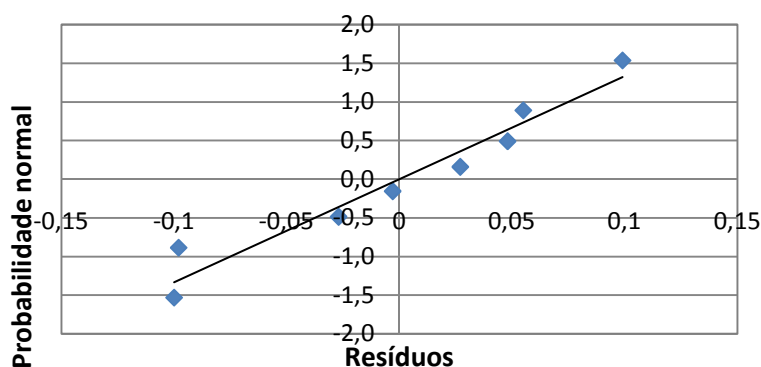


Figura 18. Probabilidade normal para os resíduos.

O gráfico indica que o resíduo  $e_1 = -0,098$  é um valor aberrante (o que mais se afasta da recta) e que os restantes resíduos se ajustam ao modelo de regressão aplicado.

## 5. Conclusão

O pó de casca de noz, pó de cinza de casca de noz e cortiça revelaram-se adsorventes eficientes na remoção de crómio (VI) de soluções aquosas.

O pH influencia a capacidade de remoção de crómio (VI) de soluções aquosas. O pH ótimo obtido para o pó de noz e cortiça foi 2,5 e para o pó de cinza de noz foi 3. O pó de cinza de noz revelou-se o adsorvente mais eficaz na remoção de crómio (VI) o que permite concluir que a queima de pó de casca de noz o torna um adsorvente mais eficaz embora o processo se torne menos viável economicamente.

Nos estudos cinéticos verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren é o que melhor ajusta os dados. Os valores das constantes de velocidade obtidos para o pó de noz e cinza e cortiça foram: 0,17; 1,6; 0,18,  $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ , respectivamente. O estudo da cinética em função da quantidade de massa de adsorvente revelou que para todos os adsorventes um aumento na concentração de adsorvente revela um aumento da velocidade de adsorção e da percentagem de remoção de crómio (VI). Para o pó de cortiça, em concentrações superiores a  $1 \text{ g L}^{-1}$  a percentagem de remoção diminui devido à formação de agregados de adsorvente e à consequente diminuição de área superficial.

Os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram-se aos dados de adsorção de crómio (VI). Os resultados sugerem que o modelo de Freundlich é o mais adequado para os processos estudados. O equilíbrio foi atingido após um tempo de contacto de 90 minutos. As capacidades de adsorção obtidas para o pó de noz, cinza e cortiça foram: 1,3; 6,1 e 2,3 mg de crómio por g de adsorvente, respectivamente.

A redução de crómio (VI) a crómio (III) foi estudada e comparada com os resultados obtidos por outros autores e permite concluir que os biomateriais são responsáveis por este fenómeno de redução uma vez que possuem na sua composição grupos funcionais responsáveis por este mecanismo. A redução de crómio (VI) é benéfica uma vez que o crómio (III) é menos tóxico. Os resultados obtidos permitem concluir que a remoção de crómio hexavalente deve-se sobretudo a uma adsorção física, especialmente para valores baixos de pH, associada à redução de crómio (VI) a crómio (III).

As experiências de desenho factorial permitiram concluir que a concentração de biossorvente é um factor que influencia mais a remoção de crómio do que o tempo de contacto.

Os pós de casca de noz e de cortiça são facilmente obtidos na natureza ou como resíduos de indústrias corticeiras e podem ser usadas como adsorventes de baixo custo por pequenas indústrias que possuam baixas concentrações de crómio (VI) nos seus efluentes.

## **6. Avaliação do trabalho**

### **6.1. Objectivos Realizados**

Os objectivos do trabalho foram atingidos uma vez que se conseguiram realizar todos os estudos inerentes à remoção de crómio (VI) em todos os adsorventes pretendidos.

### **6.2. Outros trabalhos realizados e Limitações**

Estudou-se a remoção de cobre com o pó de cinza de noz, no entanto este estudo foi abandonado devido a limitações relacionadas com o material utilizado nas experiências (os filtros utilizados nas experiências retinham o metal) e o tempo disponível para realizar o trabalho.

O estudo de desenho factorial foi também um acréscimo ao trabalho uma vez que permitiu conhecer e estudar esta ferramenta de trabalho, que permitiu de entre dois factores, determinar o que tem mais influência nos resultados obtidos.

O estudo da redução de crómio (VI) a crómio (III) surgiu durante os trabalhos realizados e revelou-se importante na compreensão do mecanismo de remoção do metal, permitindo comparar este estudo com outros realizados por outros autores e retirar conclusões acerca do mecanismo de adsorção do metal.

### **6.3. Trabalho futuro e apreciação final**

De um modo geral a experiência foi enriquecedora uma vez que permitiu entrar em contacto com o mercado de trabalho, interagindo com os diversos agentes que fazem parte deste. Estas experiências são importantes na medida em que complementam o conhecimento literário e académico com um conhecimento empírico que em muito ajuda ao desenvolvimento intelectual e profissional.

Como continuação deste trabalho poderia estudar-se a remoção de crómio (VI) pelos mesmos biossorventes mas num processo em contínuo, com vista ao estudo da viabilidade de aplicação do processo em maior escala; fazer uma caracterização dos biossorventes em termos de área superficial e porosidade de modo a encontrar justificação para as diferenças encontradas na capacidade de biossorção.

## 7. Referências bibliográficas

- [1] - Krishnani, K. K., Meng, X., Christidoulatos, C., Boddu, V. M., “*Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk*”, Journal of Hazardous Materials (2007).
- [2] - Brower, J. B., Ryan, R. L., Pazirandeh, M., “*Comparison of ion exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater*”, Environmental Science Technology 31 (1997), 2910-2914.
- [3] - Sari, A., Tuzen, M., Uluozlu, O. D., Soylak, M., “*Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (Cladonia furcata) biomass*”, Biochemical Engineering Journal 37 (2007), 151-158.
- [4] - Perry, R. H., Green, D. W., “*Perry’s chemical engineers’ handbook*”; 7<sup>th</sup> edition, New York: McGraw Hill, 1998, English, 0-07-115982-7.
- [5] - Rollinson, C., “*Comprehensive inorganic chemistry*”, 3<sup>rd</sup> edition, Oxford: Pergamon Press, 1975, 623-700.
- [6] - Agarwal, G. S., Bhuptawat, H. K., Chaudhari, S., “*Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindus indica seeds*”, Bioresource Technology 97 (2006), 949-956.
- [7] - Hossain, M. A., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S., “*Optimization of parameters for Cr(VI) adsorption on used black tea leaves*”, Adsorption 11 (2005), 561-568.
- [8] - Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer’eb, M., “*Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents*”, Advances in Environmental Research, 6(2002), 533-540.
- [9] - Diário da República, artigo nº 176/98, série I-A.

- [10] - Bini, C., Maleci, L., Romani, A., “*The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy*”, Journal of Geochemical Exploration (2007).
- [11] - [www.atsdr.cdc.gov/](http://www.atsdr.cdc.gov/) consultado em 12/12/2007.
- [12] - [www.nehc.med.navy.mil/ep/](http://www.nehc.med.navy.mil/ep/) consultado em 12/12/2007.
- [13] – Sedman, R. M., Beaumont, J., McDonald, T. A., Reynolds, S., Krowech, G., Howd, R., “*Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water*”, Journal of Environmental Science and Health part c 24(2006), 155-182.
- [14] - Baralkiewicz, D., Siepak, J., “*Chromium, Nickel and Cobalt in environmental samples and existing legal norms*”, Polish Journal of Environmental Studies 8 (1999), 201-208.
- [15] - Kurniawan, T. A., Chan, Gilbert, Y. S., Lo, W., Babel, S., “*Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*”, Chemical Engineering Journal 118 (2006), 83-98.
- [16] - Kurniawan, T. A., Chan, Gilbert, Y. S., Lo, “*Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*”, Journal of Hazardous Materials B 219 (2006), 80-100.
- [17] - Miranda, O. M. D. “*Biossorção de Cd(II), Cu(II) e Cr(III) na alga marinha Fucus Spiralis*”, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Porto (2003).
- [18] - Figueiredo, L., Orfão, J.J. M.,”*Apontamentos de Química Física Complementar: “Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos”*”, Laboratório de Catálise de Materiais – FEUP.
- [19] - Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., “*Biosorption of hexavalente and trivalent chromium by palm flower (Borassus aethiopum)*”, Chemical Engineering Journal (2007).

- [20] - Bohumil Volesky, “*Biosorption of heavy metals*”, Boca Raton: CRC Press, 1990, English, 0-8493-4917-6.
- [21] - Kumar, R., Bishnoi, N. R., Garima, Bishnoi, K., “*Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass*”, Chemical Engineering Journal 135(2008), 202-208.
- [22] - Niu, H., Volesky, B., “*Biosorption of chromate and vanate species with wastecrab shells*”, Hydrometallurgy 84 (2006), 28-36.
- [23] - Chubar, N., Carvalho, J. R., Correia, M. J. N., “*Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II)*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 230 (2004), 57-65.
- [24] - Villahuesca, I., Fiol, N., Cristiani, F., Floris, C., Lai, S., Nurchi, V. M., “*Copper(II) and nickel (II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study*”, Polyhedron 21 (2002), 1363-1367.
- [25] - [www.amorim.pt](http://www.amorim.pt) consultado em 20/12/2007.
- [26] - Labuckas, D. O., Maestri, D. M., Perelló, M., Martínez, M. L., Lamarque, A. L., “*Phenolics from walnut (Juglans regia L.) kernels: antioxidant activity and interactions with proteins*”, Food Chemistry 107 (2008), 607-612.
- [27] - [www.gpp.min-agricultura.pt/](http://www.gpp.min-agricultura.pt/) consultado em 20/12/2007.
- [28] - Kiran, B., Kaushik, A., “*Chromium binding capacity of Lyngbya putealis exopolysaccharides*”, Biochemical Engineering Journal 38 (2008), 27-54.
- [29] - Montgomery, D. C.; “*Introduction to statistical quality control*”, 5<sup>th</sup>, New York: John Wiley and Sons, 2005, English, 0-471-66122-8, pags. 555-573.
- [30] - Aksu, Z., Akpınar, D., “*Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge*”, Biochemical Engineering 7 (2001), 183-193.

[31] - Aksu, Z., Acikel, U., Kabasakal, E., Tezer, E., “*Equilibrium of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge*”, Water Research 36 (2002), 3063-3073.

[32] - Nasernejad, B., Zadeh, T. E., Pour, B. B., Bygi, M. E., Zamani, A., “*Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu (II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues*”, Process Biochemistry 40 (2005), 1319-1322.

[33] - Dubey, S. P., Gopal, K., “*Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study*”, Journal of Hazardous Materials 145(2007), 465-470.

[34] - Gupta, V. K., Rastogi, A., “*Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium Nostoc muscorum biomass*”, Journal of Hazardous Materials (2007).

[35] – Namasivayam, C., Sureshkumar, M. V., “*Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent*”, Bioresource technology (2007).

[36] – Uysal, M., Ar, I., “*Removal of Cr(VI) from industrial wastewater by adsorption part I: Determination of optimum conditions*”, Journal of Hazardous Materials 149 (2007), 482-491.

[37] – Pehlivan, E., Altun, T., “*Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell*”, Journal of Hazardous Materials (2008).

[38] – Murphy, V., Hughes, H., Mcloughlin, P., “*Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass*”, Chemosphere 70(2008), 1128-1134.

[39] - [www.bikalabs.com/helpcentre/glossary/ftir](http://www.bikalabs.com/helpcentre/glossary/ftir) consultado em 21/01/2007.

[40] - Fiol, N., Escudero, C., Villahuesca, I., “*Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark*”, Bioresource Technology (2007).

- [41] - El-shaffey, E.I., “*Behaviour of reduction-sorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a modified rice husk*”, Water, Air, Soil Pollut 163(2005), 81-102.
- [42] – Dionex, Technical note 26 LPN 34398-01 1M 7/96, (1996) Dionex Corporation
- [43] - Garg , V. K., Gupta, R., Kumar, R., Gupta, R. K., “*Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust*”, Bioresource Technology 92(2004), 79-81.
- [44] - Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., Lu, M. G. Q., “*Adsorption kinetics for removal of chromium (VI) by adsorbents derived from used tyres and sawdust*”, Chemical Engineering Journal 83(2001), 95-105.
- [45] - Mohan, D., Singh, V. K., “*Removal of hexavalente chromium from aqueous solutions using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth*”, Industrial and Chemical Research 44(2005), 1027-1042.
- [46] - Bhattacharaya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., Das, S. K., “*Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents*”, Chemical Engineering Journal (2007).
- [47] - Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S., “*Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake*”, Journal of Hazardous Materials 94 (2002), 49-61.
- [48] - Dupont, L., Guillon, E., “*Removal of hexavalente chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran*”, Environmental Science and Technology 37(2003), 4235-4241.
- [49] - Park, D., Lim, S., Yun, Y., Park, J. M., “*Reliable evidences that the mechanism of hexavalente chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction*”, Chemosphere 70 (2007), 298-305.

## ANEXO 1

Na análise do lixiviado de cinza de noz foi quantificada a presença de alguns metais. Os resultados encontram-se na tabela 16, a solução foi analisada por Espectroscopia de Absorção Atômica.

**Tabela 16.** Quantidade de metais presente no lixiviado de cinza de casca de noz.

Metais	Cobre	Ferro	Níquel	Manganês	Zinco	Chumbo	Arsénico
Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	0,03	0,10	0,04	0,04	0,12	0,05	0,004

## ANEXO 2

Procedimento experimental do método colorimétrico:

- Num balão de 100 mL colocam-se 5 mL de amostra;
- Adiciona-se água até perfazer metade do volume do balão, e de seguida 4 mL de  $H_3PO_4$  e 2 mL de 1,5-difenilcarbazida;
- Após 10 minutos mede-se a absorvância no espectrofotómetro (DR/200 Direct Reading Spectrophotometer, HACH – Fig. 19) a um comprimento de onda de 540 nm, utilizando como referência um branco que possui apenas água e os restantes reagentes.



**Figura 19.** Espectrofotómetro UV-Visível de feixe simples.

### ANEXO 3

Na tabela 17 encontram-se os resultados obtidos para a experiência de desenho factorial ( $2^2$ ) e os respectivos duplicados. O factor *A* representa a concentração de biossorvente e *B* o tempo de contacto. A variável de resposta estudada foi a percentagem de remoção de crómio.

**Tabela 17.** Resultados experimentais para a experiência de desenho factorial ( $2^2$ ).

Combinação de tratamento	A	B	AB	Concentração de crómio (mg L <sup>-1</sup> )		Total	Média ± desvio padrão
(1)	-	-	+	0,702	0,799	1,501	0,751±0,069
a	+	-	-	0,843	0,914	1,757	0,879±0,051
b	-	+	-	0,857	0,85	1,707	0,854±0,005
ab	+	+	+	1,04	0,968	2,008	1,004±0,051

Para avaliar os efeitos de cada factor e da sua interacção, recorreu-se às equações 7,8 e 9:

$$A = \frac{1}{2 \times 2} [1,757 + 2,008 - 1,707 - 1,501] = 0,390$$

$$B = \frac{1}{2 \times 2} [1,707 + 2,008 - 1,757 - 1,501] = 0,114$$

$$AB = \frac{1}{2 \times 2} [2,008 + 1,501 - 1,757 - 1,507] = 0,011$$

A importância destes factores pode ser confirmada com a análise de variância ANOVA). As somas dos quadrados de *A*, *B*, *AB*, a soma total de quadrados e a soma dos quadrados dos erros da seguinte forma (Eqs. 10,11,12,13 e 14):

$$SS_A = \frac{1}{4 \times 2} [1,757 + 2,008 - 1,707 - 1,501]^2 = 0,039$$

$$SS_B = \frac{1}{4 \times 2} [1,707 + 2,008 - 1,757 - 1,501]^2 = 0,026$$

$$SS_{AB} = \frac{1}{4 \times 2} [1,501 + 2,008 - 1,757 - 1,707]^2 = 0,000$$

$$SS_T = 0,702^2 + 0,799^2 + 0,843^2 + 0,914^2 + 0,857^2 + 0,850^2 + 1,04^2 + 0,968^2 - \frac{(1,501 + 1,757 + 1,707 + 2,008)^2}{2 \times 4} = 0,075$$

$$SS_E = SS_T - (SS_A + SS_B + SS_{AB}) = 0,010$$

Para o cálculo da análise de resíduos utiliza-se o modelo de regressão (Eq. 20) aplicado aos dados. Para o exemplo apresentado, uma vez que a concentração de biossorvente é a única variável que pode afectar o sistema, o modelo de regressão é:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \chi_1$$

$\chi_1$  é uma variável codificada para a concentração de biossorvente, de modo que para os níveis inferior e superior deste factor  $\chi_1$  vale -1 e +1, respectivamente.

Utilizando o método dos mínimos quadrados obtém-se o seguinte modelo:

$$Y = 0,872 + \frac{0,139}{2} \times (-1) = 0,802$$

$$Y = 0,872 + \frac{0,139}{2} \times (1) = 0,941$$

Aplicando esta informação aos replicados nos pontos obtém-se os resíduos para os pontos (1):

$$e_1 = 0,702 - 0,802 = -0,100$$

$$e_2 = 0,799 - 0,802 = -0,003$$

*a:*

$$e_1 = 0,843 - 0,941 = -0,098$$

$$e_2 = 0,914 - 0,941 = -0,027$$

*b:*

$$e_1 = 0,857 - 0,802 = 0,055$$

$$e_2 = 0,850 - 0,802 = 0,048$$

*ab:*

$$e_1 = 1,040 - 0,941 = 0,099$$

$$e_2 = 0,968 - 0,941 = 0,027$$

Para avaliar o se algum dos resíduos é um valor aberrante pode constrói-se um gráfico de probabilidade normal. Estes valores foram obtidos recorrendo à utilização da ferramenta “*Norm Prob Plot*” da máquina de calcular “*Texas Instruments, Voyage 200*”. Na seguinte tabela encontram-se os valores obtidos para a probabilidade normal dos respectivos resíduos.

**Tabela 18.** Valores obtidos para a probabilidade normal dos resíduos.

Resíduos	Probabilidade Normal
-0,100	-1,534
-0,098	-0,887
-0,027	-0,489
-0,003	-0,157
0,027	0,157
0,048	0,489
0,055	0,887
0,099	1,534