



Remoção de poluentes de águas residuais usando resíduos da indústria alimentar

DANIELA ALEXANDRA TORRÃO DE ABREU

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Ramo de Processos Químicos

Orientadoras:

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos
Doutora Ana Maria Garcia Henriques Barreiros Joanaz de Melo

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Doutor Nelson Guerreiro Cortez Nunes
Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Setembro 2017

Para a minha mãe.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

Agradecimentos

Terminado este trabalho, quero expressar os mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que me apoiaram durante a sua elaboração:

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos e Professora Doutora Ana Maria Garcia Henriques Barreiros Joanaz de Melo, por toda a disponibilidade demonstrada, por todos os conhecimentos que me transmitiram e por aquilo que fizeram para que tudo decorresse da melhor forma possível.

Aos Doutores Manuel Matos, José Coelho, Celeste Serra, Ângela Nunes, Nelson Nunes e Jaime Puna pela disponibilização de alguns reagentes e equipamentos.

Às minhas colegas de trabalho pelo apoio e compreensão.

À minha família por todo o apoio e orgulho demonstrado durante esta caminhada, em especial aos meus padrinhos que sempre me incentivaram.

À minha mãe pelo incentivo que me deu durante todo o meu percurso, sem o seu apoio este caminho não seria possível.

A todos, MUITO OBRIGADA.

Resumo

A água é um bem essencial para a vida, sendo necessário tratá-la de modo a remover poluentes.

A adsorção tem sido aplicada para remover metais e corantes de águas residuais industriais (ARI). O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado (CA), que apresenta algumas desvantagens, como o custo elevado e problemas de regeneração.

Assim foram realizados estudos de adsorção de metais e corantes de ARI, com a aplicação de carvões provenientes de resíduos alimentares, tais como cascas de frutas e frutos secos. Apesar de nos últimos anos terem aumentado os estudos sobre este tema é necessário continuar a estudar as especificidades de forma a aumentar a capacidade de remoção e avaliar a qualidade e quantidade de resíduos para a produção de adsorventes de baixo custo, contribuindo para a gestão sustentável dos resíduos e águas.

O presente estudo tem como objetivo estudar a adsorção de cobre, crómio e azul mordante 9 de ARI, com adsorventes preparados a partir de cascas de frutos secos e frutas, como por exemplo cascas de amêndoa, amendoim, banana, laranja e noz. Na preparação dos adsorventes foram aplicados diversos pré-tratamentos: lavagem, secagem, trituração e carbonização.

Aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção foram aplicadas diversas isotérmicas: *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin* e *Dubinin-Radushkevich*, tendo-se verificado que a que melhor descreve os resultados é a de *Langmuir* para os metais e a para o corante é a de *Dubinin-Radushkevich*. Os adsorventes mais eficazes são as cascas de amendoim para o cobre e as cascas de laranja para o crómio, mas com resultados inferiores aos obtidos com CA.

Desta forma não é possível assumir que os adsorventes de baixo custo são uma alternativa viável ao CA. No entanto, os pré-tratamentos aplicados a estes adsorventes podem ser otimizados de forma a garantir melhores capacidades de remoção.

Palavras chave: adsorção, adsorventes de baixo custo, metais e corantes.

Abstract

Water is essential for life and therefore it is necessary to remove the pollutants by treatment.

Adsorption has been applied to remove metals and dyes from industrial wastewater (IWW). The most widely used adsorbent is activated carbon (AC), which has some disadvantages, namely high cost and regeneration problems.

Therefore, several adsorption studies of metals and dyes from IWW were carried out with the application of AC produce from food wastes such as fruit and nuts shells. Although the increase of studies concerning this issue, it is necessary to continue studying the specificities in order to increase the removal capacity and to evaluate the waste quality and quantity to produce low cost adsorbents. This fact contributes to waste and waters sustainable management.

The aim of the present work is to study copper, chromium and blue mordant 9 adsorptions from IWW, with adsorbents prepared from fruit and nuts shells, such as almond, peanut, banana, orange and walnut. In the preparation of the low-cost adsorbents several pre-treatments were applied: washing, drying, crushing and carbonization.

To the adsorption results assay, several isotherms were applied: Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich. The isotherm that best describes the result for metals is the Langmuir and for dye is the Dubinin-Radushkevich isotherms.

The most effective adsorbents are the peanut shells for copper and the orange shells for chromium, but with lower results than those obtained with AC.

Therefore, it is not possible to assume that low cost adsorbents are a viable alternative to AC. However, the pre-treatments applied to these adsorbents can be optimized to ensure better removal capacities.

Key words: adsorption; low-cost adsorbents; metals and dyes.

Abreviaturas

AR – Águas Residuais

ARI – Águas Residuais Industriais

ARU – Águas Residuais urbanas

CA – Carvão Ativado

COT – Carbono Orgânico Total

ETA – Estação de Tratamento de Águas

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

ETARI – Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais

FTIR - Fourier Transform Infra Red

SEM - Scanning Electron Microscopy -

SST – Sólidos Suspensos Totais

UNEP – United Nacional Environmental Program

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Enquadramento.....	1
1.2.	Objetivos.....	2
1.3.	Metodologia.....	2
1.4.	Estrutura.....	3
2.	Água.....	4
2.1.	Situação Global.....	4
2.2.	Ciclo urbano da água.....	5
2.3.	Poluição da água.....	5
2.3.1.	Poluentes do meio hídrico.....	5
2.3.2.	Metais Pesados.....	6
2.3.3.	Corantes.....	9
2.4.	Normas de descarga para águas residuais industriais.....	13
2.5.	Métodos convencionais de tratamento de águas residuais industriais.....	13
3.	Adsorção.....	17
3.1.	Teoria da adsorção.....	17
3.2.	Adsorventes.....	18
3.2.1.	Nota introdutória.....	18
3.2.2.	Adsorventes naturais.....	19
3.2.3.	Carvão ativado comercial.....	19
3.2.4.	Biomassa.....	20
3.2.5.	Adsorventes de baixo custo.....	20
3.3.	Caracterização dos adsorventes.....	27
3.3.1.	Nota introdutória.....	27
3.3.2.	Fourier Transform Infra Red (FTIR).....	28
3.3.3.	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	28
3.4.	Isotérmicas.....	32
3.4.1.	Isotérmicas de Langmuir.....	33
3.4.2.	Isotérmicas de Freundlich.....	34
3.4.3.	Isotérmica de Temkin.....	34

3.4.4.	Isotérmica de Dubinin-Radushkevich.....	35
3.4.5.	Isotérmica de Brunauer/Emmett-Teller (BET).....	35
3.5.	Isotérmicas e coeficientes aplicados no tratamento de águas residuais	37
4.	Resíduos	46
4.1.	Resíduos da indústria alimentar.....	46
4.2.	Utilização de resíduos como adsorventes	46
5.	Materiais e métodos	48
5.1.	Materiais.....	48
5.1.1.	Adsorventes.....	48
5.1.2.	Adsorvatos.....	49
5.1.2.1.	Águas sintéticas com poluentes.....	49
5.1.2.2.	Preparação da água residual sintética com cobre	49
5.1.2.3.	Preparação da água residual sintética com crómio	49
5.1.2.4.	Preparação da água residual sintética com corante azul mordante 9	49
5.2.	Métodos Analíticos	50
5.3.	Ensaio de adsorção.....	50
6.	Apresentação e discussão de resultados	52
6.1.	Efeito dos pré-tratamentos nos adsorventes	52
6.2.	Efeito da massa de adsorvente.....	53
6.3.	Avaliação das eficiências de remoção dos adsorvatos.....	55
6.4.	Efeito da concentração de adsorvato.....	58
6.5.	Efeito do tempo de contacto.....	59
6.6.	Isotérmicas dos ensaios de adsorção	60
7.	Conclusões e perspectivas futuras	64
8.	Referências Bibliográficas	66
9.	Anexos.....	76
	Anexo I – Resumo e posters científicos apresentados em conferências	77
	Anexo II – Procedimento da iodometria para a determinação do cobre.....	80
	Anexo III – Curva de calibração do crómio	81
	Anexo IV – Curva de calibração do corante AM9	82

Índice de figuras

Figura 1 – Distribuição de água a) no planeta e b) doce	4
Figura 2 – Ciclo urbano da água	5
Figura 3 – Níveis de tratamento de uma ETAR	14
Figura 4 – Esquema de tratamento de um ETARI para efluentes provenientes da galvanoplastia	15
Figura 5 – Esquema de tratamento de uma ETARI para efluentes provenientes da indústria têxtil	15
Figura 6 – Esquema representativo do processo de adsorção	17
Figura 7 – Adsorventes de baixo custo	19
Figura 8 - Tipos de isotérmicas de adsorção	32
Figura 9 – Cascas utilizadas nos ensaios de adsorção: a) de noz, b) de amendoim e c) de laranja	48
Figura 10- Estrutura química do corante azul mordente 9.....	49
Figura 11 – Ensaios de adsorção: a) erlenmeyers com a ARI e adsorvente e b) equipamento de agitação	50
Figura 12 – Percentagem de remoção de Cu com a massa de adsorvente	53
Figura 13 – Percentagem de remoção de Cr com a massa de adsorvente	53
Figura 14 – Percentagem de remoção de AM9 com a massa de adsorvente.....	54
Figura 15 – Eficiência de remoção do carvão ativado granulado para Cu, Cr e AM9.....	55
Figura 16 – Eficiência de remoção das cascas de amêndoa para Cr e AM9.....	55
Figura 17 – Eficiência de remoção das cascas de amendoim para Cu, Cr e AM9	56
Figura 18 – Eficiência de remoção das cascas de banana para Cr e AM9.....	56
Figura 19 – Eficiência de remoção das cascas de laranja para Cu, Cr e AM9	57
Figura 20 – Eficiência de remoção das cascas de noz para Cr e AM9	57
Figura 21 – Eficiência de remoção dos adsorventes em função da concentração de Cu.....	58
Figura 22 – Eficiência de remoção de Cu para as cascas de amendoim em função do tempo de contacto	59
Figura 23 – Eficiência de remoção de Cu para as cascas de laranja em função do tempo de contacto	59

Figura 24 – Modelo da isotérmica de Langmuir linearizado - ensaio de adsorção de Cu com cascas de amendoim.....	60
Figura 25 – Modelo da isotérmica de Langmuir – ensaio de adsorção de Cr com cascas de laranja	60
Figura 26 – Modelo da isotérmica de Dubinin-Radushkevich - ensaio de adsorção de AM9 com cascas de banana	61
Figura 27 – Modelo da isotérmica de Langmuir linearizado - ensaio de adsorção de AM9 com CA em pó.....	61
Figura 28 -Curva de calibração do Cr	81
Figura 29 – Curva de calibração de AM9.....	82

Índice de tabelas

Tabela 1 – Valores típicos dos poluentes encontrados nas águas residuais industriais	6
Tabela 2 – Metais e principais efeitos na saúde humana e no ambiente	7
Tabela 3 – Indústrias com metais nas águas residuais	9
Tabela 4 – Classificação de corantes de acordo com a sua estrutura química e os principais efeitos na saúde humana e no ambiente.....	10
Tabela 5 – Classificação de corantes de acordo com a sua aplicação	11
Tabela 6 – Valores máximos admissíveis para descarga de ARI de atividades de tratamento de superfícies	13
Tabela 7 – Valores máximos admissíveis para descarga de ARI de atividades de têxteis.....	13
Tabela 8 – Métodos de tratamento de ARI	16
Tabela 9 – Estudos de adsorção utilizando carvão ativado.....	20
Tabela 10 – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de metais.....	22
Tabela 11 – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de corantes.....	26
Tabela 12 – Caracterização de adsorventes	29
Tabela 13 – Equações das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, BET e linearizações	37
Tabela 14 – Coeficientes das isotérmicas de estudos de adsorção de metais	38
Tabela 15 – Coeficientes das isotérmicas aos estudos de adsorção de corantes	44
Tabela 16 – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes.....	48
Tabela 17 – Condições dos ensaios para estudar o efeito da massa de adsorvente	51
Tabela 18 – Condições dos ensaios para estudar o efeito da concentração de adsorvato	51
Tabela 19 – Coeficientes das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Tekim e Dublin-Radushkevich	62

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A disponibilidade de água em quantidade e qualidade necessária para satisfazer as necessidades humanas encontra-se ameaçada. Sendo um recurso fundamental para a vida no planeta, a água é utilizada nas demais atividades provocando a sua sobre-exploração. Este facto, juntamente com a falta de precipitação em determinados locais, está a originar uma situação de escassez hídrica que deve ser revertida, pelo que têm sido consideradas várias opções como é o caso da reutilização de águas residuais (US EPA, 1992 e Wolf, 1997).

No entanto, para a reutilização de águas residuais existe a necessidade de garantir a segurança e qualidade da água, uma vez que esta após utilização se encontra contaminada. De acordo com o ciclo urbano da água, esta é captada em rios e albufeiras (captações superficiais) ou em poços ou furos (captações subterrâneas) e segue para estações de tratamento (ETA) onde é tratada para que os requisitos de qualidade da água estejam de acordo com estipulado no Decreto-Lei 306/2007, de 27 de agosto, como é o caso das características físicas, químicas e microbiológicas. No entanto, após a utilização da água, a sua qualidade é alterada devido às atividades industriais e domésticas, dando origem a águas residuais industriais e domésticas que são recolhidas e enviadas para Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Nas ETAR, os efluentes são sujeitos a vários processos de tratamento para a remoção de matéria orgânica, sólidos e nutrientes, com o objetivo de cumprir a legislação (Decreto-Lei 152/97, de 19 de junho) que estabelece os parâmetros que permitem a descarga de águas residuais tratadas no meio recetor ou com a finalidade de reutilizar as águas noutras atividades, como por exemplo em rega e outras atividades agrícolas.

Dentro do grupo de águas residuais, existem as águas residuais industriais (ARI) que são provenientes de atividades industriais diversificadas, sendo exemplos dessas atividades o tratamento de superfícies e a indústria têxtil. Face à especificidade das ARI é necessário que estas sejam pré-tratadas nas próprias indústrias de modo a remover os poluentes específicos, como por exemplo metais e corantes, uma vez que as ETAR urbanas não estão preparadas para remover estes poluentes, deste modo têm sido desenvolvidos outros tratamentos mais eficientes e menos dispendiosos (Gunatilake, 2015).

Um dos tratamentos que tem sido desenvolvido com a finalidade de remover poluentes é a adsorção, tratando-se de um método flexível e com elevada eficiência de remoção tendo em conta a estrutura de adsorvente para a adsorção de determinado poluente. O adsorvente mais utilizado no processo de adsorção é o carvão ativado (CA), no entanto, a sua desvantagem é que este é um material com um custo elevado em comparação com outros materiais e tem uma grande afinidade com moléculas orgânicas, o que dificulta a adsorção de metais pesados devido ao bloqueio dos poros do adsorvente por compostos orgânicos de elevado peso molecular (Keng *et al.*, 2014). Esta desvantagem, bem como o custo do adsorvente, têm conduzido à procura de adsorventes de baixo custo.

Para que um adsorvente possa ser caracterizado como de baixo custo é necessário que este seja abundante na natureza e de fácil obtenção. Este facto leva-nos para o tema dos resíduos, uma vez que estes são produzidos em grande quantidade, nomeadamente os resíduos agroindustriais, que constituem também uma problemática ambiental (Coelho *et al.*, 2014).

Os resíduos alimentares representam uma fração considerável dos resíduos urbanos produzidos. Devido à quantidade e tipologia dos resíduos existe a necessidade de prevenir a sua produção, uma vez que estes contribuem para a poluição ambiental resultante da deterioração que sofrem e conseqüentemente devido às substâncias tóxicas que emitem (APA, 2017). Esta problemática resulta na necessidade de aplicação de tecnologias de tratamento específicas de acordo com as orientações da União Europeia.

Em estudos realizados por Bernard e Jimoh (2013), Johnson *et al.* (2002), Annadurai *et al.* (2002) e Vaghetti *et al.* (2009) foram aplicadas técnicas de adsorção de poluentes em ARI, utilizando como adsorventes alguns resíduos alimentares nomeadamente cascas de laranja, banana, amendoim e nozes.

Com o objetivo de combater estas problemáticas associadas à poluição das águas e do meio ambiente, este trabalho visa abordar a técnica de adsorção utilizando resíduos agroindustriais, provendo assim a sustentabilidade ambiental.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo aplicar a adsorção para a remoção de metais pesados e corante de águas residuais industriais, com a utilização de adsorventes de baixo custo, provenientes de resíduos da indústria alimentar.

Neste contexto, pretende-se estudar a possibilidade de valorizar os resíduos tais como as cascas das frutas produzidas no processamento dos alimentos.

Em suma, toda a atividade desenvolvida teve como principal objetivo procurar soluções de valorização dos resíduos e a minimização de poluentes nas águas residuais provenientes de processos industriais, como é o exemplo da galvanoplastia.

1.3. Metodologia

Neste trabalho é feita uma análise do estado de arte para o tema em questão. Esta revisão é desenvolvida com o intuito de retirar informações sobre as condições experimentais testadas durante a aplicação da técnica de adsorção para remoção de poluentes de águas residuais e quais os adsorventes que apresentam melhores resultados. Após a recolha desta informação é descrita a metodologia utilizada com a finalidade de comparar os resultados obtidos durante a atividade experimental com os encontrados em referências bibliográficas.

No âmbito do presente trabalho foram apresentadas duas comunicações em painel, no Fórum de Engenharia Química e Biológica 2017, realizado no Instituto Superior de Engenharia de

Lisboa, entre 16 a 18 de maio e no Encontro Luso-Galego de Química 2017, realizado em Ferrol (Espanha), entre 15 e 17 de novembro, cujos resumo e posters são apresentados no Anexo I.

1.4. Estrutura

O presente trabalho está organizado em diferentes capítulos, os três primeiros abordam as três grandes temáticas subjacentes ao tema que queremos desenvolver e os restantes estão focados no desenvolvimento da técnica experimental e nos resultados posteriormente obtidos, bem como nas conclusões que podemos retirar do estudo feito.

No Capítulo 2 é descrita situação global da água e as várias etapas que fazem parte do seu ciclo urbano. Após a sua utilização, a água suporta na sua constituição vários poluentes, pelo que estes são também, descritos neste capítulo, bem como as indústrias que fazem a descarga de efluentes contendo diversos poluentes e os seus limites admissíveis;

No Capítulo 3 são descritas as tecnologias de tratamento aplicáveis ao tratamento de águas residuais, nomeadamente as vantagens e desvantagens de cada tecnologia, abordando concretamente a Adsorção, os tipos de adsorventes que podem ser utilizados no tratamento de águas residuais e as suas características. Neste capítulo são também descritos os pressupostos das isotérmicas de *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich* e *Brunauer-Emmett-Teller*;

No Capítulo 4 é abordada a segunda grande problemática da sociedade, os resíduos e de que forma estes podem ser valorizados, bem como as quantidades produzidas;

No Capítulo 5 é descrito o procedimento utilizado neste trabalho com o objetivo de remover metais pesados, como o cobre e o cromo e corante azul mordante 9 de águas residuais sintéticas;

No Capítulo 6 são analisados os resultados obtidos durante a atividade experimental comparativamente com os estudos já feitos por outros investigadores. Os ensaios realizados têm como objetivo a determinação do efeito do tipo de pré-tratamento aplicado aos adsorventes, o efeito da massa de adsorventes, a avaliação das eficiências de remoção dos adsorvatos, o efeito da concentração de adsorvato e o efeito do tempo de contacto. A partir dos resultados obtidos é também, possível, determinar os coeficientes das isotérmicas descritas no Capítulo 3.

Por fim, no Capítulo 7, são apresentadas as conclusões do presente trabalho e as perspetivas futuras da utilização de resíduos alimentares para o tratamento de águas residuais. Neste capítulo estão, também, evidenciados quais os parâmetros que poderiam ser melhorados para a obtenção de melhores resultados.

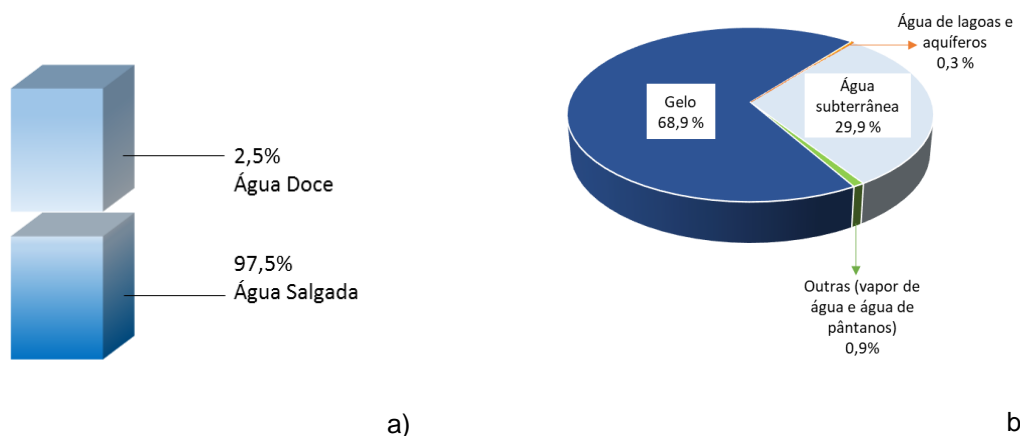
2. Água

2.1. Situação Global

A água é uma substância química com aparência incolor, isenta de cheiro e que é formada por dois átomos de hidrogénio ligados através de ligações covalentes a um átomo de oxigénio, sendo a sua fórmula química H_2O . A molécula de água é polar o que a caracteriza por exemplo, como sendo um bom solvente.

A água existe no nosso planeta nos diferentes estados físicos: sólido, líquido e gasoso. Grande parte do planeta Terra é composto por água, no entanto apesar de ser um recurso abundante apenas uma pequena parte é própria para consumo humano.

Na Figura 1 é apresentada a distribuição da água doce e salgada no planeta.



(Adaptada de Shiklomanov, 1998)

Figura 1 – Distribuição de água a) no planeta e b) doce

A água é considerada um bem essencial à vida de qualquer ser vivo, principalmente ao ser humano. No entanto, apenas 2,5 % de toda a água existente no planeta é água doce e dessa percentagem só 31,1 % está disponível para consumo, através de águas subterrâneas e outras fontes como os aquíferos, lagos, vapor de água e águas pantanosas (Shiklomanov, 1998). O aumento da população mundial tem provocado um incremento da utilização de água, o que resulta em grandes problemas ambientais incluindo a perda de biodiversidade nos rios e aquíferos (WBG, 2003), bem como numa situação de *stress* hídrico. Este último conceito é aplicado a situações em que não existe água suficiente que possa ser utilizada em diversas atividades como por exemplo industriais, agrícolas ou domésticas (WBCSD, 2015).

A médio prazo, prevêem-se alterações significativas em diversos países, no que diz respeito à escassez de água, muitas delas devido ao risco de poluição e à exploração excessiva dos recursos, mas também, devido às alterações climáticas que se fazem sentir em várias regiões do nosso planeta, desta forma a água que é destinada ao consumo humano irá consequentemente ser muito escassa (CE, 2002).

Um fator importante é controlar os consumos e prevenir as contaminações durante o ciclo urbano da água, recorrendo a tratamentos específicos que permitam conferir à água as características necessárias para uma possível reutilização.

2.2. Ciclo urbano da água

O ciclo urbano da água é composto por diversas etapas de acordo com a Figura 2.



(Adaptado de AdP, 2015)

Figura 2 – Ciclo urbano da água

A água que chega à rede de distribuição resulta da captação da água existente na superfície ou no subsolo e que é tratada numa ETA onde é feita a correção das características físicas, químicas e microbiológicas. Após o seu tratamento é armazenada e distribuída através da rede de distribuição de água de forma a chegar aos diferentes pontos de abastecimento, onde é depois utilizada e recolhida na rede de drenagem que conduzirá as águas residuais para a ETAR. A água proveniente da ETAR é descarregada no meio recetor e/ou reutilizada por exemplo em sistemas de rega e de lavagem (AdP, 2015).

A água é utilizada em diversas atividades industriais e/ou domésticas. No decorrer, destas atividades a água passa a conter na sua composição vários poluentes, como por exemplo os metais pesados e os corantes.

2.3. Poluição da água

2.3.1. Poluentes do meio hídrico

A poluição da água é causada por diversificados compostos químicos, podendo estes terem origem natural ou sintética e serem resultantes de diferentes atividades industriais (exemplo das indústrias de galvanoplastia e têxtil) ou naturais pela composição geológica presente nos aquíferos. Os principais poluentes das indústrias do tratamento de superfícies e têxtil são metais pesados e corantes que apresentam diferentes propriedades físico-químicas e toxicológicas (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

Para além dos metais e corantes, as águas residuais provenientes das atividades industriais contêm na sua composição CBO_5 , sólidos suspensos totais (SST), carbono orgânico total (COT) e nutrientes como azoto e fósforo. Estes poluentes estão presentes nas ARI em concentrações específicas como as apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores típicos dos poluentes encontrados nas águas residuais industriais

Industria	CBO ₅	SST	COT	N	P
Alimentar	225-10000	80-3500	-	24-310	0,5-98
Carvão	-	38-1800	-	-	-
Tinta	280-65000	280-148000	1500-46000	-	-
Tapeçaria	450-5900	710-8600	2900	46-890	-
Tratamento de superfícies	3000-4000	2000-3000	7500-10000	100-200	-
Baterias	-	210	-	-	-
Elétricas	5-7.4	185-1440	-	-	-
Explosivos	1300	60-520	2-980	3-490	-

(Adaptado de WEF, 2008)

Os metais e os corantes quando presentes nas águas residuais, representam sérios problemas para a saúde pública e para o ambiente, uma vez que estes podem ser absorvidos e acumulados causando doenças como o cancro, problemas nos órgãos e no sistema nervoso ou mesmo provocar a morte (Gunatilake, 2015).

2.3.2. Metais Pesados

Os metais pesados são considerados um grupo de poluentes que provocam problemas ambientais graves devido ao seu efeito cumulativo, toxicológico e à sua não biodegradabilidade. A contaminação da água por metais pesados potencia efeitos nocivos nos consumidores, como por exemplo cancerígenos, tóxicos, malformações, mutações genéticas ou até mesmo causar a morte (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017 e Yanguí, 2013).

No entanto, embora estes contaminantes sejam perigosos para os seres vivos são, também, considerados necessários à vida, sendo importantes em determinadas funções metabólicas dos organismos vivos. Desta forma é importante ter em conta limites legais para proteção dos seres vivos e do ambiente em função dos usos da água (Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto).

Os metais caracterizam-se pelo seu brilho, dureza, boa condutividade elétrica e térmica, maleabilidade, ductilidade e por elevados pontos de fusão e ebulição. Os metais com massa molecular entre 63,5 e 200,6 g/mol são denominados por metais pesados e apresentam um valor de massa volúmica superior a 5 g/mL (Srivastava *et al.*, 2015). Os principais efeitos dos metais na saúde humana e no ambiente são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Metais e principais efeitos na saúde humana e no ambiente

Metal / Aspeto	MM (g/mol)	Origem	Principais efeitos na saúde humana	Principais efeitos na qualidade ambiental	Referência
Al Prateado	26,98	Abundante na natureza, usualmente encontrado em minerais.	Associado a alergias e ao desenvolvimento de Alzheimer e cancro da mama.	Descarga de grandes quantidades metais pesados e gases, resultantes do processo de extração. Pode ser bioacumulado por algumas plantas.	ATSDR, 2008 RSC, 2017
As Esverdeado	74,92	Encontrado em minerais.	Provoca problemas gastrointestinais, perturbações cardiovasculares e do sistema nervoso.	Inibe o crescimento de plantas.	ATSDR, 2007 RSC, 2017
Cd Branco/ prateado	112,4	Produção de zinco, chumbo ou cobre, encontra-se no solo.	Deficiências renais / perda de densidade óssea e problemas no sistema cardiovascular.	Acumulação no solo e na água, afetando consequentemente a cadeia alimentar.	MERCK, 2015 ATSDR, 2012
Ca Prateado	40,07	Está presente na água de todo o nosso planeta e em minas.	Elevados níveis no sangue podem provocar cancro nos ossos e problemas de tiroide.	Pode ser prejudicial para o meio aquático quando apresentado na forma de óxidos.	RSC, 2017 News-Medical, 2017
Pb Prateado	207,2	Obtido a partir da atividade mineira.	Afeta o desenvolvimento dos sistemas nervoso e cardiovascular e é precursor de cancro.	É um contaminante do solo e dos ambientes aquáticos, contribuindo para a redução das espécies vivas por contaminação.	ATSDR, 2007
Cu Avermelhado	63,55	Está geralmente presente em minerais que contêm sulfuretos, cloretos e carbonatos.	Facilmente absorvido pelo estômago e pelo intestino delgado, pelo que a sobredosagem provoca desconforto gastrointestinal, náuseas, vômitos e/ou dores abdominais.	Bioacumulação nos solos e nos alimentos neles cultivados, sendo depois ingerido por animais e humanos.	ATSDR, 2004
Cr Prateado	51,99	Provem da cromite.	Pode provocar erupções cutâneas, úlceras, problemas respiratórios e nos rins e fígado, cancro no pulmão ou até a morte.	Pode prejudicar as brânquias de peixes e problemas respiratórios noutros animais.	Lenntech, 2017

Tabela 2 (continuação) – Metais e principais efeitos na saúde humana e no ambiente

Metal / Aspeto	MM (g/mol)	Origem	Principais efeitos na saúde humana	Principais efeitos na qualidade ambiental	Referência
Sn Prateado	118,69	Extraído a partir de minérios.	Provoca irritação dos olhos e da pele; dores de cabeça, de estômago, falta de ar.	Provoca danos aos ecossistemas aquáticos, pois são muito tóxicos para fungos, algas e fitoplâncton. Perturbando o crescimento dos seres vivos.	Lenntech, 2017
Fe Cinzento	55,85	Encontrado na natureza.	A inalação de concentrações excessivas de óxido de ferro pode aumentar o risco de desenvolvimento de cancro do pulmão.	O ferro pentahidratado pode ser perigoso para o meio ambiente.	Lenntech, 2017
Mg Prateado	24,31	Encontra-se em minerais rochosos.	Não perigoso para o organismo.	Não perigoso para o ambiente.	Lenntech, 2017
Mn	54,94	Abundante no solo.	Pode provocar intolerância à glicose, coagulação sanguínea, problemas de pele, baixos níveis de colesterol, distúrbios nos ossos, defeitos de nascença, mudanças de cor do cabelo e problemas neurológicos.	Nos animais pode causar distúrbios pulmonares, hepáticos e vasculares, diminuição da pressão arterial, falha no desenvolvimento de fetos e danos cerebrais. Baixos valores provocam problemas de toxicidade em algumas plantas.	Lenntech, 2017
Hg Prateado	200,59	Pode ser encontrado em forma de metal, como sais de mercúrio ou como compostos orgânicos de mercúrio.	Pode causar danos nas funções cerebrais, no DNA, reações alérgicas, resultando em erupções cutâneas, cansaço e dores de cabeça.	Pode ser convertido em metilmercúrio, que é uma substância adsorvida pelos organismos e é conhecida por causar danos nos no sistema nervoso.	Lenntech, 2017
Ni Prateado	58,71	Extraído a partir de minérios de sulfureto e através da refinação.	Provoca dermatite e alergias do trato respiratório.	Não aplicável.	ATSDR, 2005) Lenntech, 2017

Tabela 2 (continuação) – Metais e principais efeitos na saúde humana e no ambiente

Metal Aspetto	MM (g/mol)	Origem	Principais efeitos na saúde humana	Principais efeitos na qualidade ambiental	Referência
Zn Azulado	65,37	Atividade mineira.	Níveis muito elevados podem danificar o pâncreas e perturbar o metabolismo das proteínas e causar arteriosclerose.	Pode causar escassez de vegetação.	ATSDR, 2005 Lenntech, 2017

As principais fontes de metais nas águas são as atividades industriais, através da descarga de efluentes no meio recetor. As principais fontes industriais que promovem a poluição da água e dos solos por metais pesados são: extração de minérios, produção de baterias, tratamento de superfícies e fundições, da indústria têxtil (WEF, 2008 e Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). Na Tabela 3 apresenta-se alguns exemplos dos metais presentes nos efluentes de algumas indústrias.

Tabela 3 – Indústrias com metais nas águas residuais

Industria	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Tinta	x	x	x	x		x	x	x	x	x
Cosméticos						x				
Colas			x							
Cortiça	x		x		x					
Tapeçaria		x								
Fotografia		x	x			x			x	
Têxtil		x		x	x					x
Papel				x		x		x		x
Alimentar					x					
Impressão		x	x					x		x
Tratamento de superfícies		x	x	x	x			x	x	x
Baterias	x	x		x			x	x	x	x
Farmacêutica						x			x	x
Joias				x						
Elétricas				x		x				
Explosivos						x			x	

(Adaptado de WEF, 2008)

2.3.3. Corantes

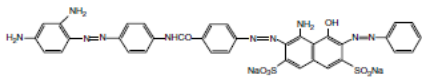
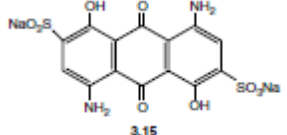
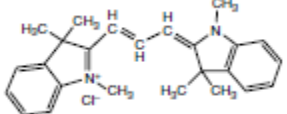
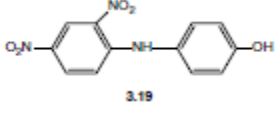
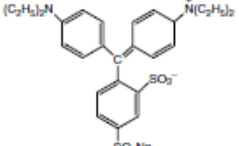
Os corantes são substâncias que conferem cor a outra substância, sendo aplicados essencialmente na indústria têxtil (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

A indústria têxtil é uma das grandes consumidoras de água, nomeadamente para a diluição de corantes. A água proveniente do processo de tingimento é depois descarregada para o meio ambiente o que resulta numa consequente descarga de corantes, provocando assim a poluição dos recursos hídricos disponíveis (Ottoni, 2012).

Os efeitos desta descarga podem ser diretos, ou seja, têm ação imediata ou indiretos provocando reações adversas a médio/longo prazo. As consequências diretas são a diminuição da penetração de luz solar em massas de água o que reduz a atividade fotossintética de plantas aquáticas e diminui a quantidade de oxigênio dissolvido, comprometendo a vida aquática e a provocando a poluição das águas subterrâneas devido à lixiviação dos contaminantes. No segundo caso, os efeitos causados são ao nível da integridade dos organismos aquáticos, da eutrofização e da acumulação na cadeia alimentar (Ottoni, 2012).

Atualmente existem centenas de corantes sintéticos com aplicações na indústria têxtil, estes poluentes são classificados em diferentes grupos de acordo com a sua estrutura química ou com o seu modo de atuação durante o processo de tingimento, isto é, de acordo com as suas propriedades (Wardman, 2017). As classes de corantes mais utilizadas na indústria têxtil, tendo em consideração a sua estrutura química, são descritas na Tabela 4.

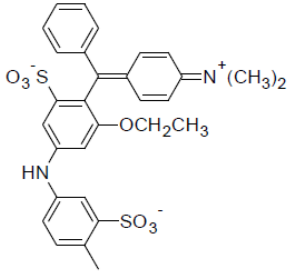
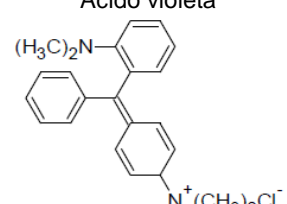
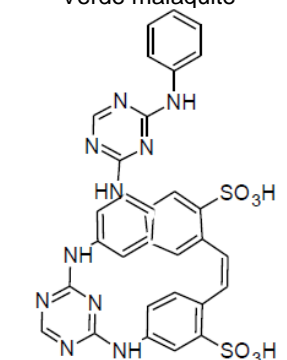
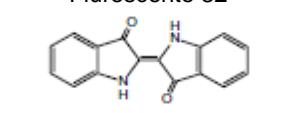
Tabela 4 – Classificação de corantes de acordo com a sua estrutura química e os principais efeitos na saúde humana e no ambiente

Classe	Características	Exemplo de corantes
Azo	São os mais comuns. Apresentam na sua estrutura um composto azo (-N=N-)	 <p>Direct Black 166</p>
Antraquinona	Apresentam uma gama de cores entre o violeta, o azul e o verde.	 <p>Acid Blue 45</p>
Metileno	Apresentam ligações simples entre grupos metano (-C=H).	 <p>Basic Red 12</p>
Nitro	Pequeno grupo de corantes que têm na sua constituição um grupo nitro (-NO ₂).	 <p>Disperse Yellow 1</p>
Triarilmetano	Existem em muito pouca quantidade na indústria têxtil.	 <p>Acid Blue 1</p>

(Adaptada de Wardman, 2017)

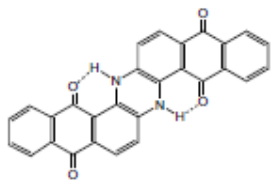
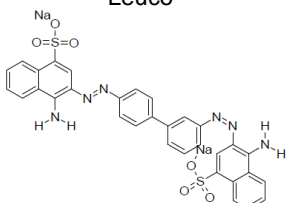
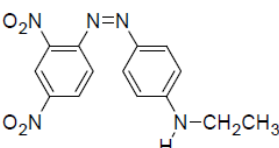
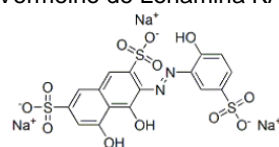
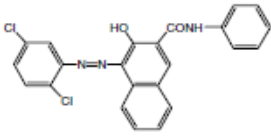
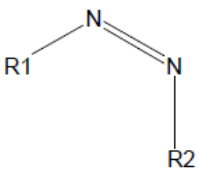
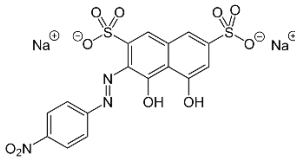
No entanto, é mais comum, os corantes estarem agrupados de acordo com a sua utilização e modo de aplicação durante o processo de tingimento, de acordo com as categorias definidas no *Colour Index* (C.I.) e como apresentadas na Tabela 5 (Canelo, 2009).

Tabela 5 – Classificação de corantes de acordo com a sua aplicação

Classe	Características	Exemplo de corantes
Ácidos	São constituídos por três grupos sulfônicos; Solúvel em água.	 <p>Ácido violeta</p>
Básicos	As estruturas mais comuns são a azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona; Solúveis em água; Apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes.	 <p>Verde malaquite</p>
Branqueadores	Podem ser compostos por materiais orgânicos; Apresentam grupos carboxílicos, aliados a sistemas benzênicos.	 <p>Fluorescente 32</p>
Cuba	São usados no tingimento de fibras celulósicas e de poliéster; são pigmentos insolúveis.	 <p>Corante de cuba azul 4</p>

(Adaptada de Canelo, 2009 e Wardman, 2017)

Tabela 5 (continuação) – Classificação de corantes de acordo com a sua aplicação

Classe	Características	Exemplo de corantes
Leuco	São facilmente oxidáveis.	 <p>Leuco</p>
Diretos	Apresenta na sua constituição compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose, através de interações de Van der Waals; Contém mais de um grupo azo (díazo, triazo).	 <p>Vermelho congo</p>
Dispersos	Não-iônicos com grupos funcionais polares como (-NO ₂) e (-CN) que conferem alguma solubilidade em água; As estruturas mais comuns são a azo, nitro e antraquinona.	 <p>Vermelho de Lonamina KA</p>
Mordante	Assemelham-se a corantes ácidos.	 <p>Azul mordante 9</p>
Pigmentos	Insolúvel em água e em solventes; Podem ser orgânicos ou inorgânicos.	 <p>Pigmento vermelho 2</p>
Reativos	Têm a capacidade de formar ligações covalentes com a fibra têxtil, devido à presença de grupos eletrófilos; Função azo e antraquinona; Solubilidade elevada.	 <p>Azo</p>
Sulfurosos	São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes à lavagem e apresentam média a boa solidez à luz	 <p>Azul avermelhado</p>

(Adaptada de Canelo, 2009 e Wardman, 2017)

2.4. Normas de descarga para águas residuais industriais

As ARI que contêm metais na sua composição são essencialmente provenientes, das indústrias de tratamentos de superfícies (galvanoplastias). Estas águas devem obedecer a valores limites estabelecidos pela Portaria nº 1030/93, de 14 de outubro (Tabela 6).

Tabela 6 – Valores máximos admissíveis para descarga de ARI de atividades de tratamento de superfícies

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
Total de metais	mg/L	15,0
Crómio hexavalente	mg/L Cr (VI)	0,1
Crómio trivalente	mg/L Cr (III)	3,0
Cádmio	mg/L Cd	0,2
Níquel	mg/L Ni	5,0
Cobre	mg/L Cu	2,0
Zinco	mg/L Zn	5,0
Ferro	mg/L Fe	5,0
Alumínio	mg/L Al	5,0
Chumbo	mg/L Pb	1,0
Estanho	mg/L Sn	2,0
Hidrocarbonetos totais	mg/L	5,0
Cianetos	mg/L CN	0,1
Fluoretos	mg/L F	15,0
Nitritos	mg/L NO ₂	1,0
Fosfatos	mg/L P	10,0

(Adaptada de Portaria nº 1030/93)

Os parâmetros de descarga de ARI, provenientes da indústria têxtil, são definidos de acordo com a Portaria nº 423/97, de 25 de junho (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores máximos admissíveis para descarga de ARI de atividades de têxteis

Parâmetro	Expressão dos resultados	VMA
pH	Escala Sorensen	5,5 – 9,0
CBO ₅	mg/L O ₂	100
CQO	mg/L O ₂	250
Cor	---	Não visão na diluição 1:40

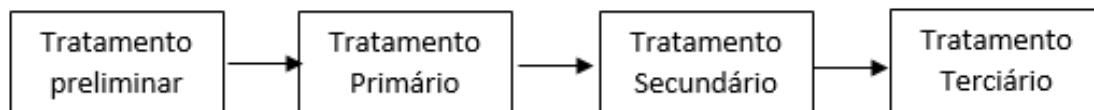
(Adaptada de Portaria nº 423/97)

2.5. Métodos convencionais de tratamento de águas residuais industriais

As ETARI são destinadas à remoção de carga poluente das ARI, antes destas serem encaminhadas para as ETAR onde são tratadas de modo a que o efluente não afete negativamente o meio recetor, no qual a descarga é feita. Quando uma água residual urbana (ARU) chega à ETAR, esta pode conter diversos poluentes (sólidos, matéria orgânica e

organismos patogénicos), que devido às suas características são removidos em diferentes fases do tratamento numa ETAR (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Uma ETAR compreende diversos níveis de tratamentos como o tratamento preliminar, primário, secundário e terciário, representadas na Figura 3.



(Adaptada de Marecos do Monte *et al.*, 2016)

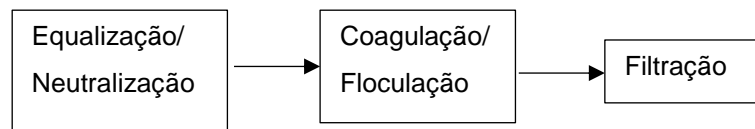
Figura 3 – Níveis de tratamento de uma ETAR

Quando os efluentes chegam às ETAR passam por uma primeira fase de tratamento, denominada de tratamento preliminar, que se destina à remoção de sólidos grosseiros, areias e gorduras, utilizando diversas operações como a gradagem, a equalização, a desarenação e a remoção de óleos e gorduras. Após esta etapa segue-se o tratamento primário onde é assegurada a redução de sólidos suspensos totais e matéria orgânica, através de decantação primária, adicionalmente e de modo a aumentar a eficiência de remoção pode ser utilizada coagulação/floculação. Para remover a matéria orgânica remanescente, o efluente é depois sujeito a um tratamento secundário onde ocorrem processos biológicos e/ou físico-químicos. Como as ARU têm uma forte componente de substâncias biodegradáveis, normalmente, o tratamento biológico processa-se num reator biológico, com o objetivo de degradar a matéria orgânica, após este tratamento existem sólidos que precisam de ser eliminados utilizando uma operação de separação sólido-líquido (ex. decantação). Depois do tratamento secundário, a qualidade do efluente pode ainda não ser suficiente para proceder à sua descarga, pelo que é necessário proceder a um tratamento terciário, onde se recorre a um processo de desinfecção para eliminar os microrganismos presentes no efluente (Pereira, 2008). Este nível de tratamento é, também, utilizado para a remoção de nutrientes, como é o caso dos compostos de fósforo e azoto de modo a proteger o meio recetor contra a eutrofização (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

O tratamento das ARU é fundamental porque permite tratar as águas, contribuindo para a sustentabilidade do meio ambiente e permitindo que a água possa ser posteriormente reutilizada nas demais atividades, contribuindo para o combate à escassez de água (Gomes, 2011). Porém, os tratamentos convencionais, utilizados nas ETAR, não são eficientes na remoção de poluentes como os metais e corantes (Taborda, 2009).

Geralmente as ETAR urbanas não estão vocacionadas para o tratamento de ARI, uma vez que estas apresentam uma grande especificidade quando comparadas com ARU, pois podem conter na sua composição metais pesados e corantes (Brito, 2010). Deste modo, deve ser efetuado um pré-tratamento em ETAR industriais (ETARI). As ETARI têm um esquema de tratamento diferente das ETAR, uma vez que os tratamentos aplicados são específicos consoante a indústria originária do efluente (Gonçalves, 2013). Isto é, uma ETARI de um efluente da galvanoplastia de

metais não utiliza os mesmos processos de tratamentos que uma ETARI vocacionada para o tratamento dos efluentes resultantes do tingimento de têxteis. O processo de tratamento que ocorre numa ETARI de uma indústria de tratamento de superfícies é apresentado na Figura 4 (Nasr *et al.*, 2004).

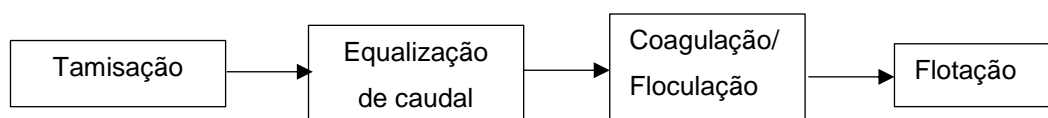


(Adaptada de Nasr *et al.*, 2004)

Figura 4 – Esquema de tratamento de um ETARI para efluentes provenientes da galvanoplastia

A primeira fase de tratamento, equalização, tem como objetivo amortecer flutuações de caudal o que permite ter um caudal equalizado e deste modo aumentar a eficiência das etapas subsequentes. Adicionalmente, quando as soluções são muito ácidas é necessário proceder à neutralização. Após este primeiro tratamento o efluente industrial é sujeito a processos físico-químicos, onde ocorre um processo de coagulação/floculação seguido de filtração que têm objetivo de remover a maioria dos sólidos suspensos do efluente tratado (Gonçalves, 2013; Nasr *et al.*, 2004).

No caso da indústria têxtil, as ARI resultantes das suas atividades apresentam características diferentes após cada processo de tingimento, uma vez que variam consoante o tipo de tingimento e os reagentes utilizados. Desta forma, é necessário ter uma ETARI equipada para fazer face às variações da concentração dos corantes na água residual (AR), de modo a que esta seja depois enviada até à ETAR com uma concentração residual do poluente. A sequência de tratamentos aplicados numa ETARI de efluentes têxteis é representada na Figura 5 (Vicente, 2013).



(Adaptada de Vicente, 2013)

Figura 5 – Esquema de tratamento de uma ETARI para efluentes provenientes da indústria têxtil

No processo de tamisação ocorre a remoção de sólidos (> 1 cm), promovendo um pré-tratamento do efluente antes deste ser enviado para o tanque de equalização (Vicente, 2013). Os problemas que se colocam ao tratamento das diferentes ARI estão principalmente ligados à incapacidade dos processos convencionais, uma vez que estes não são adequados para tratar efluentes com elevadas concentrações de compostos orgânicos e com baixa biodegradabilidade e compostos inorgânicos. Deste modo, têm sido aplicados métodos alternativos que possibilitam o pré-tratamento das ARI, como os descritos na Tabela 8 (Pina, 2014).

Tabela 8 – Métodos de tratamento de ARI

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Elevada eficiência; Custo mais baixo quando comparado com outros métodos; Método simples; Possibilidade de regeneração do adsorvente.	Embora com um custo mais baixo, os adsorventes como os carvões ativados podem ser mais caros, quando comparados com outros materiais.
Extração com solventes	Seletivo para o poluente a remover; O solvente pode ser recuperado.	Requer a utilização de grandes quantidades de solvente.
Eletrólise	Eficiente na remoção de metais pesados	Necessidade de substituir regularmente os ânodos.
Osmose inversa	Processo eficiente.	O efluente necessita de um pré-tratamento para remoção de microrganismos; Limpeza regular da membrana.
Processos de membranas	Baixa utilização de reagentes; Elevada eficiência de remoção.	Elevado custo das membranas; Necessidade de substituição regular das membranas;
Permuta iônica	Elevada eficiência na remoção de metais; Possibilidade de aferir a dureza da água.	Custos elevados; Pouco seletivo; Regeneração das resinas.
Precipitação química	Eficiente na remoção de metais.	Processo com elevado custo; Promove um aumento de sólidos dissolvidos em água; Formação de grande quantidade de lamas com elevados compostos químicos.
Oxidação química	Usados para tratar solventes clorados, pesticidas, compostos fenólicos, hidrocarbonetos combustíveis; Não formam sólidos durante o processo.	Método muito caro devido à utilização de compostos químicos.

(Adaptada de Pina, 2014 e WEF, 2008)

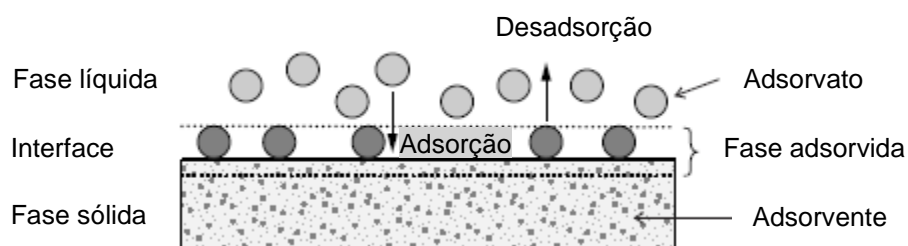
A adsorção é um método de tratamento muito eficaz, no entanto, apesar dos bons resultados que apresenta ao nível da sua eficiência, dependendo do tipo de adsorvente que seja utilizado, pode ser considerado um processo dispendioso. Neste sentido, têm sido desenvolvidos estudos que possibilitem a diminuição destes custos através de reutilização de alguns tipos de resíduos (Martins e Nunes, 2005).

No entanto, esta técnica tem ganho alguma vantagem relativamente a outros métodos convencionais, pois é um processo muito simples (Pina, 2014).

3. Adsorção

3.1. Teoria da adsorção

A adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases, uma sólida onde ocorre a adsorção, denominado adsorvente e uma líquida que é adsorvida na interface das duas superfícies e que se denomina por adsorvato. A superfície sólida tem na sua composição centros ativos que devido à sua especificidade eletrônica são capazes de interagir com o soluto presente na fase líquida por processos diversificados (Worch, 2012). O processo de adsorção encontra-se ilustrado na Figura 6.



(Adaptada de Worch, 2012)

Figura 6 – Esquema representativo do processo de adsorção

A adsorção pode ser classificada em adsorção física e química. A adsorção física denominada fisiossorção, é um fenómeno reversível (permite a desadsorção) onde se verifica normalmente a deposição de mais do que uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente e onde as energias libertadas são relativamente baixas. Na adsorção química (quimiossorção) ocorre uma troca de eletrões entre o sólido e a molécula adsorvida, observando-se a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, conduzindo à irreversibilidade do fenómeno e libertação de uma quantidade apreciável de energia (Alves, 2010).

O processo de adsorção pode ser influenciado por diversos parâmetros. Estes estão relacionados com as características dos adsorventes e dos adsorvatos. As propriedades do adsorvato que influenciam a adsorção são o tamanho da espécie poluente, a concentração, a temperatura e o pH (Canelo, 2009):

- ✓ Tamanho da espécie poluente – deve ser inferior ao tamanho dos poros do adsorvente, uma vez que moléculas de elevado tamanho provocam a sua inativação, diminuindo a superfície útil de adsorção (Alves, 2010);
- ✓ Concentração – a eficiência da adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de adsorvente (Altun e Pehlivan, 2007 e Moussavi e Barikbin, 2010);
- ✓ Temperatura – a percentagem de adsorção aumenta com o incremento da temperatura, no entanto, este fenómeno só se verifica para uma determinada gama de temperaturas, uma

vez que a temperaturas muito elevadas ocorre um processo de desadsorção, devido à quebra das ligações adsorvente-adsorvato (Moussavi e Barikbin, 2010);

- ✓ pH – a questão da variação do pH é complexa, uma vez que está também dependente do adsorvato. Isto é, a adsorção de catiões aumenta com o aumento pH, enquanto que a adsorção de aniões aumenta com a diminuição do pH (Alves, 2010 e Worch, 2012).

As características do adsorvente que influenciam adsorção são a área superficial, a porosidade, o volume específico de poros e a distribuição do tamanho de poros (Canelo, 2009 e Worch, 2012):

- ✓ Área superficial – a capacidade de adsorção aumenta com o incremento da área superficial do adsorvente;
- ✓ Porosidade – quanto maior for a quantidade dos poros presentes na superfície do adsorvente, maior será a eficiência de adsorção, no entanto, deve também ter em conta a dimensão dos poros;
- ✓ Volume específico dos poros – uma área superficial maior corresponde a volume dos poros maior, desta forma, quando estes parâmetros aumentam, maior será a capacidade de adsorção;
- ✓ Distribuição do tamanho dos poros – para uma área superficial ser elevada, o adsorvente deve ser considerado microporoso. No entanto, quando temos uma superfície microporosa, as moléculas de maiores dimensões não são adsorvidas o que pode não resultar numa boa percentagem de adsorção.
- ✓ Natureza química do adsorvente - a adsorção também é influenciada pela, isto é, depende dos grupos funcionais do adsorvente.

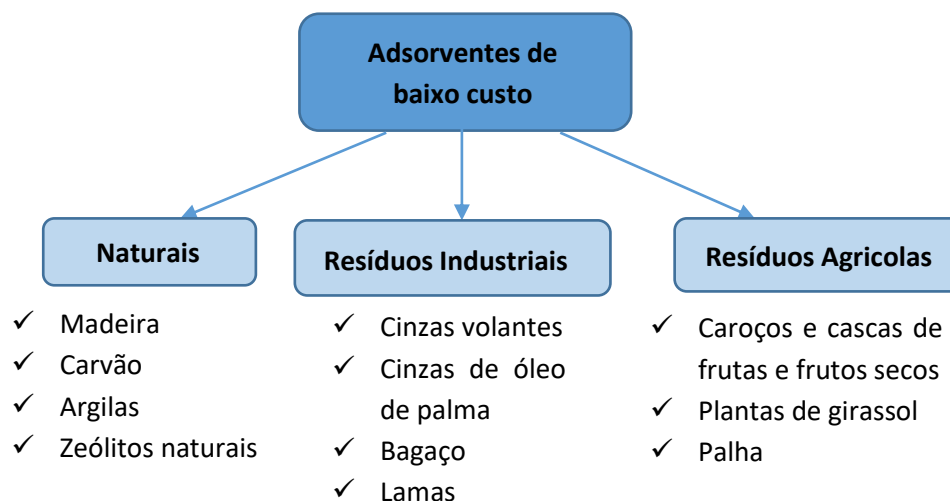
3.2. Adsorventes

3.2.1. Nota introdutória

No processo de adsorção aplicado ao tratamento de AR, os adsorventes utilizados podem ser de origem natural ou resultantes de processos industriais. Os adsorventes naturais podem ser obtidos a partir de minerais, zeólitos naturais, óxidos e biopolímeros. Os adsorventes industriais como os carvões ativados resultam de matérias-primas com carbono essencialmente ativadas por via química (Worch, 2012).

No entanto os adsorventes industriais apresentam custos significativos, pelo que nas últimas décadas houve um aumento da procura de adsorventes de baixo custo (*Low-Cost*) produzidos a partir de resíduos, como as cascas de frutas e de frutos secos (Worch, 2012).

Assim, têm sido desenvolvidos estudos de adsorção recorrendo a adsorventes de menor custo, como por exemplo os resíduos provenientes das atividades industriais e agrícolas (Figura 7) que apresentam uma boa relação custo/eficiência consoante o pré-tratamento aplicado (Liu, 2014).



(Adaptada de Worch, 2012)

Figura 7 – Adsorventes de baixo custo

3.2.2. Adsorventes naturais

Os zeólitos, as argilas e os carvões ativados obtidos a partir de resíduos de madeira são um exemplo de minerais utilizados para a remoção de metais pesados devido à sua capacidade de trocas iónicas. Estes materiais são encontrados em grandes quantidades na natureza e relativamente baratos (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017 e Liu, 2014).

Os adsorventes naturais mais utilizados são os carvões ativados obtidos a partir de resíduos, essencialmente, de madeira. Nos últimos anos estes carvões têm sido estudados para aplicação na remoção de poluentes de efluentes (Taty-Costodes *et al.*, 2003).

3.2.3. Carvão ativado comercial

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para aplicações industriais devido à sua elevada área superficial, resultante da sua constituição que apresenta micróporos e mesoporos. No entanto, apesar da sua elevada capacidade de adsorção, este material é considerado um material de elevado custo em relação aos adsorventes considerados de baixo custo (Liu, 2014).

Os carvões ativados comerciais apresentam uma boa eficiência de remoção de corantes. No entanto, a sua aplicação prática é limitada devido a problemas associados à sua regeneração ou eliminação (Martins e Nunes, 2015). As capacidades de adsorção dos carvões ativados pré-tratados e aplicados a diversos adsorvatos estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 – Estudos de adsorção utilizando carvão ativado

Adsorvato	Tratamentos	Capacidade de adsorção (mg/g)	Referencias
Cd	Lavagem; carbonização (450 °C; 4 h)	178,5	Karnib <i>et al.</i> , 2014
	Ativação H ₂ SO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₈ e P ₂ O ₅ ; secagem (80 °C); lavagem.	204,08	Sheet <i>et al.</i> , 2014
Cr	Lavagem; carbonização (450 °C; 4 h)	60,9	Karnib <i>et al.</i> , 2014
	Ativação H ₂ SO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₈ e P ₂ O ₅ ; secagem (80 °C); lavagem.	60,24	
Fe	Lavagem; carbonização (450 °C; 4h)	294,11	Karnib <i>et al.</i> , 2014
	Ativação H ₂ SO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₈ e P ₂ O ₅ ; secagem (80 °C); lavagem.	555,5	Sheet <i>et al.</i> , 2014
Ni	Lavagem; carbonização (450 °C; 4h)	400	Karnib <i>et al.</i> , 2014
	Ativação H ₂ SO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₈ e P ₂ O ₅ ; secagem (80 °C); lavagem.	250	Sheet <i>et al.</i> , 2014
Zi	Lavagem; carbonização (450 °C; 4h)	344,82	Karnib <i>et al.</i> , 2014
	Ativação H ₂ SO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₈ e P ₂ O ₅ ; secagem (80 °C); lavagem.	322,58	Sheet <i>et al.</i> , 2014
AM 9	Ativação [HNO ₃] = 4,6 M; secagem (60 °C); filtração; lavagem com água desionizada; secagem ar (24 h).	213	Martins e Nunes, 2014

3.2.4. Biomassa

A biomassa, como é o caso das algas e de outros materiais marinhos, possui uma grande área superficial e grandes quantidades de quitina que promovem a remoção de íons metálicos do efluente, conduzido a uma boa eficiência de adsorção (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017 e Liu, 2014).

Estes materiais têm sido utilizados em diversos estudos, como por exemplo Arora *et al.* (2006) e Keskinan *et al.* (2004), essencialmente para a remoção de metais pesados de AR, apresentando boas taxas de adsorção, compreendidas entre 5 - 48 mg/g. No entanto as capacidades de remoção, utilizando estes adsorventes, são inferiores aos valores de capacidade de adsorção utilizando carvões ativados industriais (Tabela 9).

3.2.5. Adsorventes de baixo custo

Como consequência do elevado custo do carvão ativado, tem sido importante desenvolver estudos de adsorção recorrendo a adsorventes de menor custo. Como exemplo destes adsorventes, temos os resíduos que apresentam uma boa relação custo/eficiência e que consoante o pré-tratamento aplicado, apresentam bons resultados de adsorção (Liu, 2014).

Os resíduos mais utilizados no tratamento de ARI são cascas de frutas e de frutos secos, uma vez que são materiais de fácil acessibilidade e eficientes na remoção de poluentes tóxicos (Sulyman *et al.*, 2017 e Pathak *et al.*, 2015). Consoante a finalidade do tratamento e o poluente a ser adsorvido, estes resíduos são sujeitos a determinados pré-tratamentos com o objetivo de aumentar a sua eficiência. Assim, os pré-tratamentos aplicados aos adsorventes têm como objetivo modificar a sua estrutura, de modo a que estes promovam uma adsorção mais eficiente.

Os pré-tratamentos aplicados aos adsorventes podem ser físicos (moagem, trituração e peneiração), térmicos (secagem e carbonização) e/ou químicos como é o caso da ativação

recorrendo a ácidos ou a bases (Pathak *et al.*, 2015). Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os pré-tratamentos aplicados em estudos de metais e corantes.

Tabela 10 – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de metais

Adsorvato	Adsorvente	Pré-tratamento	Referência
Cd	Caroços de azeitona	Moagem; lavagem; secagem (105 °C); peneiração (0,75-1,5 mm); ativação [NaOH] = 0,1 M; [HCl] = 0,1 M	Fiol <i>et al.</i> , 2006
	Caroços de azeitona	Lavagem (70 °C, 24 h); ativação [ZnCl ₂] = 1-30 %; carbonização (650 °C, 2 h)	Kula <i>et al.</i> , 2008
	Caroços de cereja	Lavagem; Secagem (105 °C; 2 h); ativação [H ₃ PO ₄] = 50 %; carbonização (500 °C)	Pap <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de amendoim	Moagem; peneiração (20 mesh)	Brown <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de avelã	Secagem (60 °C; 24 h); peneiração (0,3-0,8 mm); ativação H ₂ SO ₄ (100 mL/100g)	Cimino <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de avelã	Lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração	Bulut e Tez, 2007
	Cascas de noz	Lavagem; secagem; moagem; peneiração (0,15-0,42 mm)	Dalali e Hagggi, 2016
	Resíduos de café	Secagem (100 °C, 24 h); peneiração (212-500 µm); carbonizado (500 °C)	Boonamnuyvitaya <i>et al.</i> , 2004
Co	Caroços de damasco	Secagem ar; moagem; peneiração (63 µm - 2,5 mm); ativação H ₃ PO ₄ ; carbonização (250 °C)	Abbas <i>et al.</i> , 2014
	Cascas de banana	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de laranja	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de limão	Lavagem; secagem (80 °C, 24 h); carbonização (500 °C, 1 h); peneiração (100-250 mesh)	Bhatnagar <i>et al.</i> , 2010
Cr	Caroços de cereja	Lavagem; secagem; moagem; ativação H ₂ SO ₄ ; lavagem; secagem (90 °C, 24 h); peneiração (0,3-1,25 mm)	Gheju <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de amêndoa	Moagem; peneiração (100 µm); lavagem; secagem (100 °C, 24 h)	Pehlivan e Altun, 2008
	Cascas de amendoim	Ativação H ₃ PO ₄	Romero <i>et al.</i> , 2004
	Cascas de amendoim	Lavagem; secagem (110 °C, 24 h); moagem; ativação [KOH] = 20 %; carbonização (450 °C, 1 h)	Al-Othman <i>et al.</i> , 2012
	Cascas de amendoim	Lavagem; moagem; peneiração (4 mm - 500 µm)	Ossman <i>et al.</i> , 2014
	Cascas de avelã	Secagem (60 °C; 24 h); peneiração (0,3-0,8 mm); ativação H ₂ SO ₄ (100 mL/100g)	Cimino <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de avelã	Moagem; peneiração (100 µm); lavagem; secagem (100 °C, 24 h)	Pehlivan e Altun, 2008
	Cascas de banana	Secagem; ativação [NaOH] = 10 %; secagem (105 °C, 3 h)	Ali <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de coco	Lavagem; ativação [H ₂ SO ₄] = 2 %; secagem (110 °C; 24 h); ativação [NaHCO ₃] = 2 %	Babel e Kurniawan, 2004
	Cascas de marmelo	Lavagem; secagem (110 °C); peneiração (600-860 µm); ativação [H ₃ PO ₄] = 88 %; secagem (110 °C, 2-3 h); carbonização (600 °C, 1,5 h)	Anandkumar e Mandal, 2009
	Cascas de noz	Lavagem; secagem; peneiração (100 mesh)	Wang <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de noz	Lavagem, secagem (70 °C, 8 h); moagem; peneiração (250 µm)	Vaggetti <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de noz	Moagem; peneiração (100 µm); lavagem; secagem (100 °C, 24 h)	Pehlivan e Altun, 2008
Cascas de ovo	Lavagem; secagem; moagem; peneiração	Elabbas <i>et al.</i> , 2016	
Cascas de pistacho	Secagem ar (3 d); moagem; peneiração (200 mesh)	Moussavi e Barikbin, 2010	

Tabela 10 (continuação) – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de metais

Adsorvato	Adsorvente	Pré-tratamento	Referência
Cr	Fibras de banana	Extração da seiva; lavagem; secagem (48 h); moagem; peneiração (2 mm); ativação [HCl] = 1 M (24 h)	Becker <i>et al.</i> , 2013
	Sementes de abacate	Lavagem; moagem; secagem ar; ativação [H ₂ SO ₄] = 98 %; secagem (100 °C, 24 h)	Bhaumik <i>et al.</i> , 2014
Cu	Caroços de azeitona	Moagem; lavagem; secagem (105 °C); peneiração (0,75-1,5 mm); ativação [NaOH] = 0,1 M; [HCl] = 0,1 M	Fiol <i>et al.</i> , 2006
	Caroços de cereja	Lavagem; secagem (105 °C; 2h); ativação [H ₃ PO ₄] = 50 %; carbonização (500 °C)	Pap <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de amêndoa	Moagem (2-0,85 mm); ativação [H ₃ PO ₄] = 50 %	Toles e Marshall, 2002
	Cascas de amêndoa	Moagem; peneiração (75 µm); secagem (100 °C, 24 h)	Altun e Pehlivan, 2007
	Cascas de amêndoa	Lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração	Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amêndoa	Moagem (<1 mm)	Ronda <i>et al.</i> , 2013
	Cascas de amêndoa	Lavagem; secagem (105 °C, 24 h); moagem; peneiração (0,30 mm)	Yildiz, 2017
	Cascas de amendoim	Moagem; peneiração (20 mesh)	Brown <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de amendoim	Secagem; peneiração (568 µm)	Johnson <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de amendoim	Ativação H ₃ PO ₄	Romero <i>et al.</i> , 2004
	Cascas de amendoim	Lavagem, secagem (60 °C, 2 d); peneirado (100 mesh = 0,133 mm)	Zhu <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de avelã	Lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração	Bulut e Tez, 2007
	Cascas de avelã	Lavagem, secagem (105 °C); moagem; ativação ZnCl ₂ (24 h); carbonização com N ₂ (700 °C, 4 h); ativação [HCl] = 3 M	Imamoglu e Tekir, 2008
	Cascas de avelã	Secagem ar; moagem (1-1,2 mm); ativação H ₂ SO ₄ ; secagem (200 °C, 24 h)	Demirbas <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de banana	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
Cascas de coco	Lavagem; secagem; ativação ZnCl ₂ ; carbonização (450 °C; 1h)	Onyeji e Aboje, 2011	
Cascas de laranja	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002	
Cascas de laranja	Lavagem; secagem ar; secagem (70 °C, 24h); peneiração (106 µm); ativação [HNO ₃] = 0,3 M	Ekpete <i>et al.</i> , 2010	
Cascas de laranja	Lavagem; secagem (50 °C, 24 h); moagem; peneiração (30 µm); ativação [KCl] = 0,1 M	Liang <i>et al.</i> , 2010	
Cascas de laranja	lavagem; secagem (50 °C, 24 h); moagem; peneiração (30 µm); ativação [KCl] = 0,1 M	Liang <i>et al.</i> , 2010	
Cascas de laranja	Lavagem, secagem ar (2-5 d); moagem; carbonização (400 °C, 15 min.); ativação [ZnCl ₂] = 1,0 M (500 °C, 3 h)	Bernard e Jimoh, 2013	
Cascas de noz	Ativação [HCl] = 0,1 N; lavagem; secagem (110 °C)	Bansode <i>et al.</i> , 2003	
Sementes de papaia	Lavagem; aquecimento com água (20 min); secagem (40 °C; 48h)	Hadi <i>et al.</i> , 2011	
Fe	Cascas de laranja	Lavagem; secagem (70 °C, 24 h); moagem; peneiração (50 mesh)	Liang <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de laranja	Moagem; peneiração (500 µm)	Guiza, 2017

Tabela 10 (continuação) – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de metais

Adsorvato	Adsorvente	Pré-tratamento	Referência
Hg	Cascas de laranja	Corte, lavagem, secagem (80 °C); moagem; peneiração (0,45 mm);	Feng <i>et al.</i> , 2009
Ni	Cascas de laranja	Lavagem, secagem ar (2-5 d); moagem; carbonização (400 °C, 15 min.); ativação [ZnCl ₂] = 1,0 M (500 °C, 3 h)	Bernard e Jimoh, 2013
	Cascas de laranja	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de melancia	Ativação [HCl] = 0,1 M (4 h); lavagem	Lakshmipathy e Sarada, 2016
	Cascas de noz	Moagem; peneiração (75 µm – 1 mm); ativação [H ₃ PO ₄] = 85 %; secagem (260 °C)	Shawabkeh <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de noz	Moagem; peneiração (75 µm); secagem (100 °C, 24 h)	Altun e Pehlivan, 2007
	Cascas de noz	Lavagem, secagem (70 °C, 8 h); moagem; peneiração (250 µm)	Vaghetti <i>et al.</i> , 2009
	Resíduos de café	Secagem (100 °C, 24 h); peneiração (212-500 µm); carbonizado (500 °C)	Boonamnuyvitaya <i>et al.</i> , 2004
Pb	Caroços de azeitona	Moagem; lavagem; secagem (105 °C); peneiração (0,75-1,5 mm); ativação [NaOH] = 0,1 M; [HCl] = 0,1 M	Fiol <i>et al.</i> , 2006
	Caroços de cereja	Lavagem; Secagem (105 °C; 2h); ativação [H ₃ PO ₄] = 50 %; carbonização (500 °C)	Pap <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de amêndoa	Lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração	Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amêndoa	Peneiração (75 µm); lavagem; secagem (100 °C; 24 h)	Pehlivan e Altun, 2008
	Cascas de avelã	Lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração	Bulut e Tez, 2007
	Casca de avelã	Lavagem, secagem (105 °C); moagem; ativação ZnCl ₂ (24 h); carbonização com N ₂ (700 °C, 4 h); ativação [HCl] = 3 M	Imamoglu e Tekir, 2008
	Cascas de avelã	Peneiração (75 µm); lavagem; secagem (100 °C; 24 h)	Pehlivan e Altun, 2008
	Cascas de banana	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de coco	Lavagem; secagem (105 °C); ativação H ₃ PO ₄ ; carbonização (400 °C, 16 h)	Gueu <i>et al.</i> , 2007
	Cascas de coco	Lavagem; secagem; ativação ZnCl ₂ ; carbonização (450 °C; 1 h)	Onyeji e Aboje, 2011
	Cascas de laranja	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de laranja	Lavagem, secagem ar (2-5 d); moagem; carbonização (400 °C, 15 min.); ativação [ZnCl ₂] = 1,0 M (500 °C, 3 h)	Bernard e Jimoh, 2013
	Cascas de lichia	Ativação magnética Fe (II) e Fe (III); secagem (70 °C); peneiração (60 mesh)	Jiang <i>et al.</i> , 2015
	Cascas de melancia	Ativação [HCl] = 0,1 M (4 h); lavagem	Lakshmipathy e Sarada, 2016
	Cascas de melão	Corte (2 mm); ativação HCl; lavagem; secagem (60 °C, 12 h); moagem; peneiração (300 µm)	Huang e Zhu, 2013
	Cascas de noz	Ativação [HCl] = 0,1 N; lavagem; secagem (110 °C)	Bansode <i>et al.</i> , 2003
	Cascas de toranja	Secagem (105 °C; 24 h); moagem; peneiração (0,2 mm); ativação [HNO ₃] = 0,1 M	Chanmalee <i>et al.</i> , 2016
Pó de madeira	Lavagem; secagem ar; secagem (150 °C, 24 h); peneiração (0,5-0,8 mm)	Ayyappan <i>et al.</i> , 2005	
Resíduos de café	Secagem (100 °C, 24 h); peneiração (212-500 µm); carbonização (500 °C)	Boonamnuyvitaya <i>et al.</i> , 2004	

Tabela 10 (continuação) – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de metais

Adsorvato	Adsorvente	Pré-tratamento	Referência
Pb	Resina	Lavagem; secagem ar; secagem (150 °C, 24 h); peneiração (0,5-0,8 mm)	Ayyappan <i>et al.</i> , 2005
	Serradura	Lavagem; secagem ar; secagem (150 °C, 24 h); peneiração (0,5-0,8 mm)	Ayyappan <i>et al.</i> , 2005
Zn	Cascas de amendoim	Moagem; peneiração (20 mesh)	Brown <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de amendoim	Ativação H ₃ PO ₄	Romero <i>et al.</i> , 2004
	Cascas de avelã	Secagem (60 °C; 24 h); peneiração (0,3-0,8 mm); ativação H ₂ SO ₄ (100 mL/100 g)	Cimino <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de banana	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de coco	Lavagem; secagem (110 °C e 48 h); peneiração (3,35-4,75 mm); carbonização (1000 °C e 2 h);	Yang <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de laranja	Corte; secagem; moagem; lavagem; secagem (100 °C, 24 h); peneiração (1-5 mm)	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de laranja	Lavagem; secagem ar; secagem (70 °C, 24 h); peneiração (106 µm); ativação [HNO ₃] = 0,3 M	Ekpete <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de laranja	Lavagem, secagem ar (2-5 d); moagem; carbonização (400 °C, 15 min.); ativação [ZnCl ₂] = 1,0 M (500 °C, 3 h)	Bernard e Jimoh, 2013
	Cascas de noz	Ativação [HCl] = 0,1 N; lavagem; secagem (110 °C)	Bansode <i>et al.</i> , 2003
	Cascas de noz	Lavagem, secagem (70 °C, 8 h); moagem; peneiração (250 µm)	Vaghetti <i>et al.</i> , 2009
Resíduos de café	Secagem (100 °C, 24 h); peneiração (212-500 µm); carbonizado (500 °C)	Boonamnuyvitaya <i>et al.</i> , 2004	

Tabela 11 – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes para adsorção de corantes

Adsorvato	Adsorventes	Tratamentos	Referências
Ácido azul 25	Cascas de camarão	Lavagem; secagem (48 h); secagem (70 °C, 48 h); peneiração	Daneshvar <i>et al.</i> , 2014
Ácido azul 350	Miolo de avelã	Ativação ZnCl ₂ ; carbonização (600 °C)	Demiral <i>et al.</i> , 2008
Ácido azul 351	Miolo de avelã	Ativação ZnCl ₂ ; carbonização (600 °C)	Demiral <i>et al.</i> , 2008
Ácido azul 352	Miolo de avelã	Ativação ZnCl ₂ ; carbonização (600 °C)	Demiral <i>et al.</i> , 2008
Ácido azul 92	Sementes de tomate	Lavagem; secagem (50 °C, 12h); peneiração (250 µm)	Najafi <i>et al.</i> , 2016
Ácido vermelho 114	Carvão mineral	Moagem; lavagem; secagem (110 °C, 24 h)	Choy <i>et al.</i> , 1999
Ácido vermelho 14	Sementes de tomate	Lavagem; secagem (50 °C, 12h); peneiração (250 µm)	Najafi <i>et al.</i> , 2016
Ácido violeta 17	Cascas de laranja	Corte; secagem ar (4 d); peneiração	Sivaraj <i>et al.</i> , 2000
Amarelo direto 27	Cascas de laranja	Lavagem; secagem ar (36 h); moagem; peneiração (3,35 mm)	El-Said e Gamal, 2012
Amarelo polar	Carvão mineral	Moagem; lavagem; secagem (110 °C, 24 h)	Choy <i>et al.</i> , 1999
Azul direto 106	Cascas de laranja	Lavagem, secagem (10 °C, 4 d); moagem; peneiração (<0,5 mm); ativação H ₂ SO ₄ 98%	Khaled <i>et al.</i> , 2009
Azul metileno	Cascas de pistacho	Secagem (3 d); moagem; peneiração (200 mesh)	Moussavi e Khosravi, 2011
Azul polar	Cascas de noz	Lavagem; secagem (105 °C, 48 h); moagem; peneiração (0,9 mm); ativação ZnCl ₂	Yang e Qiu, 2010
Básico azul 9	Carvão mineral	Moagem; lavagem; secagem (110 °C, 24 h)	Choy <i>et al.</i> , 1999
Básico azul 9	Casca de arroz	Corte (10 cm); lavagem; secagem; peneiração (20-40 mesh)	Gong <i>et al.</i> , 2007
Básico vermelho 5	Cascas de laranja	Lavagem; secagem 60 °C; moagem; peneiração (500-1000 µm); ativação H ₃ PO ₄	Fernandez <i>et al.</i> , 2014
Básico violeta	Casca de arroz	Corte (10 cm); lavagem; secagem; peneiração (20-40 mesh)	Gong <i>et al.</i> , 2007
	Cascas de laranja	Lavagem; secagem 60 °C; moagem; peneiração (500-1000 µm); ativação H ₃ PO ₄	Fernandez <i>et al.</i> , 2014
	Resíduos de café	Lavagem; secagem (24 h); moagem; peneiração (212 - 500 µm), carbonização (800 °C) com N ₂	Zahoor, 2012
	Cascas de arroz	Lavagem; secagem (60 °C);	Mohanty <i>et al.</i> , 2006
Cristal violeta	Cascas de arroz	Lavagem; secagem (60 °C); ativação ZnCl ₂	Mohanty <i>et al.</i> , 2006
	Resíduos de chá	Lavagem; ativação [HCl] = 0,1 M; secagem (60 °C, 24 h); peneiração (315-500 µm)	Khan <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de arroz	Secagem; ativação H ₂ SO ₄ ; lavagem	Verma e Mishra, 2010
Laranja direto	Cascas de arroz	Secagem; ativação H ₂ SO ₄ ; lavagem	Verma e Mishra, 2010
Magenta	Cascas de arroz	Secagem; ativação H ₂ SO ₄ ; lavagem	Verma e Mishra, 2010
Vermelho direto 79	Cascas de laranja	Lavagem; secagem (ar; 36 h); moagem; peneiração (3,35 mm)	El-Said e Gamal, 2012
Vermelho neutro	Cascas de arroz	Lavagem; secagem (60 °C, 8 h); moagem; peneiração (20-40 mesh); ativação [H ₃ PO ₄] = 0,5 M	Zou <i>et al.</i> , 2010
Vermelho reativo 2	Cascas de noz	Lavagem; secagem (ar); secagem (105 °C, 5 h); ativação [HCl] = 0,1 N; carbonização (550 °C); peneiração (0,3 mm)	Almasi <i>et al.</i> , 2016

De acordo com as Tabelas 10 e 11, os adsorventes utilizados na remoção de poluentes das AR são diversificados, bem como os pré-tratamentos a estes aplicados. Com base na revisão bibliográfica realizada, a aplicação de pré-tratamentos é importante na medida que pode conferir características aos adsorventes, que conduzam a uma melhor capacidade de adsorção, ao contrário do que é verificado quando se utilizam resíduos tal e qual..

De acordo com a revisão bibliográfica é possível identificar que as cascas de frutos secos são essencialmente tratadas utilizando tratamentos físicos, como a moagem e peneiração ou térmicos, como a carbonização. No caso das cascas de frutas, estas podem ser tratadas utilizando tratamentos térmicos ou químicos, aplicando ácidos e bases, como percursos da sua modificação estrutural.

Assim, os resíduos quando recebidos devem ser lavados para remoção de poeiras e matéria orgânica solúvel, que podem aumentar os níveis de CQO no efluente a tratar (Babnerjee e Chattopadhyaya, 2017). Posteriormente aplica-se a secagem com o objetivo de remover a água da lavagem e os compostos orgânicos voláteis que possam estar contidos nos adsorvatos (Krowiak *et al.*, 2017). Adicionalmente, pode utilizar-se a moagem de modo a que o tamanho das partículas adsorventes seja reduzido, aumentando conseqüentemente a área superficial o que resulta num aumento da capacidade de adsorção (Worch, 2012).

Com a aplicação de tratamentos térmicos a altas temperaturas, como é o caso da carbonização, a morfologia dos adsorventes é alterada, podendo ocorrer um rearranjo estrutural ou a modificação dos grupos funcionais nela presentes, o que potencia a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (Zahoor, 2012).

3.3. Caracterização dos adsorventes

3.3.1. Nota introdutória

Os fatores responsáveis pelo processo de adsorção estão relacionados com as características dos adsorventes, como é o caso da estrutura da sua superfície adsorvente e dos compostos químicos nela presentes (Canelo, 2009).

Existem diversas técnicas de caracterização dos adsorventes, destacando-se as que permitem avaliar as forças de interação entre o adsorvente e o adsorvato, como a Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red - FTIR*) que determina os compostos presentes na superfície do adsorvente e Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) utilizada para determinar a estrutura da superfície sólida. Adicionalmente, os adsorventes podem ser caracterizados pela sua área superficial e pelas dimensões dos poros nela existente. Estes últimos parâmetros podem ser determinados tendo em consideração a isotérmica de BET (Worch, 2012).

3.3.2. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

A FTIR é uma técnica de espectroscopia no infravermelho, em que se faz incidir a radiação na amostra a analisar, neste processo algumas das radiações infravermelhas são absorvidas pela amostra e parte delas são transmitidas. Esta técnica permite identificar os modos de vibração de grupos funcionais que estão na estrutura do adsorvente ou a moléculas a ele ligados. Desta forma, é possível identificar o material adsorvente e determinar que tipo de compostos fazem parte da sua composição (TNC, 2001 e Silva, 2007).

3.3.3. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

A SEM é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para o exame e análise da morfologia da microestrutura e caracterizações de composição química do adsorvente.

A formação de imagens por SEM depende da aquisição de sinais produzidos entre as interações dos elétrons e a amostra (Zhou *et al.*, 2007).

Nos últimos anos têm sido efetuados diversos estudos que visam determinar as características dos adsorventes de baixo custo, de acordo com o pré-tratamento aplicado. Consoante os pré-tratamentos aplicados aos adsorventes, as ligações entre os compostos presentes na sua superfície podem ser modificadas, alterando conseqüentemente a superfície porosa.

Alguns dos estudos realizados sobre a caracterização de adsorventes de baixo custos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização de adsorventes

Adsorvente	Pré-tratamento	FTIR	SEM	Área superficial m ² /g	Volume poro cm ³ /g	Diâmetro nm	Referência
Caroços de azeitona	Lavagem (70 °C, 24 h); ativação [ZnCl ₂] = 1-30 %; carbonização (650 °C, 2 h)			790,25			Kula <i>et al.</i> , 2008
Caroços de cereja	Lavagem; secagem; moagem; ativação H ₂ SO ₄ ; lavagem; secagem (90 °C, 24 h); peneiração (0,3-1,25 mm)	CH; C=O; C-O; OH	dois tipos de microporos (30-50µm e 1-2µm)				Gheju <i>et al.</i> , 2016
Casca de avelã	Lavagem, secagem (105 °C); moagem; ativação ZnCl ₂ (24 h); carbonização com N ₂ (700 °C, 4 h); ativação [HCl] = 3 M			1092			Imamiglu e Tekir, 2008
Cascas de amêndoa	Lavagem; secagem (105 °C, 24 h); moagem; peneiração (0,30 mm)	OH; C-H; C-O; SiO-H	estrutura adequada para adsorção de Cu				Yildiz, 2017
Cascas de amêndoa	Moagem (<1 mm)	O-H; C-H; C=O; C=C; C-O		0,406	0,918	54,5	Ronda <i>et al.</i> , 2013
Cascas de amendoim	Lavagem, secagem (60 °C, 2 d); peneirado (100 mesh = 0,133 mm)	CH ₂ ; OH; CH					Zhu <i>et al.</i> , 2009
Cascas de amendoim	Lavagem; moagem; peneiração (4 mm - 500 µm)	OH; C-H; C-C; C=C; C-O; C=O		0,861	0,0036	100µm	Ossman <i>et al.</i> , 2014
Cascas de amendoim	Ativação H ₃ PO ₄			1693	1,12	1,3	Romero <i>et al.</i> , 2004
Cascas de amendoim	Lavagem; secagem (110 °C, 24 h); moagem; ativação [KOH] = 20 %; carbonização (450 °C, 1 h)			88,85	0,08	114,27	Al-Othman <i>et al.</i> , 2012
Cascas de arroz	Lavagem; secagem (60 °C, 8 h); moagem; peneiração (20-40 mesh); ativação [H ₃ PO ₄] = 0,5 M	C-H; C-O; C=O					Zou <i>et al.</i> , 2010
Cascas de avelã	Secagem ar; moagem (1-1,2 mm); ativação H ₂ SO ₄ ; secagem (200 °C, 24 h)	OH; CH; C=O; C=C; C=CH ₂		0,54			Demibas <i>et al.</i> , 2009

Tabela 12 (continuação) – Caracterização de adsorventes

Adsorvente	Pré-tratamento	FTIR	SEM	Área superficial	Volume poro	Diâmetro	Referência
Cascas de avelã	Peneiração (75 µm); lavagem; secagem (100 °C; 24 h)	C-H; CO; C-C;					Pehlivan e Altun, 2008
Cascas de banana	Secagem; ativação [NaOH] = 10 %; secagem (105 °C, 3 h)		Poros e fibras e a superfície não é muito lisa				Ali <i>et al.</i> , 2016
Cascas de coco	Carbonização 1000°C (t = 2 h); peneiração (3,35-4,75 mm)	OH; C=C		702	0,5319 0,3482 0,1837		Yang <i>et al.</i> , 2010
Cascas de laranja	Lavagem, secagem (10 °C, 4 d); moagem; peneiração (<0,5 mm); ativação H ₂ SO ₄ 98%	C-H; CO; C=C; SO ₃ ; OH					Khaled <i>et al.</i> , 2009
Cascas de laranja	Lavagem; secagem ar (36 h); moagem; peneiração (3,35 mm)	OH; NH; CH ₂ ; COH	Irregular com uma superfície porosa				El-Said e Gamal, 2012
Cascas de laranja	Lavagem; secagem 60 °C; moagem; peneiração (500-1000 µm); ativação H ₃ PO ₄	CH; P-O; P-O-P; C-O-C		11			Fernandez <i>et al.</i> , 2014
Cascas de laranja	Lavagem, secagem ar (2-5 d); moagem; carbonização (400 °C, 15 min.); ativação [ZnCl ₂] = 1,0 M (500 °C, 3 h)		Poros de diferentes tamanhos				Bernard e Jimoh, 2013
Cascas de laranja	lavagem; secagem (70 °C, 24 h); moagem; peneiração (50 mesh)	COO; C-H; O-H; C=O					Liang <i>et al.</i> , 2010
Cascas de laranja	Moagem; peneiração (500 µm)	C-H; C=O; C-O; C-N					Guiza, 2017
Cascas de laranja	Corte, lavagem, secagem (80 °C); moagem; peneiração (0,45 mm);	O-H; C=O; C=C; C-H; C-O					Feng <i>et al.</i> , 2009
Cascas de lichia	Ativação magnética Fe (II) e Fe (III); secagem (70 °C); peneiração (60 mesh)	NH ₂ ; COOH; OH					Jiang <i>et al.</i> , 2015
Cascas de marmelo	Lavagem; secagem (110 °C); peneiração (600-860 µm); ativação [H ₃ PO ₄] = 88 %; secagem (110 °C, 2-3 h); carbonização (600 °C, 1,5 h)	OH, C=O, C-H, NH ₂ , COO; C-O-C, OCH ₃					Anandkumar e Mandal, 2009

Tabela 12 (continuação) – Caracterização de adsorventes

Adsorvente	Pré-tratamento	FTIR	SEM	Área superficial	Volume poro	Diâmetro	Referência
Cascas de melancia	Ativação [HCl] = 0,1 M (4 h); lavagem	OH; CH; C=O; COO					Lakshmiathy e Sarada, 2016
Cascas de melão	Corte (2 mm); ativação HCl; lavagem; secagem (60 °C, 12 h); moagem; peneiração (300 µm)		Bastante rugoso e com poros regulares				Huang e Zhu, 2013
Cascas de noz	Lavagem; secagem (105 °C, 48 h); moagem; peneiração (0,9 mm); ativação ZnCl ₂	C-H; C=O; C=C; C-O; C-H; O-H	Rugoso e poroso	1,6x0,7			Qiu, 2010
Cascas de noz	Lavagem, secagem (70 °C, 8 h); moagem; peneiração (250 µm)	O-H; CH ₂ ; CH; C=O; C=C; C-O; COOH	Micro e meso poros				Vaghetti <i>et al.</i> , 2009
Cascas de noz	Moagem; peneiração (75 µm - 1mm); ativação H ₃ PO ₄ 85%; secagem (260 °C)				13		Shawabkeh <i>et al.</i> , 2002
Cascas de ovo	Lavagem; secagem; moagem; peneiração		Superfície irregular	0,38		144,5	Elabbas <i>et al.</i> , 2016
Cascas de pistacho	Secagem (3 d); moagem; peneiração (200 mesh)	OH, CH, C=O, CO		1,04			Moussavi e Khosravi, 2011
Cascas de pistacho	Secagem ar (3 d); moagem; peneiração (200 mesh)	CH; C=O; CO; OH		1,04	0,0002	0,77	Moussavi e Barikbin, 2010
Fibras de banana	Extração da seiva; lavagem; secagem (48 h); moagem; peneiração (2 mm); ativação [HCl] = 1 M (24 h)	H; C; OH; C=C; Ca; Mg; Fe; Na; K		0,3828	0,003525	368,3	Becker <i>et al.</i> , 2013
Miolo de avelã	Ativação ZnCl ₂ ; carbonização (600 °C)			1489	0,454		Demiral <i>et al.</i> , 2008
Resíduos de café	Lavagem; secagem (24h); moagem; peneiração (212 a 500 µm), carbonização a (800 °C) com N ₂	OH, C=O, C-H, C-N, C-DR		1088	0,65	2,65	Zahoor, 2012
Resíduos de café	Secagem (100 °C, 24 h); peneiração (212-500 µm); carbonizado (500 °C)	OH; C=O; C-N; C-H; C-O		6,48		9,7	Boonamnuyvitaya <i>et al.</i> , 2004
Resíduos de chá	Lavagem; ativação [HCl] = 0,1 M; secagem (60 °C, 24 h); peneiração (315-500 µm)	OH; CH; C=O; CH ₃ ; SO ₃ ; CO; COOK		59,9	0,031	5,33	Khan <i>et al.</i> , 2016
Sementes de abacate	Lavagem; moagem; secagem ar; ativação [H ₂ SO ₄] = 98 %; secagem (100 °C, 24 h)		Micro e mesoporos	14,68	0,0329	8,99	Bhaumik <i>et al.</i> , 2014

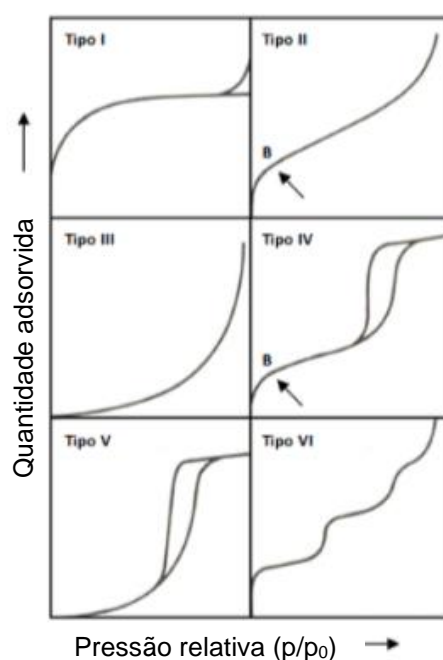
A partir dos estudos resumidos na Tabela 12 é possível verificar quais as ligações predominantes entre o carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio dos adsorventes. Os adsorventes em que apenas são aplicados tratamentos físicos apresentam menor área superficial e estrutura irregular comparativamente como os adsorventes que são sujeitos a tratamentos térmicos e/ou químicos.

No entanto, embora os tratamentos químicos representem um maior custo de tratamento, resultado da utilização de reagentes, estes têm a capacidade de modificar a estrutura porosa de tal modo que pode permitir um aumento da área superficial associada (Imamoglu e Tekir, 2008 e Romero *et al.*, 2004).

3.4. Isotérmicas

Uma isotérmica de adsorção é uma curva que representa a relação entre a quantidade da substância adsorvidas por unidade de massa de adsorvente e a concentração da substância em solução.

De acordo com os estudos realizados por *Brunauer, Emmett e Teller* e as considerações propostas pela IUPAC, existem seis tipos de isotérmicas (Brunauer *et al.*, 1938 e Figueiredo, 2012), como os que estão representados na Figura 8.



(Adaptada de Sing *et al.*, 1985)

Figura 8 - Tipos de isotérmicas de adsorção

A isotérmica tipo I é característica de muitos adsorventes sólidos microporosos (larguras de poros abaixo de 2 nm).

As isotérmicas tipos II e III são característicos de materiais não porosos onde a interação entre a superfície e o adsorvato é forte (tipo II) ou fraca (tipo III).

As isotérmicas dos tipos IV e V ocorrem respetivamente para interações superfície-adsorvato forte e fraca, quando o material apresenta na sua estrutura mesoporos (larguras de poros de 2 a 50 nm) e ocorre condensação capilar.

A isotérmica do tipo VI ocorre para alguns materiais com forças superfície-adsorvato relativamente fortes, normalmente quando a temperatura está perto do ponto de fusão do adsorvente, esta isotérmica corresponde a um mecanismo de adsorção de multicamada, em escada.

Os diferentes tipos de isotérmicas podem ser descritos por modelos teóricos como a isotérmica de *Langmuir* e por modelos empíricos como as isotérmicas de *Freundlich*, *Temkin* e *Dubinin-Radushkevich*. As isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* são as mais utilizadas para o estudo de adsorção no tratamento de AR (Worch, 2012).

3.4.1. Isotérmicas de *Langmuir*

O modelo de adsorção proposto por *Langmuir* é baseado num fenómeno de adsorção com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, e com a formação de uma camada superficial monomolecular. O modelo também considera que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si, isto é, este método relaciona a quantidade de soluto adsorvido numa superfície com a concentração do soluto na solução (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

A relação da concentração entre as fases líquida e sólida é descrita pela expressão 1 (Canelo, 2009).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

Linearizando a expressão 1 obtém-se a expressão 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (2)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada com a cobertura de uma monocamada (mg/g);

k_L = constante de equilíbrio de adsorção ou constante de *Langmuir* (L/mg);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L).

A homogeneidade energética dos locais de adsorção é uma característica do modelo da isotérmica de *Langmuir*, que muitas vezes não é cumprida, o que torna este modelo limitativo e inadequado para descrever os dados experimentais obtidos para soluções aquosas (Worch, 2012). Deste modo, foram realizadas modificações a esta isotérmica como por exemplo os modelos das isotérmicas de *Freundlich*, *Temkin* e *Dubinin-Radushkevich* (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017).

3.4.2. Isotérmicas de Freundlich

A isotérmica de *Freundlich* assume que a adsorção ocorre numa superfície heterogénea, e a quantidade adsorvida aumenta infinitamente com um aumento da concentração (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017 e Dada *et al.*, 2012). A equação de *Freundlich* é representada pela expressão 3.

$$q_e = k_F C_e^n \quad (3)$$

Linearizando a expressão 3 obtém-se a expressão 4.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Onde:

- q_e - quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (mg/g);
- C_e - concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L);
- K_F - constante de *Freundlich* (mg/g)(mg/L)ⁿ;
- n - intensidade de adsorção.

O expoente n está relacionado com a heterogeneidade da energia da superfície do adsorvente. Para valores de $n < 1$, a isotérmica é considerada favorável uma vez que a concentração de cargas com elevada energia é relativamente baixa. Por outro lado, as isotérmicas com $n > 1$ são consideradas desfavoráveis (Worch, 2012).

3.4.3. Isotérmica de Temkin

A isotérmica de *Temkin* é usualmente usada para sistemas de energia de superfície heterogénea (Mohamed, 2008), assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente devido às interações de entre o adsorvente e o adsorvato (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017 e Dada *et al.*, 2012).

A equação de *Temkin* é dada pela expressão 5.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A C_e) \quad (5)$$

Linearizando a expressão 5, obtém-se a expressão 6.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

Onde:

- q_e - capacidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g);
- C_e - concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L);
- b - variação da energia de adsorção (J/mol);
- A - constante de equilíbrio de *Temkin* (L/g);
- R - constante universal dos gases (8,314 J/(mol·K));
- T - temperatura (K).

3.4.4. Isotérmica de Dubinin-Radushkevich

Esta isotérmica foi desenvolvida para descrever os resultados de adsorção de metais em adsorventes modificados e a adsorção de metais ácidos em carvão ativado (Choy *et al.*, 1999 e Lin *et al.*, 2002).

O modelo de isotérmica de *Dubinin-Radushkevich* (D-R) considera que o tamanho do adsorvente é comparável ao tamanho dos microporos, e a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação adsorvato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017 e Dada *et al.*, 2012).

A isotérmica de *Dubinin-Radushkevich* é representada pela expressão 7.

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (7)$$

Linearizando a expressão 7 obtém-se a expressão 8.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$

Onde:

- q_e - capacidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g);
- q_m - capacidade de adsorção máxima(mg/g);
- β - constante de Dubinin-Radushkevich de energia livre de sorção;
- ε - o potencial de adsorção.

3.4.5. Isotérmica de Brunauer/Emmett-Teller (BET)

O modelo BET baseia-se no pressuposto de uma adsorção multicamada utilizando um adsorvente não poroso com superfície energeticamente homogénea (Worch, 2012 e Dada *et al.*, 2012).

O método padrão para a determinação da área de superfície interna é baseado na adsorção de gás de baixa temperatura aplicando a isotérmica de BET.

A isotérmica de BET é dada pela expressão 9.

$$q = q_{\text{mono}} \frac{C_B p/p_0}{(1-p/p_0)(1-p/p_0 + C_B p/p_0)} \quad (9)$$

Linearizando a expressão 9, obtém-se a expressão 10.

$$\frac{p}{q(p_0-p)} = \frac{1}{q_{\text{mono}} C_B} + \frac{C_B - 1}{q_{\text{mono}} C_B} \frac{p}{p_0} \quad (10)$$

Onde:

- q – quantidade adsorvida;
- q_{mono} – quantidade adsorvida na primeira camada (cobertura de superfície monomolecular);
- p – pressão parcial do adsorvente;
- p_0 – pressão de vapor de saturação;
- C_B – constante.

De acordo com o pressuposto da isotérmica BET é possível determinar o volume do poro e a área superficial por massa de adsorvente, utilizando a expressões de BET modificadas

(expressões 11 a 13) (Worch, 2012 e Fagerlund, 1973). No entanto é importante referir que estas modificações da isotérmica de BET só podem ser determinadas a pressões relativas baixas e altas, em particular no caso de adsorventes altamente porosos (Worch, 2012).

O volume de poros é representado pela expressão 11.

$$V = V_{\text{mono}} \frac{C_B p/p_0}{(1-p/p_0)(1-p/p_0+C_B p/p_0)} \quad (11)$$

Onde:

V – volume poro adsorvido;

V_{mono} – volume de adsorvato formado na monocamada por unidade adsorvente;

p – pressão de vapor;

p_0 – pressão de vapor no ponto de saturação;

C_B – constante que expressa o tempo de vida das moléculas no estado de condensação na primeira e segunda camada.

A massa de adsorvente é representada pela expressão 12.

$$X = X_{\text{mono}} \frac{C_B p/p_0}{(1-p/p_0)(1-p/p_0+C_B p/p_0)} \quad (12)$$

Onde:

X – massa de adsorvente adsorvida;

X_{mono} – massa de adsorvato formada na monocamada por unidade adsorvente;

p – pressão de vapor;

p_0 – pressão de vapor no ponto de saturação;

C_B – constante que expressa o tempo de vida das moléculas no estado de condensação na primeira e segunda camada.

A área superficial da molécula de adsorvente pode ser determinada pela expressão 13, aplicando a massa de adsorvente calculada pela expressão 12.

$$S = \frac{X_{\text{mono}}}{M} N A_{\text{mono}} \quad (13)$$

Onde:

X_m - massa de adsorvato formada na monocamada por unidade adsorvente;

M – Peso molecular;

A_{mono} – área ocupada pela molécula.

Na Tabela 13 são apresentadas as equações dos modelos das isotérmicas de *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich* e *BET*, e as respectivas linearizações.

Tabela 13 – Equações das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, BET e linearizações

Isotérmica	Equação não linearizada	Equação linearizada
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^n$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m e^{-\beta \epsilon^2}$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$
BET	$q = q_{\text{mono}} \frac{C_B p / p_0}{(1 - p / p_0)(1 - p / p_0 + C_B p / p_0)}$	$\frac{p}{q(p_0 - p)} = \frac{1}{q_{\text{mono}} C_B} + \frac{c - 1}{q_{\text{mono}} C_B} \frac{p}{p_0}$

3.5. Isotérmicas e coeficientes aplicados no tratamento de águas residuais

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos estudos relativamente à aplicação da adsorção de poluentes de ARI, como é o caso dos metais e dos corantes, com adsorventes de baixo custo. Os coeficientes das diversas isotérmicas aplicadas a estudos com os metais e corantes são apresentados nas Tabelas 14 e 15, respetivamente.

Tabela 14 – Coeficientes das isotérmicas de estudos de adsorção de metais

Adsorvato	Adsorventes	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin			Referências
			q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B	R ²	
Cd	Caroços de azeitona	20	3,19	12,03	0,99	6,67	2,55	0,94	7,584	28,065	0,915	Fiol <i>et al.</i> , 2006
			1,851	0,388		1,993	0,455					Kula <i>et al.</i> , 2008
	Caroços de azeitona		30	1,67		0,358	0,98					2,166
		40	1,557	0,35	0,99	2,119	0,384	0,96				Kula <i>et al.</i> , 2008
	Caroços de cereja	25	198,74	0,035	0,998	1,368	6,854	0,964				Pap <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de avelã			0,55			2,08					Cimino <i>et al.</i> , 2000
		45	5,42	0,039	9904	1,61	0,31	0,9417				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de avelã	60	5,45	0,053	0,9815	1,66	0,39	0,87				Bulut e Tez, 2007
			5,47	0,066	0,9947	1,87	0,51	0,9456				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amendoim		0,7174	0,1184	0,985	0,2548	1,7358	0,6992				Brown <i>et al.</i> , 2000
	1,0469		0,1251	0,9893	0,3017	1,9674	0,8799	Brown <i>et al.</i> , 2000				
Cascas de noz		9,93	3,65		1,470588	12,2		34	1,085	Dalali e Hagghi, 2016		
Resíduos de café		39,5									Boonamnuayvitaya <i>et al.</i> , 2004	
Co	Caroços de damasco		111,11	0,0227	0,9992	1,10011	2,16	0,996				Abbas <i>et al.</i> , 2014
	Cascas de banana		2,55	9,04	0,9868	1,09	0,41	0,9996				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de laranja		1,82	13,1	0,9575	1,06	0,41	0,9945				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
		25	25,64	6,64·10 ⁴	0,9912							Bhatnagar <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de limão	45	14,97	3,90·10 ⁴	0,9978							Bhatnagar <i>et al.</i> , 2010

Tabela 14 (continuação) – Coeficientes das isotérmicas aos estudos de adsorção de metais

Adsorvato	Adsorventes	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin			Referências
			q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B	R ²	
Cr	Caroços de cereja		0,53	13,95	0,939	10	0,49	0,9615				Gheju <i>et al.</i> , 2016
	Cascas de amêndoa		0,58	0,046	0,972	2,86	0,153	0,984				Pehlivan e Altun, 2008
	Cascas de amendoim	15	25,252	0,0025	0,7557	2,12766	0,6889	0,935	4,2867	115,241	0,7977	Ossman <i>et al.</i> , 2014
		25	25,3164	0,003	0,8322	2,118644	0,032	0,9538	4,447	108,252	0,84	Ossman <i>et al.</i> , 2014
		35	26,3852	0,00321	0,8486	2,557545	1,0744	0,8539	3,4233	103,513	0,6741	Ossman <i>et al.</i> , 2014
		45	26,5957	0,0039	0,89	2,136752	0,87437	0,9482	4,7988	101,316	0,8808	Ossman <i>et al.</i> , 2014
	Cascas de amendoim					1,57635	0,33861					Romero <i>et al.</i> , 2004
	Cascas de amendoim	20	13,68	0,02	0,98	1,54	0,57	0,98				Al-Othman <i>et al.</i> , 2012
		30	13,28	0,03	0,99	1,61	0,68	0,97				Al-Othman <i>et al.</i> , 2012
		40	14,31	0,04	0,96	1,75	1,05	0,94				Al-Othman <i>et al.</i> , 2012
	Cascas de avelã			0,94			2,22					Cimino <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de avelã			4,423	0,086	0,976	2,83	0,386	0,992			Pehlivan e Altun, 2008
	Cascas de banana			6,1728	0,9884	0,9884	0,808016	3,8308	0,997			Becker <i>et al.</i> , 2013
	Cascas de coco			8,03		0,9896		7,49	0,9882			Babel e Kurniawan, 2004
	Cascas de marmelo			17,27	0,0848	0,9865	1,7	2,11	0,9996			Anandkumar e Mandal, 2009
	Cascas de noz	30	98,13	0,1795	0,9979	6,8714	45,6	0,9814				Wang <i>et al.</i> , 2009
		40	109,17	0,3641	0,9957	15,299	78,07	0,951				Wang <i>et al.</i> , 2009
		50	132,8	0,8665	0,9978	6,5457	77,35	0,9927				Wang <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de noz			77,5	0,0263	0,9704	4,36	17,3	0,9617			Vaghetti <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de noz			2,98	0,076	0,964	3,36	0,244	0,989			Pehlivan e Altun, 2008
Cascas de ovo			200,25	0,083	0,995	2,57	3,45	0,722			Elabbas <i>et al.</i> , 2016	
Cascas de pistacho			116,3	0,075	0,996	3,91	31,3	0,8522			Moussavi e Barikbin, 2010	
Fibras de banana											Becker <i>et al.</i> , 2013	
Sementes de abacate	25	333,33									Bhaumik <i>et al.</i> , 2014	
	35	370,37									Bhaumik <i>et al.</i> , 2014	
	45	400									Bhaumik <i>et al.</i> , 2014	

Tabela 14 (continuação) – Coeficientes das isotérmicas de estudos de adsorção de metais

Adsorvato	Adsorventes	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin			Referências	
			q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B	R ₂		
Cu	Caroços de azeitona		3,63	3,15		5	2,4					Fiol <i>et al.</i> , 2006	
	Casca de avelã		6,645	0,179	0,9874	0,3187	1,5517	0,9912				Bulut e Tez, 2007	
	Cascas de amêndoa		6,64	0,08	0,98	2,23	0,91	0,97	820,77	3,02	0,95	Yildiz, 2017	
	Cascas de amêndoa		10,214	0,022								Ronda <i>et al.</i> , 2013	
	Cascas de amêndoa					3,22	0,282	0,91				Toles e Marshall, 2002	
	Cascas de amêndoa					1,73	0,057	0,97				Toles e Marshall, 2002	
	Cascas de amêndoa					3,85	0,308	0,99				Toles e Marshall, 2002	
	Cascas de amendoim		0,057	84,99	0,986	1,539	0,493	0,982				Altun e Pejlivan, 2007	
	Cascas de amendoim		0,83	0,09	0,9991	3,1	1,5	0,8158				Johnson <i>et al.</i> , 2002	
			25	16,92	0,1431	0,9991	4,768717	5,6786	0,825				Zhu <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de amendoim		30	17,99	0,1478	0,9992	4,916421	6,2287	0,8477				Zhu <i>et al.</i> , 2009
			35	19,7	0,1516	0,9978	5,402485	7,4227	0,8836				Zhu <i>et al.</i> , 2009
			40	21,25	0,1557	0,9974	5,988024	8,7384	0,9386				Zhu <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de amendoim			0,6389	0,0769	0,9835	0,3578	1,4428	0,7545				Brown <i>et al.</i> , 2000
			20	48,64	0,0054	0,999	3,907	10,183	0,915	3,419	379,97	0,975	Demibas <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de avelã		30	51,52	0,0053	0,999	4,087	11,58	0,943	5,189	397,53	0,989	Demibas <i>et al.</i> , 2009
			40	55,4	0,0033	0,999	5,255	16,962	0,959	9,396	406,79	0,99	Demibas <i>et al.</i> , 2009
			50	58,27	0,0252	0,999	5,563	19,208	0,967	18,58	429,38	0,992	Demibas <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de avelã			0,105	423,02	0,993	1,471	3,01	0,982				Imamoglu e Tekir, 2008
	Cascas de banana			4,75	8,54	0,9841	1,22	0,93	0,9989				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
Cascas de coco			10		0,077							Onyeji e Aboje, 2011	
Cascas de laranja			8,068	0,619	0,99							Ekpete <i>et al.</i> , 2010	
Cascas de laranja			3,65	12,2	0,9561	1,1	0,59	0,9908				Annadurai <i>et al.</i> , 2002	
Cascas de laranja													

Tabela 14 (continuação) – Coeficientes das isotérmicas aos estudos de adsorção de metais

Adsorvato	Adsorventes	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin			Referências
			q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B	R ²	
Cu	Cascas de laranja		23,39	0,022	0,992	2,97	3,09	0,936				Liang <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de laranja		27,86	0,036	0,992	3,23	4,12	0,904				Liang <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de laranja	20	63,6	0,074	0,965	1,34	6,32	0,98				Guiza, 2017
		30	58,82	0,11	0,92	1,31	5,3	0,94				Guiza, 2017
		40	55,55	0,1	0,87	1,57	5,25	0,94				Guiza, 2017
	Cascas de laranja	50	47,61	0,155	0,98	1,32	4,71	0,92				Guiza, 2017
			44,28	0,019	0,9972	2,358491	3,67	0,9653				Feng <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de laranja		289	0,033	0,993	1,984127	18,93	0,8256				Feng <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de melância		39,2	0,077	0,999	38,46154	5,02	0,988	15,2	1,48	0,986	Lakshmipathy e Sarada, 2016
	Cascas de noz		0,106	167,11	0,982	1,612	1,256	0,98				Altun e Pejlivan, 2007
Resíduos de café		31,2									Boonamnuayvitaya et al., 2004	
Sementes de papaia		212,766	0,0182	0,9804	1,0231	1,8865	0,8963				Jonhson <i>et al.</i> , 2002	
Fe	Cascas de noz		67,4	0,0602	0,9605	6,56	25,5	0,9468				Vaghetti <i>et al.</i> , 2009
Hg	Cascas de coco		17,24		0,96							Onyeji e Aboje, 2011
Ni	Caroços de azeitona		4,47	2,45		4,348	2,77				0,817	Fiol <i>et al.</i> , 2006
	Caroços de cereja		77,707	0,018	0,884	3,826	2	0,993	0,191	9,535		Pap <i>et al.</i> , 2016
		25	3,11	0,003	0,9526	1,12	0,01	0,9968				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amêndoa	45	3,15	0,005	0,9602	1,22	0,02	0,9872				Bulut e Tez, 2007
		60	3,22	0,02	0,9828	1,76	0,1	0,9647				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amendoim					0,2386	0,26719					Romero <i>et al.</i> , 2004
		25	3,83	0,007	0,9702	1,28	0,05	0,9861				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de avelã	45	3,94	0,011	0,9817	1,38	0,08	0,9736				Bulut e Tez, 2007
		60	3,92	0,031	0,9821	1,8	0,21	0,9451				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de banana		6,88	7,55	0,9509	1,44	1,77	0,9939				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
Cascas de laranja		6,01	10,2	0,9436	1,2	0,97	0,9854				Annadurai <i>et al.</i> , 2002	
Resíduos de café		11									Boonamnuayvitaya et al., 2004	

Tabela 14 (continuação) – Coeficientes das isotérmicas aos estudos de adsorção de metais

Adsorvato	Adsorventes	Temperatura (°C)	Langmuir			Freudlich		Temkin			Referências	
			q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B		R ²
Pb	Caroços de azeitona		6,88	0,64		3,125	2,8					Fiol <i>et al.</i> , 2006
	Caroços de cereja		180,2	0,04	0,926	0,631	8,455	0,963	14,802	23,647	0,886	Pap <i>et al.</i> , 2016
	Casca de avelã		13,05	0,255	0,9933	0,5166	2,134	0,9016				Pehlivan <i>et al.</i> , 2008
		25	5,43	0,011	0,9906	1,35	0,1	0,9878				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amêndoa	45	5,45	0,031	0,9884	1,55	0,25	0,9388				Bulut e Tez, 2007
		60	5,48	0,101	0,9961	2,46	0,9	0,9514				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de amêndoa		71,304	0,039	0,982	1,874	0,18	0,926				Pehlivan <i>et al.</i> , 2008
		25	16,23	0,023	0,9526	1,25	0,45	0,9772				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de avelã	45	16,24	0,039	0,9806	1,39	0,64	0,9765				Bulut e Tez, 2007
		60	16,46	0,056	0,9829	1,43	0,89	0,9865				Bulut e Tez, 2007
	Cascas de avelã		865,052	0,136	0,981	1,617	4,279	0,936				Imamoglu e Tekir, 2008
	Cascas de banana		7,97	6,6	0,9697	1,77	2,87	0,9994				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
		30	3,4	3,9	0,9917	1,446759	37,68	0,9922				Gueu <i>et al.</i> , 2007
	Cascas de coco	40	3,58	4,16	0,9936	1,462202	42,92	0,9957				Gueu <i>et al.</i> , 2007
		50	3,57	4,48	0,9962	1,469724	45,75	0,9909				Gueu <i>et al.</i> , 2007
		60	3,77	4,61	0,9763	1,485663	51,04	0,9957				Gueu <i>et al.</i> , 2007
	Cascas de coco		24,4		0,95							Onyeji e Aboje, 2011
	Cascas de laranja		7,75	9,7	0,9626	1,42	1,79	0,9875				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de lichia		78,74	0,073	0,99	1,44	2,25	0,98				Jiang <i>et al.</i> , 2015
	Cascas de melância		116,2	0,103	0,992	62,5	30,19	0,961	25,96	1,31	0,809	Lakshmipathy e Sarada, 2016
Cascas de melão		167,8									Huang e Zhu, 2013	
Cascas de toranja		909,99	2,75	0,9872	1,988072	537,27	0,9888				Chanmalee <i>et al.</i> , 2016	
Pó de madeira		200	0,003	0,9318	2,07	5,74	0,9712				Ayyappan <i>et al.</i> , 2005	
Resíduos de café		9,5									Boonamnuayvitaya <i>et al.</i> , 2004	
Resina		227,27	0,033	0,9699	2,36	9,32	0,9885				Ayyappan <i>et al.</i> , 2005	
Serradura		250	0,0033	0,9958	2,36	10,81	0,9945				Ayyappan <i>et al.</i> , 2005	

Tabela 14 (continuação) – Coeficientes das isotérmicas aos estudos de adsorção de metais

Adsorvato	Adsorventes	Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		Temkin			Referências
			qm (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B	
Zn	Cascas de laranja		1,078	0,982	0,996						Ekpete <i>et al.</i> , 2010
	Cascas de avelã			0,62			1,92				Cimino <i>et al.</i> , 2000
	Cascas de banana	5,8	7,28	0,9678	1,34	1,38	0,9982				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de laranja	5,25	9,53	0,9509	1,33	1,43	0,9822				Annadurai <i>et al.</i> , 2002
	Cascas de noz	82,8	0,0288	0,9468	5,11	22,8	0,9774				Vaghetti <i>et al.</i> , 2009
	Cascas de amendoim					0,7874	0,41153				Romero <i>et al.</i> , 2004
	Cascas de amendoim		3,5211	0,0901	0,9933	0,2527	9,2555	0,8037			Brown <i>et al.</i> , 2000

Tabela 15 – Coeficientes das isotérmicas aos estudos de adsorção de corantes

Adsorventes	Adsorvato	Temperatura °C	Langmuir			Freudlich			Temkin			Referencias
			q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²	A	B	R ²	
Cascas de arroz	Cristal violeta		11,175	0,0015	0,9997	4,0202	1,0477	0,9995				Mohanty <i>et al.</i> , 2006
Cascas de arroz	Cristal violeta		3,77	0,0044	0,9891	1,9485	1,2216	0,9896				Mohanty <i>et al.</i> , 2006
Casca de arroz	Azul basico 9		208,33	0,9796	0,998							Gong <i>et al.</i> , 2007
Casca de arroz	Vermelho basico 5		188,68	0,4649	0,994							Gong <i>et al.</i> , 2007
Cascas de arroz	Cristal violeta					0,41	0,74					Verma e Mishra, 2010
Cascas de arroz	Laranja direto					0,73	0,44					Verma e Mishra, 2010
Cascas de arroz	Magenta					0,38	0,68					Verma e Mishra, 2010
Cascas de arroz	Vermelho neutro	20	47,38	0,066	0,9802	3,92	12,29	0,9806				Zou <i>et al.</i> , 2010
Cascas de arroz	Vermelho neutro	30	50,74	0,184	0,9887	5,21	19,79	0,9721				Zou <i>et al.</i> , 2010
Cascas de arroz	Vermelho neutro	40	63,95	0,23	0,9987	5,21	25,69	0,9321				Zou <i>et al.</i> , 2010
Cascas de camarão	Acido azul 25		1093	0,035	0,978	1,94	95,32	0,987	0,28	9,4		Daneshvar <i>et al.</i> , 2014
Cascas de laranja	Acido violeta 17		19,88	0,0329								Sivaraj <i>et al.</i> , 2000
Cascas de laranja	Azul direto 106		107,53	0,02338	0,976	1,57	4,73	0,981	0,245	21,357	0,905	Khaled <i>et al.</i> , 2009
Cascas de laranja	Vermelho direto 79		151,5	0,236	0,99	3,703704	451,86	0,987				El-Said e Gamal, 2012
Cascas de laranja	Amarelo direto 27		153,85	0,247	0,994	4,347826	395,37	0,997				El-Said e Gamal, 2012
Cascas de laranja	Azul basico 9		1	91,1	0,835	0,06	1,01	0,962				Fernandez <i>et al.</i> , 2014
Cascas de noz	Azul metileno		355,5	3,711	0,9113	10,36	238,1	0,86	2240	81,47	0,92	Qiu, 2010
Cascas de noz	reativo vermelho 2	25°C	0,99	6,25E-05	0,92							Almasi <i>et al.</i> , 2016
Cascas de pistacho	Azul metileno	20	389	0,096	0,991	4,2	112,3	0,955				Moussavi e Khosravi, 2011
Cascas de pistacho	Azul metileno	30	516	0,059	0,971	3,1	92,9	0,934				Moussavi e Khosravi, 2011
Cascas de pistacho	Azul metileno	40	541	0,046	0,97	2,7	77,7	0,94				Moussavi e Khosravi, 2011
Cascas de pistacho	Azul metileno	50	602	0,048	0,957	2,6	81,6	0,91				Moussavi e Khosravi, 2011
Miolo de avelã	Azul acido 350	25	357,14	0,054	0,9965	2,232143	40,62	0,9093				Demiral <i>et al.</i> , 2008
Miolo de avelã	Azul acido 351	35	370,37	0,16	0,9912	2,932551	87,13	0,9815				Demiral <i>et al.</i> , 2008
Miolo de avelã	azul acido 352	45	450,25	0,11	0,9953	2,352941	77,03	0,9243				Demiral <i>et al.</i> , 2008
Resíduos de café	Cristal violeta		157,9	0,311		2,05	46,93		41,03	3,56		Zahoor, 2012
Resíduos de chá	Cristal violeta		175,5	0,033	0,98	21,739	17,26	0,915				Khan <i>et al.</i> , 2016
Sementes de tomate	Acid red 14		125	0,63	0,986	5	57,54399373	0,728	10,96	19,95	0,706	Najafi <i>et al.</i> , 2016
Sementes de tomate	Acid blue 92		36,23	0,25	0,995	20	47,86300923	0,585	2,09	7,98	0,976	Najafi <i>et al.</i> , 2016

Analisando as Tabelas 14 e 15 verifica-se que as condições experimentais aplicadas aos ensaios de adsorção de metais e corantes são diversificadas. Os adsorventes utilizados vão desde cascas e caroços de frutas até cascas de frutos secos, com distintos pré-tratamentos o que conduziu a capacidades de adsorção máximas também muito vastas, por exemplo o q_{\min} foi obtido para a remoção de Cu com cascas de amendoim (0,057 mg/g) e o q_{\max} foi alcançado para a remoção de Pb com cascas de avelã (865,052 mg/g), de acordo com a isotérmica de Langmuir.

Para a remoção de corantes de ARI os estudos encontrados apresentaram um comportamento semelhante aos dos metais.

4. Resíduos

Os resíduos são substâncias ou objetos que foram utilizados e perderem a sua utilidade, o seu consumidor quer desfazer-se deles, tem intenção ou a obrigação de se desfazer (Decreto-Lei nº. 73/2011, de 17 de junho). A descarga de resíduos no ambiente tem um impacto negativo, pelo que surge a necessidade de reverter esta situação utilizando para esse fim a definição de regras e valores que devem ser tidos em conta quando se pretende eliminar resíduos orgânicos. Nos últimos anos têm sido criados incentivos para a gestão de resíduos com base numa hierarquia em que são privilegiadas as soluções de redução, reciclagem, tratamento/valorização em detrimento da eliminação por deposição em aterro ou por incineração (Silva, 2009).

A gestão de resíduos orgânicos pode passar pela sua aplicação no tratamento de águas residuais, nomeadamente como adsorventes de baixo custo, por serem uma matéria-prima disponível, muitas vezes a custo zero. Consoante as características dos resíduos, é necessário realizar determinados pré-tratamentos de modo a potenciar as suas capacidades como adsorvente de poluentes.

4.1. Resíduos da indústria alimentar

Atualmente cerca de 1/3 dos produtos alimentares são considerados resíduos, resultando do processamento dos alimentos ou da sua perda durante o seu ciclo de vida. Na Europa esta produção corresponde a um valor de cerca de 1,3 mil milhões de ton/ano (Gustavsson *et al.*, 2011).

De acordo com o Decreto-Lei nº. 73/2011, *Biorresíduos são “os resíduos biodegradáveis de espaços verdes, nomeadamente os de jardins, parques, campos desportivos, bem como os resíduos biodegradáveis alimentares e de cozinha das habitações, das unidades de fornecimento de refeições e de retalho e os resíduos similares das unidades de transformação de alimentos”.*

Assim é fundamental a valorização de resíduos agroalimentares, sendo que na sequência da sua valorização advém a redução nos custos de eliminação bem como os ganhos resultantes do reaproveitamento dos resíduos para outro tipo de utilizações (Pintado *et al.*, 2015).

Nesse sentido, a valorização de resíduos e subprodutos agroalimentares apresenta-se hoje em dia, não só como uma necessidade, mas como uma oportunidade para obtenção de novos produtos de valor acrescentado e com grande impacto na economia das indústrias.

4.2. Utilização de resíduos como adsorventes

Nos últimos anos têm sido estudadas e adotadas várias alternativas para a transformação dos resíduos alimentares, tem-se observado uma tendência crescente para a valorização do material vegetal. Os materiais descartados nas indústrias agroalimentares são considerados como produtos que apesar de não serem o objetivo final do processo produtivo principal podem ser valorizados por diferentes vias (FIPA, 2007).

Nas orientações para uma Europa de recursos eficientes, a Comissão Europeia prevê que até 2020, os resíduos sejam geridos como um recurso, e por isso a reciclagem e reutilização de resíduos tornaram-se opções economicamente viáveis (Pintado *et al.*, 2015).

Portugal produz quantidades significativas de frutos secos e cereais. A produção anual de nozes é mais de 4.000 toneladas, sendo ainda importado 1.000 ton. O montante anual de produção de amendoins inclui cerca de 10.000 toneladas de importação e 2.500 toneladas de exportação (INE, 2015). A produção de frutos secos gera grandes quantidades de resíduos, nomeadamente de cascas. De acordo com dados do INE (2015), 1 kg de nozes ou amendoins produz cerca de 0,27 kg de cascas. Para 2013, a estimativa de cascas foi de 1.150 ton ($5.000 \times 0,27$) para nozes e 2.025 ton ($7.500 \times 0,27$) para amendoins.

No entanto num estudo de remoção de Cu foi estimada uma produção de cascas diferente para as nozes e amendoins, correspondendo a cerca 0,56 kg de cascas por kg adsorvente e 0,26 kg de cascas de por kg, respetivamente (Santos *et al.*, 2016).

Devido a sua abundante produção os resíduos agroalimentares estão a torna-se uma importante alternativa ao carvão ativado utilizado no tratamento de águas residuais, sendo este último um recurso com um custo elevado (Coelho *et al.*, 2014). Desta forma, têm sido desenvolvidos diversos estudos em que foram aplicadas técnicas de adsorção de poluentes em ARI utilizando como adsorventes alguns resíduos alimentares, nomeadamente cascas de laranja, banana, amendoim e nozes (Bernard e Jimoh, 2013, Johnson *et al.*, 2002, Annadurai *et al.*, 2002 e Vaghetti *et al.*, 2009).

5. Materiais e métodos

5.1. Materiais

5.1.1. Adsorventes

Os adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção foram cascas de frutas e frutos secos, recolhidos, seletivamente, a partir de resíduos domésticos. Na Figura 9, apresentam-se exemplos das cascas utilizados nos ensaios. Estes adsorventes foram submetidos a diversos pré-tratamentos, nomeadamente: lavagem com água da torneira e água destilada para a remoção de partículas e poeiras; secagem em estufa (HORO) entre 70 a 80 °C, durante cerca de 24 h; carbonizados a 350 °C numa mufla (HEAREUS M110) durante 15 min (sem atmosfera inerte) e moagem com o auxílio de um martelo (Tabela 16).

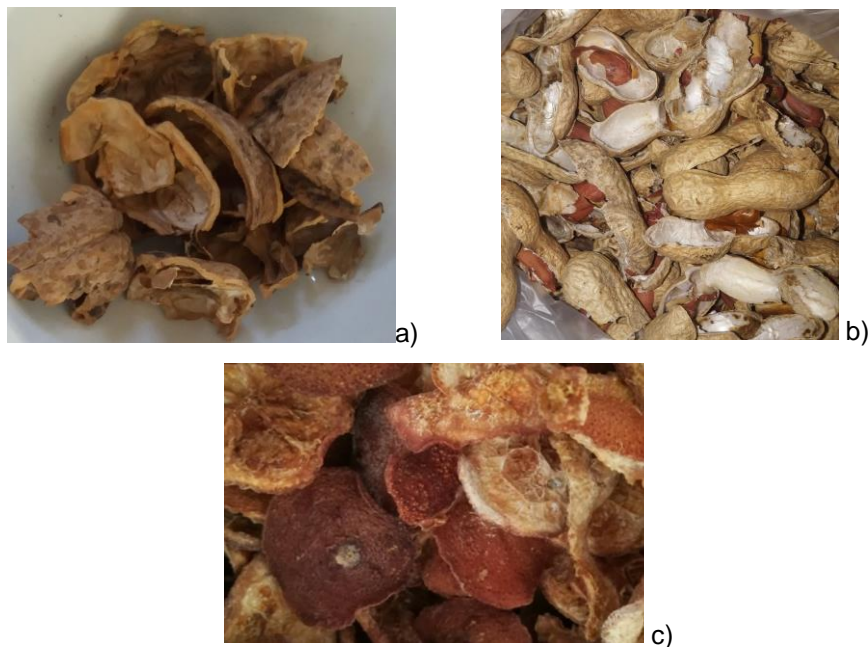


Figura 9 – Cascas utilizadas nos ensaios de adsorção: a) de noz, b) de amendoim e c) de laranja

Após a aplicação dos pré-tratamentos descritos na Tabela 16, os adsorventes foram adequadamente armazenados em frascos de vidro até à sua utilização nos ensaios de adsorção.

Tabela 16 – Pré-tratamentos aplicados aos adsorventes

Adsorvente	Pré-tratamento
Cascas de amendoim	Lavagem; secagem (80 °C e 24 h); carbonização (sem atmosfera inerte); moagem.
Cascas de amêndoa	Lavagem; secagem (80 °C e 24 h); carbonização (sem atmosfera inerte); moagem.
Cascas de banana	Lavagem; secagem (80 °C e 24 h); carbonização (sem atmosfera inerte); moagem.
Cascas de laranja	Lavagem; secagem (70 °C e 4 h); carbonização (sem atmosfera); moagem; peneiração.
Cascas de noz	Lavagem; secagem (80 °C e 24 h); carbonização (sem atmosfera); moagem.

Nos ensaios de adsorção foram também utilizados como adsorventes carvões ativados comerciais (Panreac) de diferentes granulometrias: CA granulado (0,2 – 0,6 cm) e CA em pó (0,5 mm).

5.1.2. Adsorvatos

5.1.2.1. Águas sintéticas com poluentes

No presente trabalho foram utilizadas AR sintéticas para simular as ARI das indústrias de tratamento de superfícies e têxteis. Assim, foram preparadas soluções com metais e corantes característicos das referidas indústrias, como o cobre, o crómio e azul mordante 9.

5.1.2.2. Preparação da água residual sintética com cobre

Para a solução de água sintética com cobre foi utilizado o sulfato de cobre pentahidratado P.A. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água destilada. Inicialmente preparou-se uma solução com concentração 2 g Cu/L e a partir desta solução foram realizadas diversas diluições para obtenção de soluções com concentrações entre 50 e 400 g Cu/L.

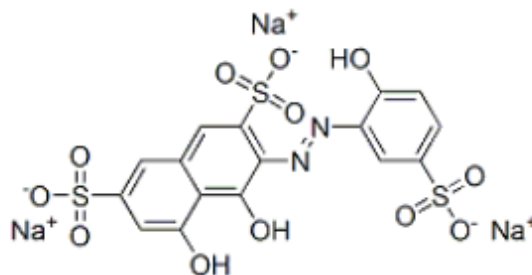
5.1.2.3. Preparação da água residual sintética com crómio

Para a solução de água sintética com crómio foi utilizado o dicromato de potássio P.A. ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dissolvido em água destilada. Inicialmente preparou-se uma solução com concentração 2 g Cr/L e a partir desta solução foram realizadas diversas diluições para obtenção de soluções com concentrações entre 50 e 400 g Cr/L.

5.1.2.4. Preparação da água residual sintética com corante azul mordante 9

Para a solução de água sintética com corante foi utilizado o azul mordante 9 (AM9) P.A. ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{12}\text{S}_3$) dissolvido em água destilada. Inicialmente preparou-se uma solução com concentração 200 g AM9/L e a partir desta solução foram realizadas diversas diluições para obtenção de soluções com concentrações entre 10 e 100 g AM9/L.

O AM9 é também conhecido por *Acid chrome blue K* (C.I. 16675) (Chemical book, 2016).



(Chemical book, 2017)

Figura 10- Estrutura química do corante azul mordente 9

5.2. Métodos Analíticos

A concentração dos diferentes poluentes das ARI foi determinada por métodos analíticos distintos.

A determinação da concentração do Cr e do AM9 foi efetuada por espectrofotometria na gama do visível. Inicialmente selecionou-se o comprimento de onda adequado através de um varrimento entre 200 e 800 nm (Fernandez *et al.*, 2014), utilizando um espectrofotómetro de feixe duplo (Thermo Helios Alpha). Os comprimentos de onda foram selecionados tendo em conta os varrimentos obtidos e os estudos existentes, assim para o crómio foi aplicado um comprimento de onda de 540 nm (Al-Othmann *et al.*, 2012) e a para o AM9 de 420 nm (Martins e Nunes, 2015).

A concentração de Cu foi efetuada por um método volumétrico (iodometria) por titulação com tiosulfato de sódio ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.003125 \text{ N}$), utilizando a solução de amido como indicador e iodeto de potássio como reagente em excesso (Bassett *et al.*, 1987 citado por Santos *et al.*, 2016), uma vez que se verificaram interferências na determinação por espectrofotometria na gama do visível. O procedimento experimental é apresentado no Anexo II.

As determinações das concentrações de Cr e de AM9 foram realizadas num espectrofotómetro de feixe simples (HACH, DR2000) utilizando para os cálculos as curvas calibração dos respectivos poluentes, previamente determinadas como descrito nos Anexos III e IV.

5.3. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados colocando em contacto um dos adsorvente com as diferentes ARI sintéticas à temperatura ambiente. Estes ensaios foram realizados em erlenmeyers de 100 mL, com 40 mL de ARI sintética de concentração conhecida (Figura 11 a)) e uma massa de adsorvente pré-definida de acordo com a Tabela 17. Os erlenmeyers foram agitados durante 1 hora, utilizando um agitador rotativo (IKA - KS125 basic) (Figura 11 b)). Após a agitação, a solução foi filtrada para separar o adsorvente do adsorvato. Posteriormente foi determinada a concentração do adsorvato de acordo com as técnicas descritas no ponto 5.2.1.



a)



b)

Figura 11 – Ensaios de adsorção: a) erlenmeyers com a ARI e adsorvente e b) equipamento de agitação

Tabela 17 – Condições dos ensaios para estudar o efeito da massa de adsorvente

Adsorventes	Ensaio		
	1	2	3
	Cu - 200 mg Cu/L	Cr - 100 mg Cr/L	AM9 - 40 mg/L
Carvão ativado granulado (g)	0,1–1,0	0,1–1,0	0,1–0,5
Cascas de Amendoim (g)	0,2-1,4	0,2-1,4	0,2-1,4
Cascas de Laranja (g)	0,2-1,4	0,2-1,4	0,4-1,4
Cascas de Amêndoa (g)	-	0,2-1,4	0,2-1,2
Cascas de Banana (g)	-	0,2-1,4	0,4-1,4
Cascas de Noz (g)	-	0,2-1,4	0,2-1,2

Para o Cu foram ainda realizados ensaios com cascas de amêndoa, de banana e de noz com o objetivo de estudar o efeito da concentração da solução de cobre com uma massa de adsorvente constante, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Condições dos ensaios para estudar o efeito da concentração de adsorvato

Adsorvato	Ensaio			
	4	5	6	7
	Carvão ativado granulado -	Cascas de amêndoa -	Cascas de Banana	Cascas de Noz
Cu (mg Cu/L)	50 - 400	10 - 200	10 - 200	10 - 200

6. Apresentação e discussão de resultados

6.1. Efeito dos pré-tratamentos nos adsorventes

No presente trabalho foram aplicados adsorventes designados de baixo custo. Inicialmente utilizaram-se os adsorventes sem qualquer tratamento, mas como era expectável verificou-se um aumento das partículas em suspensão e da matéria orgânica na ARI a tratar.

Assim, procedeu-se à lavagem e secagem dos adsorventes, tendo-se verificado uma redução da massa de adsorvente, visto que as cascas de frutas são resíduos que geralmente apresentam mais de 75 % de humidade, pelo que quando submetidos a pré-tratamentos térmicos como a secagem sofrem uma redução significativa em termos de massa. No caso das cascas de frutos secos a redução é muito menor, vistos estes resíduos terem uma percentagem de humidade geralmente inferior a 10 %.

Além dos tratamentos já mencionados foram ainda aplicados tratamentos térmicos a altas temperaturas (cerca de 350 °C), sem atmosfera inerte, pelo que foi observado a formação de algumas cinzas após a carbonização. Mesmo com esses pré-tratamentos observou-se a presença de pequenas partículas em suspensão nas ARI após os ensaios de adsorção, conferida pelos adsorventes carbonizados.

Além dos tratamentos térmicos foram ainda utilizados outros pré-tratamentos com o objetivo de modificar a sua estrutura química dos adsorventes e avaliar qual o efeito na eficiência de remoção da adsorção dos metais e corantes.

Para a execução desses pré-tratamentos foram seleccionadas as frações de menor dimensão em termos de tamanho de partícula (300 a 355 μm), porque quanto menor a dimensão das partículas aplicadas maior a área de contacto entre adsorvente e o agente de ativação. Assim foram aplicados hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), com uma concentração de 0,1 M. O adsorvente foi colocado em contacto os reagentes durante 24 horas e posteriormente foi separado por filtração e lavagens sucessivas com água desionizada até se atingir um pH constante.

Os adsorventes modificados quimicamente não foram utilizados para os ensaios de adsorção, uma vez que ocorreu agregação das partículas de adsorvente antes da filtração, o que tornou esta operação muito morosa, e com significativos gastos energéticos. No entanto é de prever que a modificação química dos adsorventes contribua para uma maior capacidade de adsorção, devido ao rearranjo que a estrutura adsorvente sofre.

6.2. Efeito da massa de adsorvente

Nos ensaios de adsorção foi estudado o efeito da massa de adsorvente, tendo sido determinada a percentagem de remoção dos poluentes presentes nas ARI sintéticas de acordo com expressão 14.

$$\% \text{ de remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

C_0 - a concentração inicial de poluente (mg/L);

C_t - a concentração de poluente no instante t (mg/L).

Nas Figuras 12 a 14 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de Cu, Cr e AM9 da ARI, respetivamente, com a massa de adsorvente.

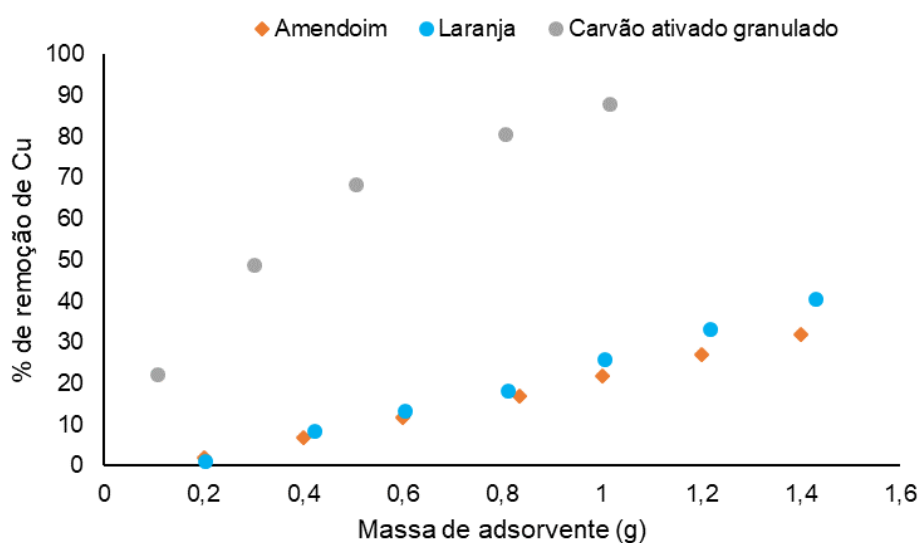


Figura 12 – Percentagem de remoção de Cu com a massa de adsorvente

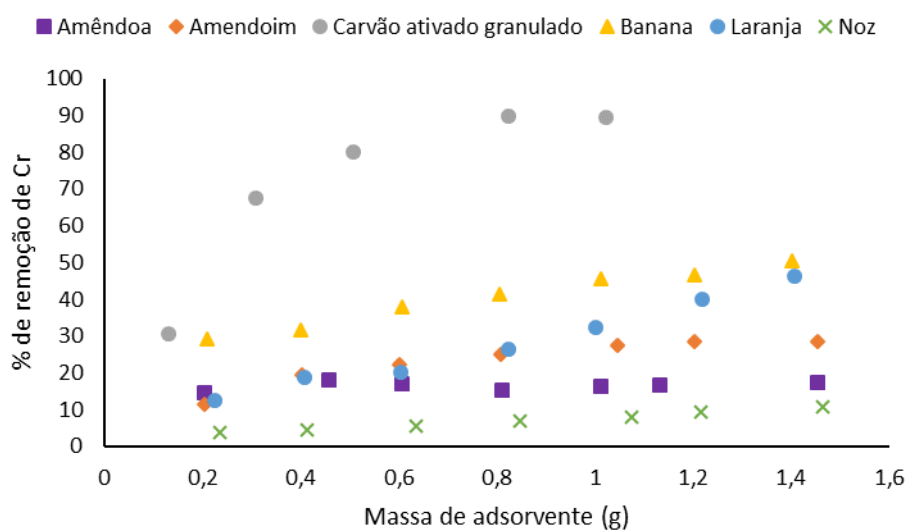


Figura 13 – Percentagem de remoção de Cr com a massa de adsorvente

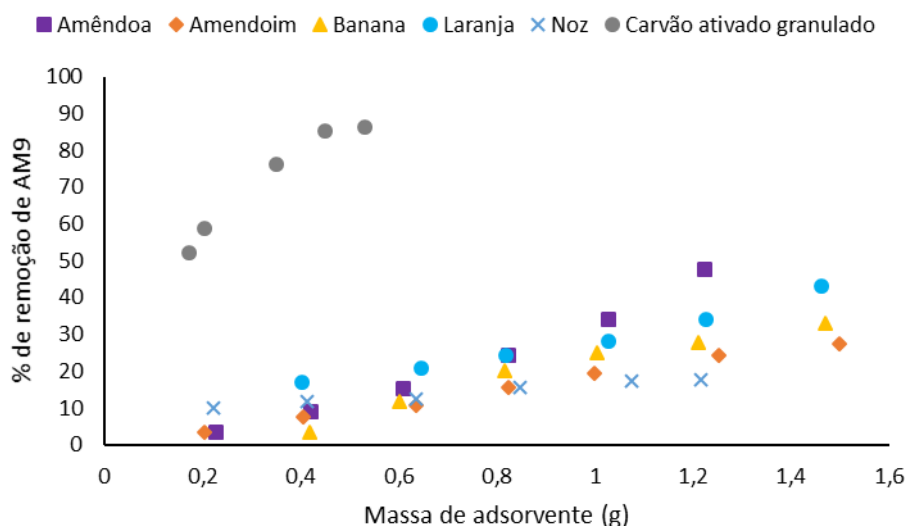


Figura 14 – Percentagem de remoção de AM9 com a massa de adsorvente

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a influência da massa de adsorvente por tipo de adsorvente para cada um dos poluentes em estudo. Nestes ensaios verifica-se que o carvão ativado remove uma maior quantidade dos poluentes estudados, atingindo remoção máxima de cerca de 90 %. Esta remoção máxima foi atingida com diferentes massas de carvão ativado, ou seja 0,4 g, 0,8 g e 1 g para AM9, Cr e Cu, respetivamente.

No caso dos ensaios da ARI com Cu e com os adsorventes preparados a partir de resíduos, verificou-se uma remoção semelhante para as cascas de amendoim e de laranja, com uma ligeira diferença quando a massa de adsorvente é maior, tendo-se atingido uma remoção máxima de cerca de 40 %, para a massa de 1,4 g (Figura 12).

Nos ensaios de remoção de Cr as cascas de banana apresentaram uma remoção superior relativamente aos outros adsorventes de baixo custo. No entanto a percentagem de remoção de Cr aumentou ligeiramente com o incremento da massa de adsorvente. As cascas de laranja atingem percentagens de remoção semelhantes só para as maiores massas de adsorvente (Figura 13).

Para o corante AM9, embora a massa de carvão ativado não tenha sido utilizada na mesma gama que a massa dos outros adsorventes, este apresenta uma maior percentagem de remoção. No entanto, fazendo a comparação entre as percentagens de remoção dos adsorventes de baixo custo, a percentagem de remoção mais elevada ocorreu quando foram utilizadas cascas de amêndoa, atingindo cerca de 48 % de remoção para a massa de 1,2 g, sendo que os restantes adsorventes de baixo custos apresentam resultados semelhantes entre si (Figura 14).

6.3. Avaliação das eficiências de remoção dos adsorvatos

Neste ponto pretende-se avaliar a eficiência de remoção dos adsorventes para remoção dos poluentes estudados (Figuras 15 a 20).

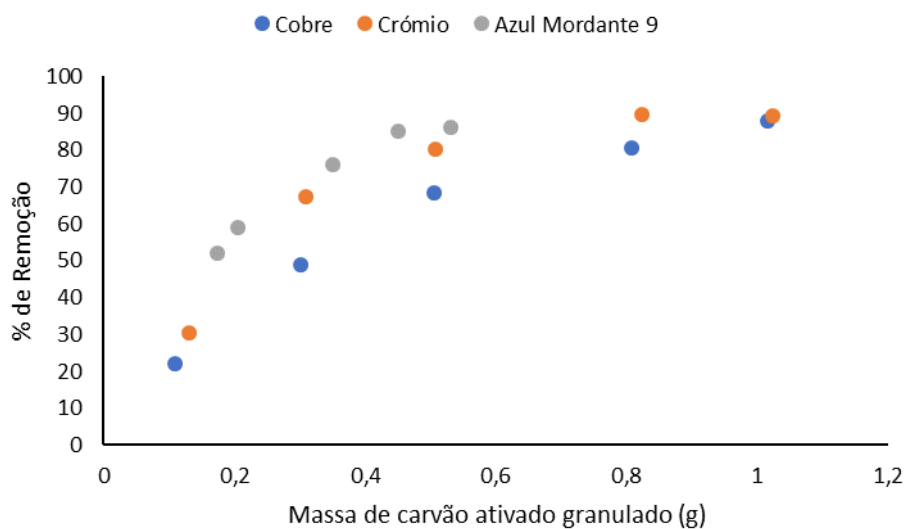


Figura 15 – Eficiência de remoção do carvão ativado granulado para Cu, Cr e AM9

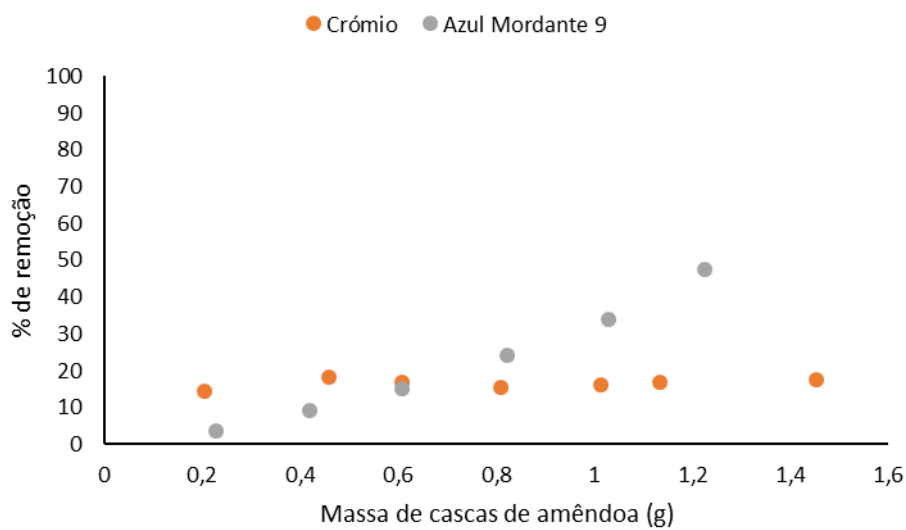


Figura 16 – Eficiência de remoção das cascas de amêndoa para Cr e AM9

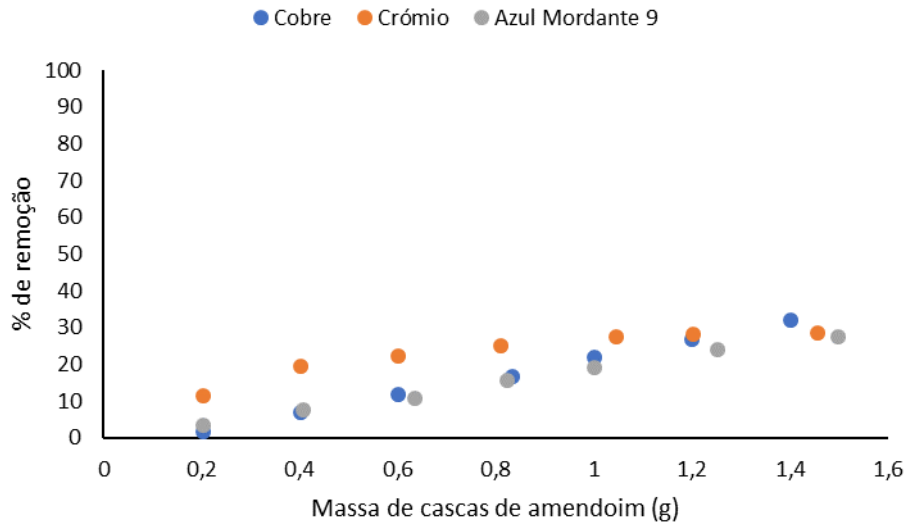


Figura 17 – Eficiência de remoção das cascas de amendoim para Cu, Cr e AM9

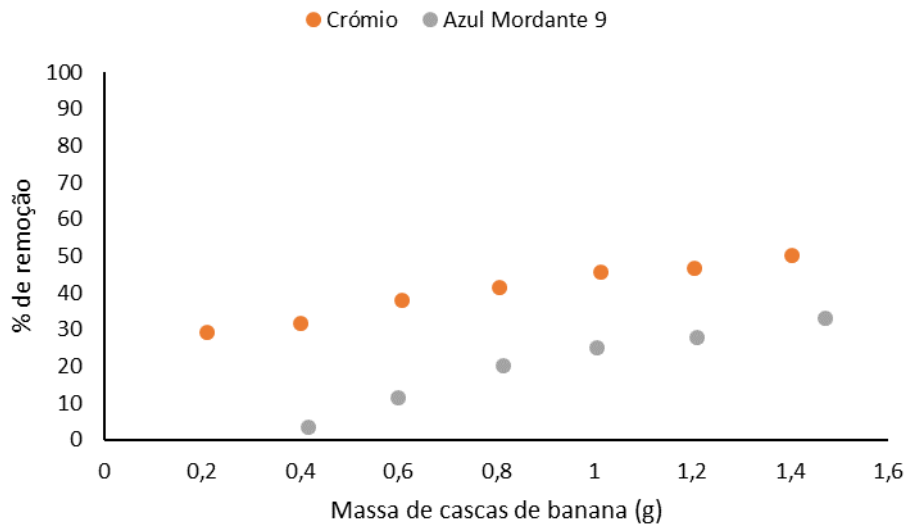


Figura 18 – Eficiência de remoção das cascas de banana para Cr e AM9

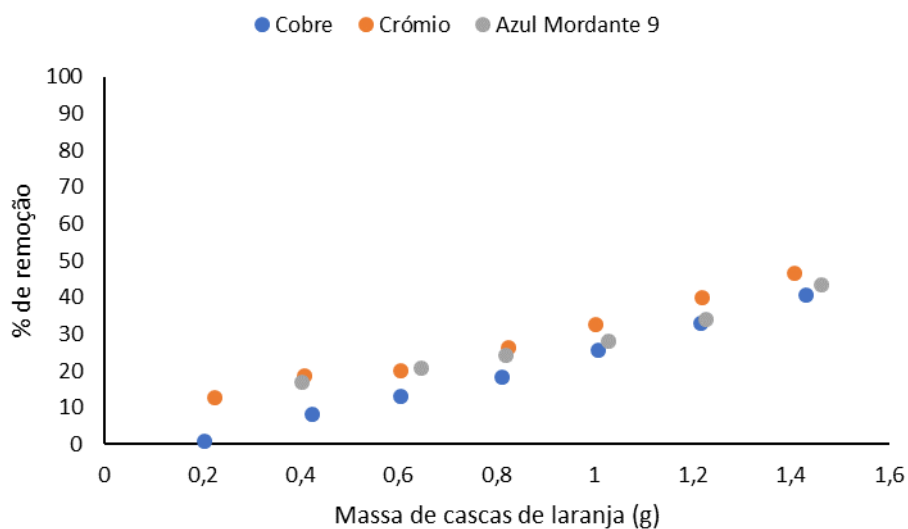


Figura 19 – Eficiência de remoção das cascas de laranja para Cu, Cr e AM9

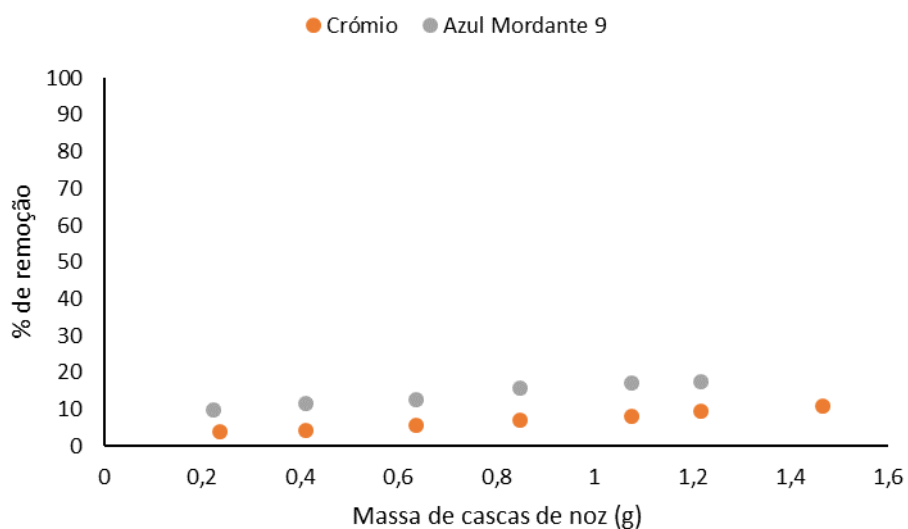


Figura 20 – Eficiência de remoção das cascas de noz para Cr e AM9

De acordo com a Figura 15 é possível concluir que o carvão ativado apresenta eficiências de remoção muito semelhantes para todos os adsorvatos, ainda assim a remoção do corante é a que apresenta melhores resultados, atingindo cerca de 90 % de remoção, com uma massa próxima de 0,6 g.

As cascas de laranja e amêndoa apresentam remoções semelhantes, cerca de 50 % para o Cu, idêntica percentagem de remoção foi alcançada com as cascas de banana para o Cr.

As cascas de noz são as que apresentam menor percentagem de remoção, sendo inferiores a 20 % para o Cr e o AM9.

6.4. Efeito da concentração de adsorvato

Neste ponto pretende-se avaliar a eficiência de remoção de cobre variando a sua concentração para os diferentes adsorventes, à temperatura ambiente (Figura 21).

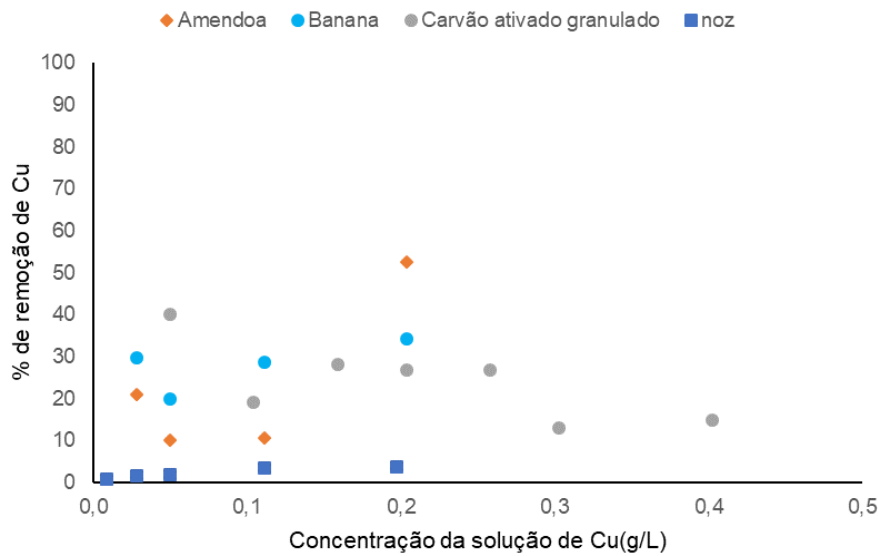


Figura 21 – Eficiência de remoção dos adsorventes em função da concentração de Cu

Os resultados obtidos são resultantes de ensaios de adsorção com um tempo de contacto de 1 h, no entanto estes não são conclusivos na medida em que ocorre uma dispersão dos pontos para os diferentes adsorventes, à exceção das cascas de noz que apresentam um ligeiro aumento da remoção de Cu com o incremento da concentração.

De acordo com outros estudos seria de esperar que a percentagem de remoção aumentasse com o aumento da concentração do metal e que o melhor adsorvente seriam as cascas de noz entre os frutos secos estudados (Altun e Pehlivan, 2007).

6.5. Efeito do tempo de contacto

De acordo com as Figuras 22 a 23, pretende-se mostrar qual o efeito do tempo contacto na eficiência de remoção de cobre para diferentes adsorventes. Desta forma, foram retiradas amostras após 1 h de ensaio e outra a 1 h 30 min, após o início do ensaio de adsorção.

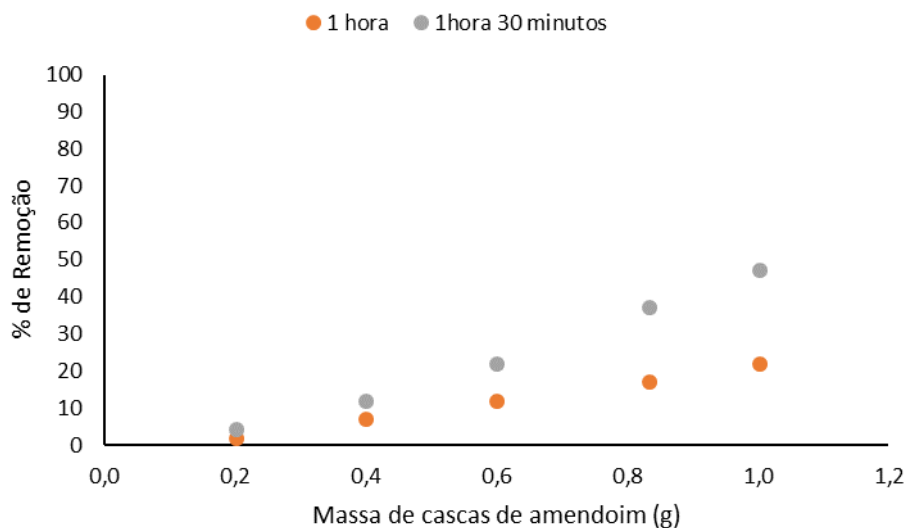


Figura 22 – Eficiência de remoção de Cu para as cascas de amendoim em função do tempo de contacto

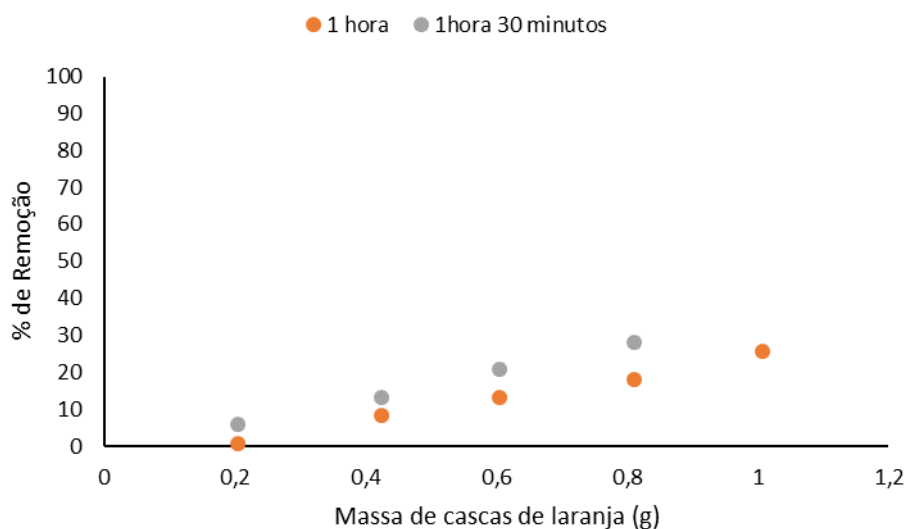


Figura 23 – Eficiência de remoção de Cu para as cascas de laranja em função do tempo de contacto

Observando as Figuras 22 e 23 verifica-se um aumento de percentagem de remoção do Cu, com as cascas de amendoim e laranja, face ao incremento do tempo de contacto o que está de acordo com diversos estudos de adsorção de metais (Altun e Pehlicvan, 2007; Zhu *et al.*, 2009 e Feng *et al.*, 2009). No entanto, para todos os ensaios é possível verificar que o equilíbrio não foi atingido, pelo que se deveria aumentar o tempo de contacto de modo a determinar qual seria o tempo necessário para o atingir.

6.6. Isotérmicas dos ensaios de adsorção

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção apresentam-se nas Figuras 24 a 26 a linearização das isotérmicas que melhor descrevem os valores experimentais, ou seja a de *Langmuir* para Cu e Cr e de *Dubinini-Radushkevich* para o AM9.

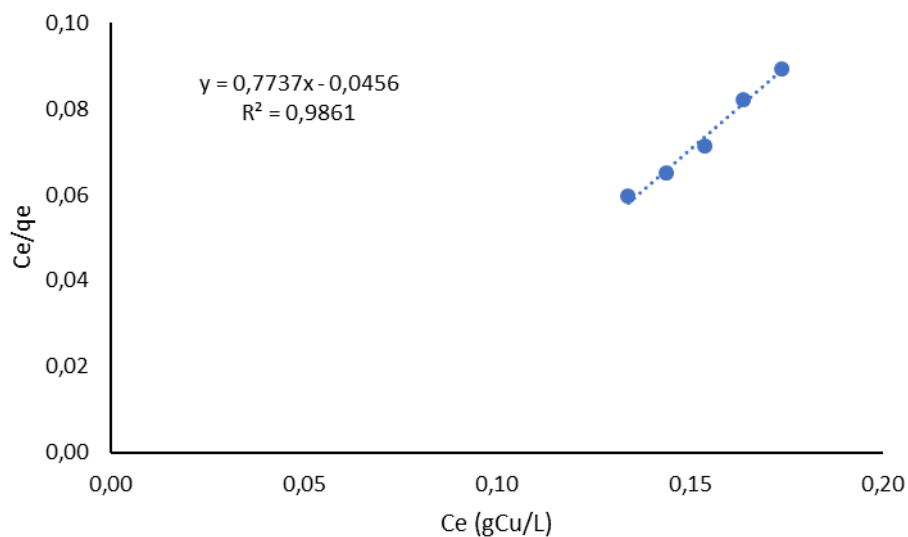


Figura 24 – Modelo da isotérmica de Langmuir linearizado - ensaio de adsorção de Cu com cascas de amendoim

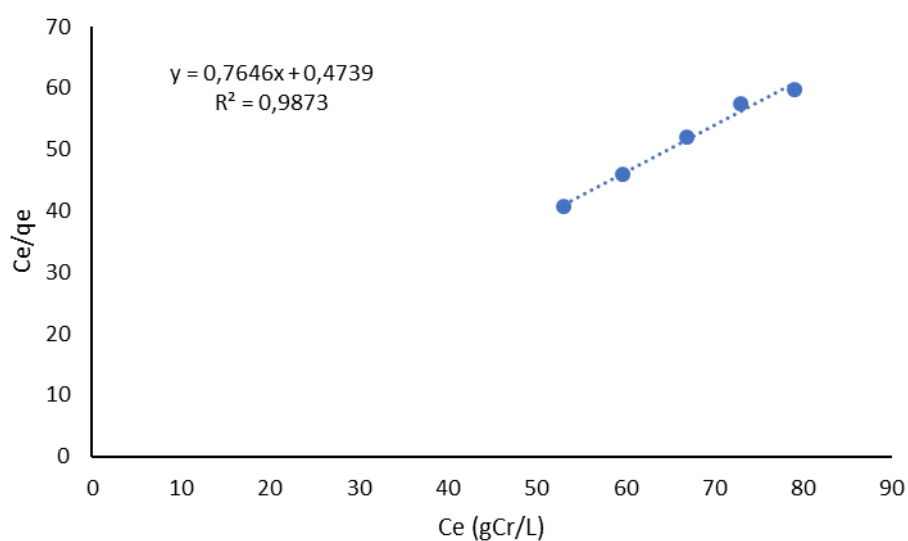


Figura 25 – Modelo da isotérmica de Langmuir – ensaio de adsorção de Cr com cascas de laranja

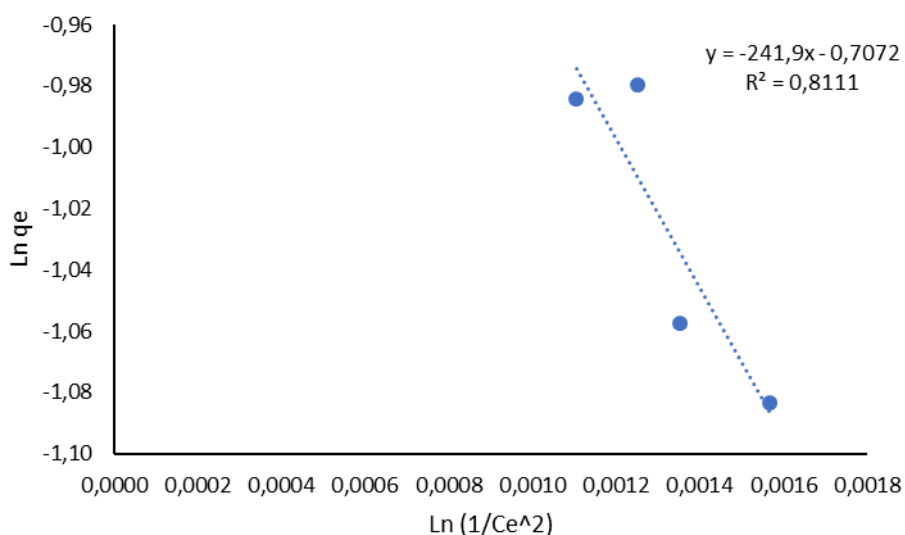


Figura 26 – Modelo da isotérmica de Dubinin-Radushkevich - ensaio de adsorção de AM9 com cascas de banana

Na Figura 27 é apresentado o modelo de Langmuir linearizado para o AM9 com CA em pó, tendo-se verificado uma capacidade máxima muito superior ao CA granulado.

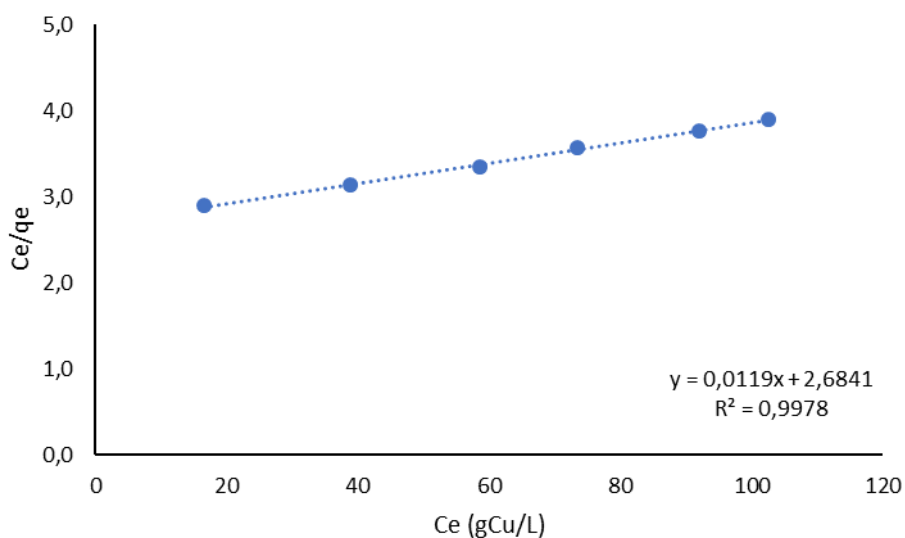


Figura 27 – Modelo da isotérmica de Langmuir linearizado - ensaio de adsorção de AM9 com CA em pó

A partir das equações linearizadas dos modelos das isotérmicas *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin* e *Dubinin-Radushkevich* (Tabela13), foram determinados os coeficientes dos ensaios de adsorção de Cu, Cr e AM9 com os adsorventes de baixo custos e para os CA comercial granulado e em pó (Tabela 19).

De acordo com a Tabela 19, as isotérmicas que melhor se ajustam ao processo de adsorção de Cu, utilizando como adsorvente cascas de amendoim, é a isotérmica de *Langmuir* (Figura 24), para os ensaios de adsorção de Cr e de AM9 são as isotérmicas de *Langmuir* e *Dubinin-Radushkevich* (Figuras 25 e 26).

Tabela 19 – Coeficientes das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dublin-Radushkevich

Adsorvato	Adsorvente	Langmuir			Freundlich			Temkin			D-R		
		q_{\max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	$1/n$	k_F (mg/g)(mg/L) ⁿ	R^2	RT/b (mg/g)	A (L/g)	R^2	$\beta R^2 T^2$	q_m (mg/g)	R^2
Cu	CA granulado	22,3714	0,0001	0,9785	0,4749	38,2101	0,9911	5,07	141,298	0,9737	0,23	38,5864	0,9910
	Amendoim	1,2925	0,0353	0,9861	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Laranja	1,2641	0,0441	0,9719	-	-	-	2,03	0,499	0,9565	0,43	0,4652	0,9363
Cr	CA granulado	11,0742	0,0795	0,9858	0,5945	1,0832	0,9985	0,1937	174,6218	0,9984	90,085	8,9522	0,9239
	Amêndoa	-	-	-	-	-	-	10,92	0,0128	0,9899	61708	4938,4164	0,9748
	Amendoim	-	-	-	-	-	-	7,81	0,0158	0,9681	16269	23,5306	0,9560
	Banana	-	-	-	-	-	-	5,37	0,026	0,9735	4033,20	7,2254	0,9790
	Laranja	1,3079	1,6134	0,9873	1,0799	0,0168	0,9246	1,8	0,0367	0,9017	2334	2,7732	0,8674
	Noz	-	-	-	-	-	-	2,79	0,0122	0,9446	34475	18,3770	0,9598
AM9	CA granulado	6,007	0,1212	0,9872	0,4549	1,2301	0,9738	0,1541	3,3365	0,9768	16,003	4,5181	0,9245
	CA pó	84,0336	0,004	0,9978	0,8375	0,0006	0,9976	0,0002	1	0,9911	382,56	21,9091	0,8846
	Banana	-	-	-	0,6383	0,0431	0,803	0,2275	0,1749	0,7982	241,90	2,0283	0,8111
	Laranja	-	-	-	-	-	-	1,49	0,0478	0,8352	1199,50	2,0162	0,8427

Do conjunto dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção (Tabela 19) nem todos os valores são apresentados, pois não tinham significado físico. A impossibilidade de obter valores com significado físico deve-se principalmente a erros ocorridos na realização dos ensaios, como por exemplo a formação de cinzas durante a carbonização e uma separação ineficiente dessas cinzas do adsorvente.

Dos valores obtidos (Tabela 19) é possível verificar que o CA é o melhor adsorvente para os três poluentes, tendo-se determinado capacidades máximas de adsorção (q_{\max}) de 22,4, 11,1 e 84,0 mg/g para o Cu, Cr e AM9, respectivamente. No entanto, quando se compara esses valores com os obtidos para os adsorventes de baixo custo, conclui-se que o melhor adsorvente para o Cu são as cascas de amendoim e que para o Cr e o corante AM9 são as cascas de laranja e de banana, respectivamente.

Comparando o valor de q_{\max} (84 mg/g) da isotérmica de *Langmuir* obtido no ensaio em que se estudou a adsorção do AM9 utilizando CA em pó (Tabela 19), com o obtido por Martins e Nunes (2015) (213 mg/g), verificou-se este é significativamente inferior. A diferença entre esses valores pode estar relacionada com o facto de não ter sido aplicada uma ativação química.

Quando se compara os valores de q_{\max} obtidos para os ensaios com os carvões ativados de diferentes granulometrias verifica-se uma maior capacidade de adsorção para o de menor dimensão, o que é justificado pela maior área superficial.

7. Conclusões e perspectivas futuras

A análise dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção realizados no presente estudo permitiu concluir que é possível aplicar resíduos alimentares na produção de adsorventes de baixo custo para a remoção de metais e corantes de ARI. No entanto as percentagens de remoção dos adsorventes de baixo custo são significativamente inferiores (na ordem dos 10 - 30 %) às percentagens de remoção alcançadas com carvões ativados comerciais (na ordem dos 80 - 90 %) para os referidos poluentes, este facto é concordante com outros estudos.

As capacidades máximas de adsorção obtidas utilizando CA granulado foram: 22,4 mg/g para o cobre, 11,1 mg/g para o crómio e 6,0 mg/g para o AM9.

No caso da utilização de CA em pó na remoção de AM9 foi obtida uma capacidade máxima de adsorção superior à do CA granulado, igual a 84,0 mg/g, o que é justificado pela maior área específica.

Nos ensaios de adsorção de cobre, em que se variou a massa de adsorvente, verificou-se que a quantidade adsorvida aumenta com o incremento da massa de adsorvente.

No caso dos ensaios em que se variou a concentração de cobre foi possível observar que a quantidade adsorvida aumenta com a sua concentração.

Das quatro isotérmicas aplicadas aos resultados dos ensaios de adsorção de metais, observou-se que a isotérmica de Langmuir é a que melhor traduz os resultados experimentais, obtendo-se o maior valor do coeficiente de correlação R^2 . No caso dos ensaios de adsorção de corante a isotérmica que melhor se adaptou aos resultados experimentais foi a de Dubinin-Radushkevich.

Na remoção de cobre, o adsorvente que demonstrou uma maior capacidade máxima de adsorção foram as cascas de amendoim, $q_{\max} = 1,29$ mg de Cu/g. Para a remoção de crómio, o adsorvente que demonstrou uma maior capacidade máxima de adsorção foram as cascas de laranja com um valor de $q_{\max} = 1,30$ mg de Cr/g.

Na remoção de corante AM9, a maior capacidade máxima de adsorção foi obtida com as cascas de banana (0,04 mg de AM9/g), valor relativamente mais baixo quando comparado com outros estudos realizados com adsorventes semelhantes.

Os valores encontrados na bibliografia para a capacidade máxima de adsorção para os diversos poluentes e para os diferentes adsorventes, são muito discrepantes, por exemplo o valor mínimo encontrado para o q_{\max} foi obtido para a remoção de Cu com cascas de amendoim (0,057 mg/g) e valor máximo foi alcançado para a remoção de Pb com cascas de avelã (865,052 mg/g).

Em suma, a importância deste estudo está na possibilidade de obter adsorventes de baixo custo alternativos para a adsorção de metais e corantes a partir de resíduos alimentares, ou seja, o presente trabalho constitui, assim, uma proposta de desenvolvimento, com ênfase na remoção de poluentes em ARI, através da utilização de um bioadsorvente de baixo custo.

A utilização das cascas de frutos secos e frutas como bioadsorvente de metais e corantes têxteis parece ser uma alternativa viável no processo de descoloração de efluentes e na remoção de metais. Contudo, são necessários estudos mais exaustivos sobre este assunto, nomeadamente avaliando qual o seu comportamento perante outros tipos de poluentes, diferentes condições e com outros pré-tratamentos aplicados aos adsorventes.

Como trabalho futuro pode ser avaliado o comportamento dos adsorventes em contínuo e a viabilidade técnica e económica da utilização dos adsorventes de baixo custo.

8. Referências Bibliográficas

Abbas M.; Kaddour, S.; Trari, M.; *Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20, (2014), 745–751.

Abdelwahab, O.; Sikaily, E.; Khaled, A.; Nemr, A.; *Mass-transfer processes of chromium(vi) adsorption onto guava seeds*, Chemistry and Ecology, (2007), 73–85.

AdP, Águas de Portugal, Ciclo urbano da água, (2015), disponível em <http://www.adp.pt/pt/>, consultado a 17/06/2017.

Alabbas, S.; Mandi, L.; Berrekhis, F.; Pons, M; Leclerc, J. P; Ouazzani, N.; *Removal of cr(iii) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: eggshell and powdered marble*; Journal of Environmental Management, 166, (2016), 589-595.

Ali, A.; Saeed, K.; Mabood, F.; *Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent*; Alexandria Engineering Journal; 55; (2016); 2933-2942.

Almasi, A.; Mousavi, S. A; Hesari, A.; Janjani, H.; *Walnut shell as a natural adsorbent for the removal of Reactive Red 2 form aqueous solution*; Journal of Applied and Basic Sciences, 10 (2016), 551-556.

Al-Othman, Z. A.; Ali, R.; Naushad; M.; *Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies*; Chemical Engineering Journal; 184; (2012); 238-247.

Altun, T.; Pehlivan, E.; *Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut-, Helzenut- and Almond Shells*; Clean; 35; (2007); 601-606.

Alves, C.; *Tratamento de águas de abastecimento*; Publindústria; 3ª edição, (2010).

Anandkumara, J; Mandalb, B.; Annadurai, A.; *Removal of cr(vi) from aqueous solution using bael fruit (aegle marmelos correa) shell as an adsorbent*; Journal of Hazardous Materials, 168, (2009) 633–640.

Annadurai, G.; Juang, R. S.; Lee, D. J; *Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels*, Water Science and Technology, 47, (2002), 185-190.

APA; Agência Portuguesa do Ambiente; *Prevenção de resíduos*; (2017) disponível em: <http://www.apambiente.pt/> consultado a 05/03/2017

Arora, A.; Saxena, S.; Sharma, D. K.; *Tolerance and phytoaccumulation of chromium by three Azolla species*; World Journal Microbiology Biotechnology; 22; (2006); 97–100.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological profile for aluminum*; (2008), disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 08/12/2017.

- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological profile for arsenic*; (2007), disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 08/12/2017.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological profile for copper*; (2004), disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 20/02/2017.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Regist, *Toxicological profile for zinc*, (2005), disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 20/02/2017.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Regist, *Toxicological profile for nickel*, (2005), disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 20/02/2017.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Regist, *Toxicological profile for lead*, (2007), disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 20/02/2017.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Regist, *Toxicological profile for Cadmium*, (2012) disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/>, consultado a 20/02/2017.
- Ayyappan, R.; Sophia, A. C.; Swaminathan, K.; Sandhya; S.; *Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes*; Process Biochemistry; 40; (2005); 1293–1299.
- Babel, Sandhya; Kurnianwan; T. A.; *Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan*; Chemosphere; 54; (2004); 951–967.
- Balasubramanian, V; Grusin, N. K.; Bucher, R.W.; Turitto, V. T; Slack, S. M; *Residence-time dependent changes in fibrinogen adsorbed to polymeric biomaterials*; Journal of Biomedical Materials Research; 44; (1999); 253-260.
- Bansode, R. R.; Losso; J. N.; Marshall; Rao; R. M; Portier, R. J; *Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons*; Bioresource Technology; 89; (2003); 115–119.
- Becker, H.; Matos, R. F; Souza, J. A; Lima, D. A.; Souza; T. C.; Longhinotti, E.; *Pseudo-Stem Banana Fibers: Characterization and Chromium Removal*; Orbital: The Electronic Journal of Chemistry; 5; (2013); 164-170.
- Bernard, E.; Jimoh, A.; *Adsorption of Pb, Fe, Cu, and Zn from industrial electroplating wastewater by orange peel activated carbon*, International Journal of Engineering and Applied Sciences, 4, (2013), 95-103.
- Bhatnagar, A; Minocha, A. K.; Sillanpaa; *Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent*, Biochemical Engineering Journal; 48; (2010); 181-186.
- Bhaumik, M; Choi, H. J; Seopela, M. P.; McCrindle, R. I.; Maity, A.; *Highly Effective Removal of Toxic Cr(VI) from Wastewater Using Sulfuric Acid-Modified Avocado Seed*; Industrial & Engineering Chemistry Research; 53; (2014); 1214-1224.

- Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D.; Reynal-Ávila, H. E.; Adsorptive Processes for Water Treatment and Purification; Springer International Publishing AG; Suíça; (2017).
- Boonamnuyvitaya, V.; Chaiya, C.; Tanthapanichakoon, W.; Jarudilokkul, S.; *Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay*; Separation and Purification Technology; 35; (2004); 11-22.
- Brito, A.; *Caracterização Qualitativa e Quantitativa dos Efluentes Industriais Existentes no Sistema de Drenagem das Estações de Tratamento de Águas Residuais de Campo e Ermesinde*; Tese de Mestrado; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; (2010).
- Brown, P.; Jefcoat, I. A.; Parrish, D.; Gill, S.; Graham, S.; *Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution*; Advances in Environmental Research; 4; (2000); 19-29.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal. Of the American. Chemical. Society; 60; (1938); 309-319.
- Bulut, Y.; Tez, Z.; Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond; Journal of Hazardous Materials; 149; (2007); 35-41.
- Canelo, L.; *Utilização de bagaço de uva na remoção da cor em soluções aquosas*, Dissertação de Mestrado da Universidade da Beira Interior, (2009).
- CE, Comissão Europeia; *A água é vida; Directiva-Quadro da água comunidades europeias*, (2002) disponível em: https://www.apambiente.pt/dqa/assets/leaflet_dqa.pdf, consultado em 12/11/2016.
- Chanmalee, S.; Vatanasomboon, P.; Warodomrungsimun, C.; *Adsorption Of Pb(II) From Synthetic Solution By Pomelo Peel*; The Asian Conference on Sustainability, Energy & the Environment; (2016).
- Chemical book, Dyes and pigments, (2016), disponível em: http://www.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/16.htm , consultado a 23/09/2017.
- Choy, K.; McKay, G.; Porter. J.; *Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon resources*, Conservation and Recycling, 27, (1999), 57–71.
- Cimino, G.; Passerini, A.; Toscano, G.; *Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut Shell*. Wat. Res., 34, (2000), 2955-2962.
- Coelho, G.; Gonçalves, A.; Sousa, R.; Schwantes, D.; Miola, A.; Domingues, C.; *Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas*; Journal of Agronomic Sciences, 3, (2014), 291-317.
- Dada, A. O; Olalekan, A. P; Olatunya, A.M.; *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*; IOSR Journal of Applied Chemistry; 3; 1, (2012); 38-45.

- Dalali, N.; Hagghi, A.; *Removal of cadmium from aqueous solutions by walnut green husk as a low-cost biosorbent*; Desalination and Water Treatment; 57; (2016); 13782-13794.
- Daneshvar, E.; Sohrabi, M. S.; Kousha, M.; Bhatnagar, A.; Aliakbarian, B.; Converti, A.; Norrstrom, A.; *Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution*; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers; 45; (2014); 2926–2934.
- Decreto-Lei 152/97 de 19 de junho, Ministério do ambiente, disponível em: <https://dre.pt/>; consultado em 07/01/2017.
- Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto, Ministério do ambiente, disponível em: <https://dre.pt/>; consultado em 07/01/2017.
- Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, Ministério do ambiente, disponível em: <https://dre.pt/>; consultado em 07/01/2017.
- Decreto-Lei 73/2011 de 17 de junho, Ministério do ambiente, disponível em: <https://dre.pt/>; consultado em 07/01/2017.
- Demirbas, E.; Dizgeb, M.; Sulakb, M.T.; Kobayab, M.; *Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon*, Chemical Engineering journal, 148, (2009), 480–487.
- Ekpete, O. A.; Kpee, F.; Amadi, J.C.; Rotimi, R. B.; *Adsorption of chromium(vi) and zinc(ii) ions on the skin of orange peels (citrus sinensis)*; j. Nepal Chem. Soc., 26, (2010).
- Ellabas, S.; Mandi, L.; Berrekhis, F.; Pons, M. N.; Leclerc; J. P.; Ouazzani, N.; *Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble*; Journal of Environmental Management; 166; (2016); 589-595.
- Fagerlund, G.; *Determination of specific surface by the BET method*; Matériaux et Constructions; 6; (1973); 239-245.
- Federação portuguesa de indústrias agro-alimentares (FIPA), disponível em <http://www.fipa.pt/>, consultado a 08/09/2017.
- Feng, N.; Guo, X.; Liang, S.; *Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel*; Journal of Hazardous Materials; 164; (2009); 1286–1292.
- Fernandez, M., E.; Nunella, V.; Bonellia, P. R.; Cukierman, A. L.; *Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes*; Industrial Crops and Products; 62; (2014); 437–445.
- Figueiredo, P.; *Adsorção de ibuprofeno e ácido clofibríco em carvões activados*, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologias – Universidade Nova de Lisboa, março 2012.

- Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J.; *Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste*; Separation and Purification Technology; 50; (2006); 132-140.
- Gheju, M.; Balcu, I.; Jurchescu, P.; Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by use of chemically modified sour cherry stones; Desalination and Water Treatment; 57; (2016); 10776-10789.
- Gomes, S.; *Análise da viabilidade económica da reutilização de águas residuais tratadas - o caso da ETAR do ave*, Tese de Mestrado da Universidade do Minho - Escola de Engenharia, dezembro de 2011.
- Gonçalves, S.; *Análise e optimização do desempenho da ETARI da prio biocombustíveis*, Tese de mestrado; Universidade de Aveiro, 2013
- Gong, R.; Zhang, X.; Liu, H.; Sun, Y.; Liu, B.; *Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel*; Bioresource Technology; 98; (2007); 1319–1323.
- Gueu, S.; Yao, B.; Adouby, K.; Ado, G.; *Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree*, Int. J. Environ. Sci. Tech., 4 (2007), 11-17.
- Guiza, S.; *Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel*; Ecological Engineering; 99; (2017); 134–140.
- Gunatilake S.K.; *Methods of removing heavy metals from industrial wastewater*; Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies, 1, (2015), 2912-1309.
- Gustavsson, J.; Cederberg, C.; Sonesson, U., Van Otterdijk, R.; Mey- beck, A.; *Global food losses and food waste. Food and Agriculture Organization of the United Nations*; (2011); 1-23.
- Hadi, N. B. A.; Rodhaizar, N. A. B.; Sien, W. C.; *Removal of Cu(II) from Water by Adsorption on Papaya Seed*; Asian Transactions on Engineering; 01; (2001); 49-55.
- Huang, K.; Zhu, H.; *Removal of Pb²⁺ from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel*; Environmental Science and Pollution Research; 20; (2013); 4424-4434.
- IARC, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans; world health organization: lyon, França, (2010), disponível em: <http://monographs.iarc.fr/eng/monographs/pdfs/index.php>, consultado a 03/09/2017.
- Imamoglu, M.; Tekir, O.; *Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks*; Desalination; 228; (2008); 108–113.
- Imamoglu, M.; Yildiz, H.; Altundag, H.; Turhan, Y.; *Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon*; Journal of Dispersion Science and Technology, 36, (2015), 284–290.

- INE, Estatísticas Agrícolas 2014, Instituto Nacional de Estatística. https://www.ine.pt/ngt_server/attachfileu.jsp?look_parentBoui=232643723&att_display=n&att_download=y (2015), consultado a 08/09/2017.
- Iqbal, M.; Saeed, A.; Kalim, I.; *Characterization of adsorptive capacity and Investigation of mechanism of cu^{2+} , ni^{2+} and zn^{2+} adsorption on mango peel waste from constituted metal solution and genuine electroplating effluente*; Separation Science and Technology, 4, (2009), 3770–3791.
- Jiang, R.; Tian, J.; Zheng, H.; Gi, J.; Sun, S.; Li, X.; *A novel magnetic adsorbent based on waste litchi peels for removing $Pb(ii)$ from aqueous solution*, Journal of Environmental Management, 155, (2015), 24-30.
- Johnson, P. D., Watson, M. A.; Brown, J.; Jefcoat, I. A.; *Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of $cu(ii)$ from wastewater*, Waste Management, 22, (2002), 471–480.
- Karnib, M.; Kabbanib, A.; Holaila, H.; Olamaa, Z.; *Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite*; Energy Procedi; 50; (2014); 113 – 120.
- Keng, P.; Lee, S.; Há, S.; Hung, Y.; Ong, S.; *Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials*; Environ Chem Lett, 12, (2014), 15–25.
- Keskinkan, O.; Goksu, M. Z. L.; Basibuyuk, M.; Forster, C. F.; *Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*)*; Bioresource Technology; 92; (2004); 197-200.
- Khaled, A.; Nemr, A. E.; Sikaily, A. E.; Abdelwahab, O.; *Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies*; Journal of Hazardous Materials; 165; (2009); 100-110.
- Kula, I.; Ugurlu, M.; Karaoglu, H.; Çelik, A.; *Adsorption of $Cd (II)$ ions from aqueous solutions using active carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation*; Bioresource Technology; (2008); 492-501.
- Kurniawan, A.; Kosasih, A. N.; Febrianto, J.; Jub, Y.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; *Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for ni -sorption: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism*; Chemical Engineering Journal, 172, (2011), 158– 166.
- Lakshmipathy, R.; Sarada, N. C.; *Metal ion free watermelon (*Citrullus lanatus*) rind as adsorbent for the removal of lead and copper ions from aqueous solution*; Desalination and Water Treatment; 57; (2016); 15362-15
- Lenntech BV, Periodic Table, (2017) disponível em <https://www.lenntech.com/periodic/periodic-chart.htm> , consultado a 23/09/2017

- Liang, S.; Guo, X.; Feng, N.; Tian, Q.; *Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents*; Journal of Hazardous Materials; 174; (2010); 756–762.
- Lin, S.; Juang, R.; *Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite*; Journal of Hazardous Materials, 92, (2002), 315–326.
- Liu, X.; Lee, D. J.; *Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters*; Bioresource Technology; 160; (2014); 24-31.
- Marecos do Monte, H.; Santos, M. T.; Barreiros, A. M.; Albuquerque, A.; *Tratamento de águas residuais – operações e processos de tratamento físico e químico*; Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos; 1ª edição; Lisboa (2016).
- Martins, A.; Nunes, N.; *Adsorption of a Textile Dye on Commercial Activated Carbon: A Simple Experiment To Explore the Role of Surface Chemistry and Ionic Strength*; Journal of Chemical Education; 92; (2015); 143-147.
- Merck, Safety data sheet, (2015), disponível em: <http://www.merckmillipore.com>, consultado a 23/09/2017.
- Mohanty, K.; Naidu, J. T.; Meikap, B. C.; Biswas, N. M.; *Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk*; Ind. Eng. Chem. Res., 45, (2006), 5165-5171.
- Moussavi, G.; Barikbin, B.; *Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass*; Chemical Engineering Journal; 162; (2010); 893-900.
- Moussavi, G.; Khosravi, R.; *The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste*; chemical engineering research and design; 89; (2011); 2182–2189.
- Najafi, H.; Pajootan, E.; Ebrahimi, A.; Arami, M.; *The potential application of tomato seeds as lowcost industrial waste in the adsorption of organic dye molecules from colored effluents*; Desalination and water treatment, 57, (2016), 15026–15036.
- Nasr, F. A.; Doma, H. S.; Abdel-Halim, H. S.; El-Shafai, S. A.; *Chemical industry wastewater treatment*; TESCE; 30; (2004); 1183-1206.
- Onyeji, I. I.; Aboje, A. A.; *Removal of heavy metals from dye effluent using activated carbon produced from coconut Shell*; International Journal of Engineering Science and Technology, 3, (2011), 8238-8246.
- Ossman, M. E.; Mansour, M.S.; Fattah, M. A.; Taha, N.; Kiros, Y.; *Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions*; Bulgarian Chemical Communications; 46; (2014); 629-639.
- Otoni, C.; *Descoloração de corantes têxteis por fungos, lignolíticos em condições de pH e salinidade elevada; Teses de Doutorado*; Universidade do Minho; (2012).

- Pap, S.; Radoni, J.; Trifunovi, S.; Adamovi, D.; Mihajlovi, I.; Miloradov M. V.; Sekuli, M. T.; *Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes*, Journal of Environmental Management, 184, (2016), 297-306.
- Pathak, P. D.; Mandavgane, S. A.; Kulkarni, B. D.; *Fruit peel waste as novel low-cost bio adsorbent*; Reviews in Chemical Engineering - De Gruyter; 31; (2015); 361-381.
- Pehlivan, E.; Altun, T.; *Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond Shell*; Journal Hazardous Materials; 155; (2008); 378-384.
- Pereira, M. F. M; Contributo para avaliar a possibilidade de reutilização das areias removidas nas ETAR; Dissertação de Mestrado; Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa; (2008).
- Pina, J.; Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Líquidos por Adsorción en Materiales Naturales Residuales de Bajo Coste (Acículas de Pino); Tese de Doutoramento; Universidad de Murcia; (2014).
- Pintado, M. E.; Teixeira, J. A; *Valorização de subprodutos da indústria alimentar: obtenção de ingredientes de valor acrescentado*, (2015). 10-11.
- Portaria nº 1030/93, de 14 de outubro, Ministério do ambiente, disponível em: <https://dre.pt/>; consultado em 04/11/2017.
- Portaria nº 423/97, de 25 de junho, Ministério do ambiente, disponível em: <https://dre.pt/>; consultado em 04/11/2017.
- Romero, L. C.; Bonomo, A.; Gonzo, E. E.; *Peanut Shell Activated Carbon: Adsorption Capacities for Copper (II), Zinc (II), Nickel (II) and Chromium (VI); Ions from Aqueous Solutions*; Adsorption Science & Technology; 22; (2004); 237-243.
- Ronda, A.; Martín-Lara, M. A.; Dionisio, E.; Blázquez, G.; Calero, M.; *Effect of lead in biosorption of copper by almond Shell*; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers; 44; (2013); 466–473.
- RSC, Royal Society of Chemistry, Periodic Table, (2017), disponível em: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/13/aluminium>, consultado a 23/09/2017.
- Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M.; *Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption*, Journal of Hazardous Materials, 179, (2010), 564–572.
- Santos, M.; Reutilização de águas residuais urbanas tratadas; Tese de Mestrado; Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa; (2008).
- Shahan, Z.; (2010) <http://bluelivingideas.com/2010/04/01/clean-water-human/>; consultado a 23/09/2017.

- Shawabkeh, R. A.; Rockstraw, D. A.; Bhada, R. K; *Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells*; Carbon; 40; (2002); 781–786.
- Shiklomanov, I. A.; World Water Resource – A new appraisal and assessment for the 21st century; United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization; Paris, (1998).
- Silva, A.; *Valorização de resíduos têxteis*, Tese de mestrado da Universidade do Minho, 2009.
- Silva, M. A. R; *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*; LNEC; (2007).
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, I., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)*. Pure Appl. Chem., 57, (1985), 603–619.
- Sivaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K.; *Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violeta 17 (acid dye) from aqueous solutions*; Waste Management, 21, (2001), 105-110.
- Srivastava, P.; Hasan, S. H.; *Biomass of mucor heimalis for the biosorption of cadmium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies; mucor biosorption of Cd*, Bioresource, 6, (2015), 3656-3675.
- Sulyman, M.; Namiesnik J.; Gierak, A.; *Low.cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review*; Polish Journal of Environmental Studies; 26; (2017); 479-510.
- Taborda, I.; *Tratamento de águas contaminadas com cromo por adsorção em biossorbentes catiónicos (casca de crustáceos)*, Tese de mestrado da Universidade do Porto, (2009).
- Taty-Costodes, V. C.; Fauduet, H.; Porte, C.; Delacroix, A.; *Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris*; Journal of Hazardous Materials; 105; (2003);121-142.
- Thermo Nicolet Corporation; TNC; *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*; (2001).
- Toles, C. A.; Marshall, W. E.; *Copper ion removal by almond shell carbons and commercial carbons: batch and column studies*; Separation Science and Technology; 37; (2002); 2369–2383.
- US EPA – Guidelines for water reuse – US Environmental Protection Agency, technical report no. Epa/625/r-92/004, 1992
- Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cardoso, N. F.; Martins, B.; Calvete, T.; *Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution*, Separation Science and Technology, 44, (2009), 615–644.
- Verma, V. K.; Mishra, A. K.; *Kinetic and isotherm modeling of adsorption of dyes onto rice husk carbon*; Global NEST Journal; 12; (2010); 190-196.

- Vicente, C.; *Acompanhamento da Avaliação de Desempenho Ambiental e Otimização de Processos de Tratamento de Efluentes Industriais da Borgstena Textile Portugal*; Relatório de estágio para obtenção de grau de Mestre; Instituto Politécnico de Viseu, (2013).
- Wang, X. S.; Li, Z. Z.; Tao, S. R.; *Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull*; *Journal of Environmental Management* 90; (2009); 721-729.
- Wardman, R. H.; *An Introduction to Textile Coloration*; John Wiley & Sons Inc, (2017).
- WBCSD, *Facts and trends - water, world business council for suitable development*, (2015), disponível em <http://wbcsdpublications.org/project/water-facts-and-trends/>, consultado a 17/04/2017.
- WBG, World Bank Group, *Environment matters, Water*, (2003), disponível em: <http://documents.worldbank.org/curated/en/377471468780313918/pdf/271010paper.pdf>, consultado a 03/09/2017.
- WEF; Water Environmental Federation; *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*; Alexandria 3ª edição; (2008).
- Wolf, A.; *Water wars' and water reality: conflict and cooperation along international waterways*. In *International Water Management in the 21st century*, Valência, (1997), 18-20.
- Worch, E.; *Adsorption Technology in Water Treatment – Fundamentals, processes and modeling*; Walter de Gruyter GmbH & Co. KG; Berlim; (2012).
- Yang, J.; Qiu, K.; *Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal*; *Chemical Engineering Journal*; 165; (2010); 209–217.
- Yangui, R.; *Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi*; Tese de doutoramento, Universitat Autònoma de Barcelona; (2013).
- Yildiz, S.; *Kinetic and isotherm analysis of Cu (II) adsorption onto almond shell (Prunus dulcis)*; *Ecological Chemistry and Engineering S - De Gruyter*; 24; (2017); 87-106.
- Zahoor, M.; *Removal of crystal violet from water by adsorbent prepared from turkish coffee residue*; *Environmental chemistry*, 49, (2012), 107-113.
- Zhou, W.; Apkarian, R. P; Wang, Z. L.; Joy, D.; *Scanning Microscopy for Nanotechnology – Techniques and Applications*; Springer; (2007).
- Zhu, C. S.; Wang, L. P.; Chen, W.; *Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull*; *Journal of Hazardous Materials*; 168; (2009); 739–746.
- Zou, W.; Bai, H.; Li, K.; Shi, X.; Han, R.; *Use of Oxalic Acid-modified Rice Husk for the Adsorption of Neutral Red from Aqueous Solutions*; *Adsorption Science & Technology* Vol. 28; (2010); 641-656.

9. Anexos

Anexo I – Resumo e posters científicos apresentados em conferências



Remoção de metais e corantes de águas com adsorventes de baixo custo

B. Abreu^{1*}, M. T. Santos¹, A. M. Barreiros²

¹Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Fazenda Nacional 1, 1519-007 Lisboa, Portugal, boia@isep.isel.ipl.pt



Resumo

A água é um bem essencial para a vida no planeta, por isso é importante que esta seja preservada. Desta forma é necessário tratá-la com o intuito de eliminar os poluentes.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar um levantamento bibliográfico das condições de remoção por adsorção de metais e corantes de águas residuais industriais, utilizando resíduos da indústria alimentar como por exemplo cascas de frutas e de frutos secos.

Introdução

As águas residuais industriais (ARI) são provenientes de atividades industriais diversificadas, sendo exemplos a galvanização de metais e a indústria têxtil. Face à especificidade das ARI é necessário pré-tratar este tipo de águas de modo a remover os poluentes específicos, que constituem risco para a saúde e ambiente, como por exemplo metais e corantes (Figura 1). Os metais podem ser cancerígenos e a sua descarga contribui para a bioacumulação. Os corantes são poluentes que devido à sua natureza recalcitrante, dão cor às massas de água com a consequente redução de penetração da luz solar e resistem a transformações fotoquímicas e biológicas.



Figura 1 – Solução de a) sulfato de cobre e b) corante violeta 9

Existem vários métodos para a remoção de poluentes tais como, tratamentos biológicos, precipitação química, filtração por membranas, oxidação e adsorção [1].

A adsorção é aplicada para a remoção de metais e corantes em diversos estados utilizando resíduos [2 - 4], contribuindo para a resolução da problemática, que é o aumento da produção de resíduos.

Em Portugal, para 2014 estimou-se uma produção de cascas de nozes de 1150 ton e de cascas de amendoins de 2025 ton (Figura 2) [5].



Figura 2 – Cascas de a) nozes e b) amendoins

Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a acumulação de substâncias na interface de duas fases. A substância adsorvida denomina-se adsorvato e o material que adsorve esta substância adsorvente [2].

Os metais e os corantes mais estudados são apresentados nas Tabelas 1 e 2, respetivamente, assim como, os adsorventes utilizados.

Referências Bibliográficas

- [1] Jansen, R. S., Basso, S. M. D., Carvalho, W. A., Remoção de metais pesados de efluentes aquecidos por ácido nítrico oxidado - influência de temperatura e do pH na adsorção em sistemas mesocombustores, Química Nova (2006) pp 796-798.
- [2] Choi, S., Lofgren, O., Ozari, M., Natarajulu, M., Characterization and adsorption capacities of low cost materials for wastewater treatment, J. Environ. Biotechnol. Bioprocess. Eng. (2010) pp 10-40.
- [3] Liu, X., Liu, D., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dye from wastewater, Resources Technology 9 (2010) pp 28-31.
- [4] Chang, Y., Liu, J., Liu, D., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dye from wastewater, Research applied Environment Technology 222 (2010) pp 310-316.
- [5] Santos, M. T., Pires, J. V., Barreiros, A. M., Abreu, B., Agricultural wastes for wastewater treatment: 6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Lisboa, (2016).
- [6] Santos, M. T., Rodrigues, U., Santos, W., Santos, M., Dias, A., Abreu, B., Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, Resources Technology, 101 (2010) pp 1310-1316.
- [7] Peng, N., Guo, X., Liang, S., Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel, J. Hazard. Mater. 164 (2009) pp 1280-1292.
- [8] Santos, M. T., Rodrigues, U., Espírito, S. D., Rodrigues, A., Rodrigues, T., Santos, S., Adsorption behavior of metal(II) onto oxidized and shell: equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, Chem. Eng. J. 160 (2010) pp 122-130.
- [9] Abreu, T., Kuo, A.A., Sahu, M.J., Hwang, G., Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent, Colloids Surf. B: Biointerfaces 69 (2009) pp 116-121.
- [10] Santos, A., Dantas, M., Lopes, M., Application potential of grapefruit peel as dye adsorbent: Equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 368-372.
- [11] Santos, M., Removal of Crystal Violet from Water by Adsorbent Prepared from Turkish Coffee Residue, Turkish J. Sci. 49 (2012) pp 107-113.
- [12] Papari, M., Pajouhan, S., Khatami, A., Arami, M., The potential application of tomato waste as natural adsorbent in the adsorption of organic dye molecules from colored effluent, Desalination and Water Treatment 57 (2016) pp 1520-1526.
- [13] Hekmat, A., Arami, M., Behzad, R., Najafabadi, E., Path reuse as a Low-Cost Adsorbent for Dye Removal from Wastewater: Response Surface Methodology and Chemical Kinetic Review, Model Atmos (2013) 18 pp 661-670.

Tabela 1 – Efeitos de adsorção para remoção de metais pesados de águas residuais

Adsorvente	Metálo	Concentração inicial (mg/L)	Pré-tratamento	Ref.
Cascas de banana	Cd (II)	30 – 30	Tratamento térmico	[6]
Cascas de laranja	Cu (II)	50 – 500	Tratamento térmico e químico	[7]
Cascas de caça	Ni (II)	10 – 50	---	[8]
Cascas de batata	Pb (II)	150 – 400	Tratamento térmico	[9]

Tabela 2 – Efeitos de adsorção para remoção de corantes de águas residuais

Adsorvente	Corante	Concentração inicial (mg/L)	Pré-tratamento	Ref.
Cascas de toranja	Corante violeta cristal	5 – 600	Tratamento térmico	[10]
Resíduos de café	Corante violeta cristal	15, 25, 30	Tratamento térmico	[11]
Sementes de tomate	Ácido vermelho 14 (AR14) e ácido azul 92 (AB92)	600 – 1000	Tratamento térmico	[12]
Epispina de peixe	Azul básico 41 e Amarelo básico 28	50, 100 e 200	Tratamento térmico	[13]

Metodologia e Resultados

O levantamento das condições experimentais estudadas foi realizado em diversos tipos de referência bibliográfica, nomeadamente artigos, teses e entre outros.

Deste levantamento foi possível comparar a capacidade de adsorção de cada tipo de adsorvente, desde cascas de frutas, de frutos secos, até epispinas de peixe. Os resultados estão apresentados na Figura 3.

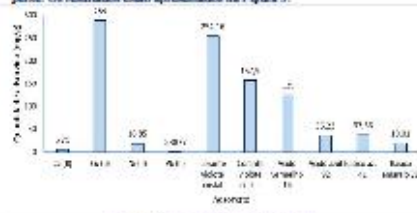


Figura 3 – Comparação da quantidade adsorvida

Conclusões

Com base na pesquisa realizada é possível concluir que a adsorção utilizando adsorventes de baixo custo é um processo eficiente na remoção de metais e de corantes.

O metal e o corante mais adsorvidos são o cobre e o violeta cristal, respetivamente. Já os adsorvidos em menor quantidade são o chumbo e o amarelo básico 28.

Os adsorventes que permitem uma remoção maior são as cascas de citrinos.

Adsorção de metais de águas residuais com resíduos da indústria alimentar

D. Abreu^{1,*}, M.T. Santos¹, A. M. Barreiros¹

¹Área Departamental de Engenharia Química, ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1950-007 Lisboa, Portugal

*daniela.abreu.94@gmail.com

A água é um bem essencial para a vida no planeta, por isso é importante que esta seja preservada. Desta forma é necessário tratá-la com o objetivo de eliminar os poluentes.

A adsorção tem sido um dos tratamentos mais aplicados para remover metais e corantes de águas residuais industriais (ARI). O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado (CA), no entanto este apresenta algumas desvantagens, nomeadamente o custo elevado [1]. Assim têm sido realizados diversos estudos sobre a adsorção de metais e corantes de ARI, com a aplicação de carvões provenientes de resíduos alimentares, tais como cascas de frutas e frutos secos [2-4]. Apesar de nos últimos anos a investigação sobre a referida temática ter aumentado é necessário continuar a estudar as especificidades dos adsorventes. É ainda necessário avaliar a qualidade e quantidade de resíduos adequados, à produção dos designados adsorventes *low-cost*. Assim, contribui-se para o tratamento de ARI e para a gestão sustentável dos resíduos alimentares.

O presente estudo tem como objetivo estudar a adsorção de metais de ARI, com adsorventes preparados a partir de cascas de frutos secos e frutas, como por exemplo cascas de amêndoa, de amendoim, de laranja e de noz. Na preparação dos adsorventes foram aplicados diversos pré-tratamentos: lavagem, secagem, trituração e carbonização. Foram realizados ensaios de adsorção com os referidos adsorventes para remoção de cobre e cromo de ARI sintéticas. Posteriormente pretende-se realizar ensaios para a remoção de corantes têxteis em ARI sintéticas e reais.

Aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção foram aplicadas diversas isotérmicas: *Langmuir*, *Freundlich*, *Brunauer-Emmett-Teller*, *Temkin* e *Dublin-Radushkevish*. Na Tabela 1 são apresentados os coeficientes obtidos para as isotérmicas de *Langmuir* e *Freundlich* dos ensaios de adsorção com CA granulado (utilizado como referência) e com os adsorventes das cascas.

Tabela 1. Coeficientes das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* para a adsorção do cobre

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	1/n	R^2
CA granulado	20,08	0,018	0,99	34,25	0,44	0,99
Amêndoa	2,10	0,021	0,42	2,99	0,47	0,65
Amendoim	1,29	0,022	0,99	-	-	-
Laranja	1,29	0,044	0,97	-	-	-
Noz	0,52	0,008	0,98	5,55	0,50	0,99

Os resultados obtidos para isotérmica de *Langmuir* mostram que o adsorvente mais eficaz na remoção do cobre é a amêndoa por ter uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) superior, no entanto o coeficiente de correlação é muito baixo, pelo que é necessário efetuar mais ensaios. O adsorvente que apresenta menor capacidade de adsorção é a noz. Analisando os resultados obtidos pela isotérmica de *Freundlich*, os melhores resultados são os obtidos nos ensaios com a noz, uma vez que o K_F está relacionado com a capacidade de adsorção.

Agradecimentos

Agradece-se aos Doutores Manuel Matos, José Coelho, Celeste Serra, Ângela Nunes, Nelson Nunes e Jaime Puna pela disponibilização de alguns reagentes e equipamentos.

Referências

- [1] P. S. Keng, S. L. Lee, S. T. Ha, T. T. Hung, S. T. Ong, *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2014) 17.
- [2] E. Bernard, A. Jimoh, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4 (2013) 95-103.
- [3] P. D. Johnson, M. A. Watson, J. Brown, I. A. Jefcoat, *Waste Management* 22 (2002) 471-480.
- [4] G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, *Water Science & Technology*, 47 (2002) 185-190.

Adsorção de metais de águas residuais com resíduos da indústria alimentar

D. Abreu^{1*}, M. T. Santos¹, A. M. Barreiros¹

¹Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal, *daniela.abreu.94@gmail.com



Resumo

As águas residuais industriais (ARI) apresentam uma grande diversidade de poluentes, nomeadamente metais e corantes. O presente estudo tem como objetivo estudar a adsorção de metais de ARI, com adsorventes preparados a partir de cascas de frutos secos e frutas, como por exemplo cascas de amêndoa, de amendoim, de laranja e de noz.

Introdução

Exemplos de ARI são as provenientes de galvanoplastias (metais) e da indústria têxtil (corantes). Os metais são cancerígenos e contribuem para a bioacumulação e os corantes são recalcitrantes, dando cor às massas de água com a consequente redução de penetração da luz solar e resistem a transformações fotoquímicas e biológicas.

Existem vários métodos para a remoção dos referidos poluentes tais como precipitação química, filtração por membranas, oxidação e adsorção [1].

A adsorção é aplicada para a remoção de metais e corantes em diversos estudos, utilizando resíduos [2 - 4]. A utilização de adsorvente preparados a partir de resíduos, contribuindo ainda para a resolução da problemática da produção de resíduos.

Materiais e métodos

Nos ensaios de adsorção foram utilizados como adsorventes cascas de frutos secos (amêndoa, amendoim e noz) e frutos (laranja), conforme apresentado na Figura 1. Os referidos adsorventes foram pré-tratados de acordo com as condições apresentadas na Tabela 1. Os poluentes estudados são o cobre, o crómio e o corante azul mordante 9 (AM9).

A concentração dos poluentes foi determinada por titulação no caso do cobre e por espectrofotometria no caso do crómio e do AM9.

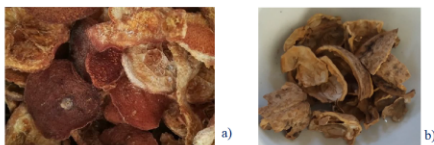


Figura 1 – Cascas de: a) laranja e b) noz

Tabela 1 – Adsorventes utilizados para a remoção de metais pesados/ corantes de águas residuais

Adsorvente	Pré-tratamento
Carvão ativado em pó	---
Carvão ativado granulado	---
Cascas de laranja	Lavagem; secagem T = 70 °C e t = 4 d; carbonização T = 350 °C e t = 15 min; moagem
Cascas de amêndoa	Lavagem; secagem T = 70 °C e t = 24 h;
Cascas de amendoim	carbonização T = 350 °C e t = 15 min; moagem
Casca de noz	moagem

Nos ensaios de adsorção utilizaram-se volumes de águas residuais sintéticas entre 40 e 50 mL e quantidades de adsorvente de 0,2 a 1,4 g. Estes ensaios tiveram uma duração de 1 h e decorreram à temperatura ambiente.

As águas residuais sintéticas tinham as seguintes concentrações 40, 100 e 200 mg/L para o AM 9, crómio e cobre, respetivamente. Foi ainda utilizado como referência o carvão ativado (CA) granulado e em pó.

Referências Bibliográficas

- [1] – R. S. Jimenez, S. M. D. Bosco, W. A. Carvalho, Química Nova (2004) 734-738.
- [2] – S. Gisi, G. Lofano, M. Grassi, M. Notaricicola, Sustainable Materials and Technologies 9 (2016) 10–40.
- [3] – X. Liu, D. Lee, Bioresource Technology 160 (2014) 24–31.
- [4] – Y. Chang, J. Lai, D. Lee, Bioresource Technology 222 (2016) 513–516.

Apresentação e discussão de resultados

A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a percentagem de adsorção de cada poluente relativamente ao adsorvente (Figura 2) e os parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich (Tabela 2). Na isotérmica de Langmuir, os coeficientes q_{max} e K_L representam a capacidade de adsorção máxima e a constante de Langmuir. No caso da isotérmica de Freundlich, K_F e n estão relacionadas com a capacidade e a intensidade de adsorção, respetivamente. Valores de n entre 2–10 representam uma boa adsorção, entre 1–2 baixa adsorção e menores que 1 muito baixa adsorção.

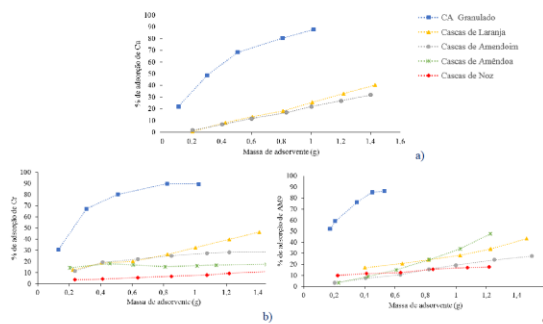


Figura 2 – Percentagem de adsorção do: a) cobre, b) crómio e c) AM9

Tabela 2 – Parâmetros obtidos nas isotérmicas

Adsorvato	Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
		Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	R^2
AM9	Cascas de laranja	---	---	---	2,89	0	0,87
	Cascas de noz	---	---	12,53	0	0,99	---
	CA granulado	7,38	0,98	0,99	0,53	0,99	0,99
	CA em pó*	84,03	0,004	1	0,84	0,0006	1
	Cascas de amêndoa	2,1	0,02	0,42	0,47	2,99	0,6
Cu	Cascas de amendoim	1,29	0,03	0,99	---	---	---
	Cascas de laranja	1,26	0,044	0,97	---	---	---
	Cascas de noz	1,26	0,006	1	0,5	5,55	1
	CA granulado	22,37	0,0001	0,98	0,47	38,21	0,99
	Cascas de amêndoa	---	---	---	---	51,96	0,97
Cr	Cascas de amendoim	---	---	---	5,76	0	1
	Cascas de laranja	1,31	1,61	0,99	1,08	0,02	0,92
	Cascas de noz	---	---	---	7,99	0	0,96
	CA granulado	11,07	0,08	0,99	0,59	1,08	1
	CA em pó*	---	---	---	---	---	---

*variação de concentração

$$q_e = \frac{1}{\frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{1}{Q_{max}}C_e}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Conclusões

Os resultados obtidos para a isotérmica de Langmuir mostram que os adsorventes preparados a partir de resíduos mais eficazes na remoção do cobre e do crómio são as cascas de amêndoa e de laranja, respetivamente. No entanto, os valores obtidos são inferiores aos encontrados em diversos estudos, pelo que se pretende estudar a aplicação de outros pré-tratamentos. A adsorção utilizando carvão ativado é mais eficiente, uma vez que apresenta uma quantidade máxima de adsorção mais elevada.

Agradecimentos

Agradece-se aos Doutores Manuel Matos, José Coelho, Celeste Serra, Ângela Nunes, Nelson Nunes e Jaime Puna pela disponibilização de alguns reagentes e equipamentos.



Anexo II – Procedimento da iodometria para a determinação do cobre

A determinação da concentração de cobre foi obtida por iodometria, titulando sete soluções padrão, com concentrações conhecidas de 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mgCu/L, preparadas por diluição de uma solução mãe, com 2000 mgCu/L.

Para a técnica de iodometria foi utilizado tiosulfato de sódio ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.003125 \text{ N}$), como agente titulante, a solução de amido como indicador (2 gotas) e iodeto de potássio como reagente em excesso (aproximadamente 0,3 gramas). A concentração das soluções foi determinada colocando num erlenmeyer 2 mL de solução a titular.

Anexo III – Curva de calibração do crómio

A curva de calibração (Figura 28) para a determinação da concentração de crómio presente na solução de água sintética, foi obtida medindo a absorvância num espectrofotómetro de feixe simples (HACH DR 2000) a um comprimento de onda de 540 nm de sete soluções padrão com concentrações conhecidas de 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mgCr/L, preparadas a partir de uma solução mãe com wip mg/L.

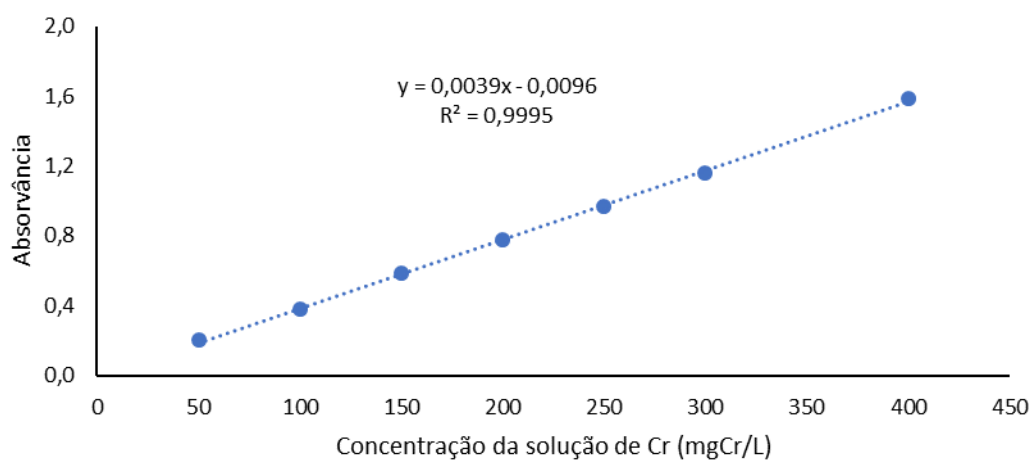


Figura 28 -Curva de calibração do Cr

Anexo IV – Curva de calibração do corante AM9

A curva de calibração (Figura 29) para a determinação da concentração de crómio presente na solução de água sintética, foi obtida medindo a absorvância num espectrofotómetro de feixe simples (HACH DR 2000) a um comprimento de onda de 420 nm de seis soluções padrão com concentrações conhecidas de 10, 20, 40, 60, 80, 100 mgAM9/L, preparadas a partir de uma solução mãe com wip mg/L

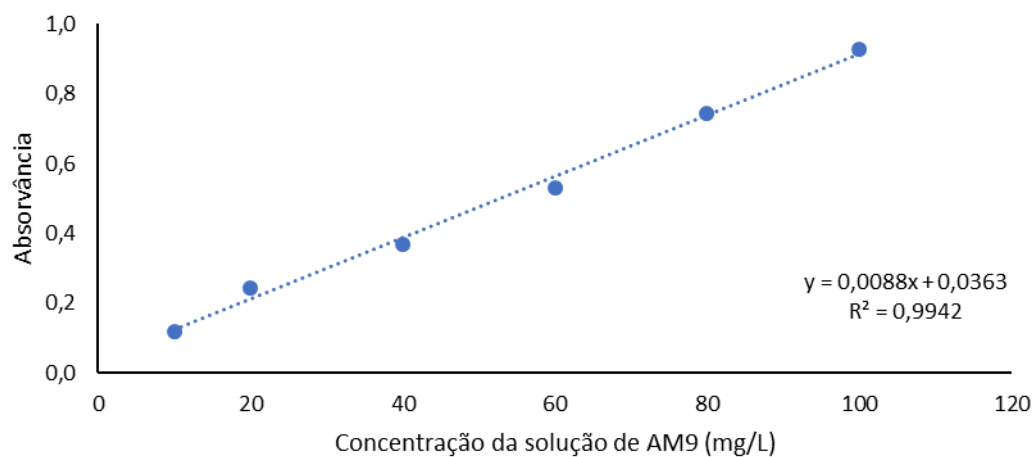


Figura 29 – Curva de calibração de AM9