



Sofia Catarina Santos Marto

Avaliação da capacidade de adsorção de compostos enriquecidos com casca de ovo para remover chumbo de soluções aquosas

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Sofia Catarina Santos Marto

**Avaliação da capacidade de adsorção de
compostos enriquecidos com casca de
ovo para remover chumbo de soluções
aquosas**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Coimbra,
com vista à obtenção do grau Mestre em Engenharia Química

Orientadores

Professora Doutora Margarida Maria João Quina
Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

A realização deste trabalho não seria possível sem o contributo de várias pessoas. Assim, gostaria de aqui prestar o meu agradecimento.

À professora Margarida Quina pela disponibilidade, preocupação e conhecimento transmitido ao longo desta caminhada.

Ao professor Licínio Ferreira pela ajuda e disponibilidade prestada durante este trabalho.

À Engenheira Micaela Soares pela compreensão, disponibilidade, apoio e preocupação demonstrada desde o início do trabalho.

À empresa Phenom World por ter sido tão prestável nas análises SEM.

Aos meus amigos, em especial ao Tiago, por me darem força de vontade, carinho e alguns momentos de descontração.

Por fim, gostaria de agradecer os meus pais e irmãos pelo apoio incondicional e pela compreensão da minha ausência nesta reta final.

Sofia Marto

Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a capacidade de adsorção de três adsorventes de baixo custo para remover chumbo de soluções aquosas.

Os materiais utilizados foram a casca de ovo (CO), obtida de uma indústria agroalimentar e dois compostos humificados obtidos através da compostagem de casca de batata, casca de arroz e aparas de relva (CSCO), sendo que um deles possui ainda 30 % de casca de ovo (CCCO).

Através do programa *Visual Minteq* foram realizadas simulações para determinar a gama de pH a ser utilizada nos vários estudos, de modo a que o mecanismo de remoção do Pb fosse sobretudo a adsorção e se evitasse a contribuição da precipitação. Assim, os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram realizados a 25 °C, com uma razão L/S de 100 mL/g e um pH entre 5 a 5,5.

Do estudo cinético da adsorção para os três adsorventes, verificou-se que o processo envolve uma cinética relativamente rápida, uma vez que ao fim de 30 atinge o estado estacionário. Relativamente aos modelos considerados para descrever os dados cinéticos, verificou-se um bom ajuste através do modelo de pseudo-segunda ordem.

A partir da aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio da adsorção, verificou-se que o modelo de Langmuir é o que conduz a melhor ajuste para CSCO e para o CCCO, enquanto que para a CO é o modelo de Freundlich. Adicionalmente, verificou-se que o CSCO é o material que revela uma maior capacidade de adsorção com o valor de 73,69 mg/g, enquanto que o CCCO e a CO revelam uma capacidade máxima de adsorção de 23,5 mg/g e 16,39 mg/g.

Através das análises de FTIR, SEM e EDS das amostras antes e após serem submetidas a adsorção, foi possível confirmar que para os três materiais que existe chumbo ligado na superfície do adsorvente.

Em suma, todos os materiais testados revelaram boas capacidades de remoção de Pb^{2+} de soluções aquosas, quando o pH é controlado num valor próximo de 5,0-5,5, sendo que o composto sem casca de ovo apresentou a maior capacidade de entre os três materiais utilizados.

Abstract

The main objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of three different low cost adsorbents to remove Lead from aqueous solutions.

The three materials used were eggshell (CO), obtained from a food processing industry, and two humified composts obtained from the composting of potato peel, rice husk and grass clipping (CSCO), one of which also contained 30 % of eggshell (CCCO).

Simulations were made using the *Visual MINTEQ* platform to determine the range of pH used in the various studies performed, assuring that the Pb removal would only occur by adsorption, preventing the occurrence of precipitation. As a result, the adsorption kinetics and equilibrium studies were performed at a temperature of 25 °C, with a L/S ratio of 100 mL/g and a pH value between 5 and 5,5.

From the adsorption kinetic studies to the three adsorbents, it was found that the process involved a quick kinetic, given that the process is stable after only 30 minutes. Two models were used to describe the data and it was found that the best fit was through a pseudo-second order model.

The Langmuir and Freundlich models were applied to the adsorption equilibrium data, with the Langmuir model having the best fit to CSCO and CCCO, while CO was better represented by the Freundlich model. Additionally, it was found that CSCO was the material with the best adsorption capacity of 73,69 mg/g, while CCCO and CO had a maximum adsorption capacity of 23,5 mg/g, respectively.

The samples were further analyzed using FTIR, SEM and EDS before and after the adsorption process. It was possible to confirm that there was lead on the surface of each adsorbent.

In short, all materials tested revealed a good lead removal capacity from aqueous solutions when the pH is controlled in the 5,0 - 5,5 range.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Âmbito e motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Organização do trabalho	2
2. Enquadramento teórico	3
2.1. Processos de sorção /biossorção	3
2.2. Fatores que influenciam a adsorção.....	5
2.2.1. pH da solução inicial	5
2.2.2. Concentração inicial do metal na solução aquosa	6
2.2.3. Razão líquido/sólido	7
2.2.4. Temperatura.....	7
2.2.5. Composição físico-química da solução e do sorvente.....	8
2.2.6. Força iónica	8
2.3. Isotérmicas de adsorção	9
2.3.1. Isotérmica de Langmuir.....	11
2.3.2. Isotérmica de Freundlich	11
2.4. Cinética de adsorção	12
2.4.1. Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem.....	12
2.4.2. Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem	13
2.5. Processo de compostagem	14
3. Estado da arte	15
4. Materiais e metodologias experimentais	21
4.1. Caracterização dos adsorventes	21
4.2. Metodologias experimentais	21
4.2.1. Tamanho das partículas	21
4.2.2. Humidade	22

4.2.3.	Condutividade elétrica	22
4.2.4.	Sólidos dissolvidos Totais.....	22
4.2.5.	pH natural.....	23
4.2.6.	Capacidade de neutralização de ácidos.....	23
4.2.7.	Ponto de carga zero	24
4.2.8.	Análise FTIR.....	24
4.2.9.	Análise SEM/EDS.....	25
4.3.	Especiação química	25
4.4.	Estudos cinéticos de adsorção	25
4.5.	Estudos de equilíbrio e do efeito das principais variáveis da adsorção.....	26
4.6.	Estudo do efeito do pH na remoção de chumbo da solução.....	26
5.	Apresentação e discussão de resultados	27
5.1.	Caraterização dos adsorventes.....	27
5.1.1.	Capacidade de neutralização de ácidos	28
5.1.2.	Ponto de carga zero	29
5.2.	Seleção das condições de operação	35
5.3.	Estudo do efeito do pH inicial e da concentração inicial de chumbo.....	39
5.3.1.	Efeito do pH.....	39
5.4.	Estudo cinético	42
5.5.	Isotérmicas de equilíbrio	46
	Modelo de Langmuir	48
	Modelo de Freundlich	48
5.6.	Análise FTIR	49
5.7.	Análise SEM/EDS.....	50
6.	Conclusões e trabalho futuro	57
7.	Bibliografia	59
	Anexos	65
	Anexo A.....	67
	Anexo B	69
	Anexo C	71
	Anexo D.....	73

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Processo de adsorção e dessorção (adaptado de Worch, (2012)).	3
Figura 2.2 – Processo de Adsorção e de Adsorção (adaptado de Lewinsky, (2007)).	4
Figura 2.3 – Isotérmicas de adsorção usuais (adaptado de McCabe <i>et al.</i> , 1993)).	10
Figura 5.1 – Capacidade de neutralização de ácidos dos materiais adsorventes.	29
Figura 5.2 – Variação do pH em função do pH inicial da solução para o CSCO para (a)-L/S =10; (b) - L/S = 40; (c) - L/S=100; (d) - 3h; (e) - 5 h; (f) - 24 h.	31
Figura 5.3 – Variação do pH em função do pH inicial da solução para o CCCO para (a)-L/S =10; (b) - L/S = 40; (c) - L/S=100; (d) - 3h; (e) - 5 h; (f) - 24 h.	32
Figura 5.4 – Variação de pH em função do pH inicial da solução para o CO para a)-L/S =10; (b) - L/S = 40; (c) - L/S=100; (d) - 3h; (e) - 5 h; (f) - 24 h.	33
Figura 5.5 – Resultados de simulação com o <i>Visual Minteq</i> , relativos à concentração de Pb^{2+} em solução em função do pH para várias concentrações iniciais de Pb^{2+} numa solução $Pb(NO_3)_2$.	36
Figura 5.6 – Simulação realizada para uma concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L (a)-Especiação do ião de chumbo, (b)- índice de saturação (IS) de moléculas formadas a partir da solução de $Pb(NO_3)_2$.	37
Figura 5.7 – (a)-Concentração de Pb^{2+} em solução com diferentes concentrações iniciais de Pb^{2+} e de 81 mg/L de COT; (b) – Comparação da concentração de Pb^{2+} em solução para a concentração inicial de 500 mg/L de Pb^{2+} com 0 e 81 mg de COT/L.	38
Figura 5.8 – (a)- Concentração de Pb^{2+} em solução com diferentes concentrações iniciais de Pb^{2+} com influência de 45 mg/L de COT; (b) - Concentração de Pb^{2+} em solução para a concentração inicial de 500 mg/L de Pb^{2+} com 0 e 45 mg de COT/L.	38
Figura 5.9 – Percentagem de Pb^{2+} removido para 3, 5 e 24 horas em função do pH para (a)-CSCO, (b)-CCCO, (c)-CO para $T=25^{\circ}C$ e $L/S= 100$.	39
Figura 5.10 – Variação do pH final para 3, 5 e 24 h para (a) - CSCO, (b) - CCCO, (c) - CO para $T=25^{\circ}C$ e $L/S= 100$.	40
Figura 5.11 – (a)- Percentagem de Pb^{2+} removido em função da variação da concentração inicial para os três biosorventes; (b)- Quantidade de chumbo adsorvida em função da variação da concentração inicial para os três biosorventes.	42
Figura 5.12 – Resultados cinéticos de adsorção de Pb^{2+} para os três biosorventes (CSCO, CCCO, CO); $T=25^{\circ}C$, $LS= 100$, concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L, em controlo de pH entre 5 e 5,5.	43
Figura 5.13 – Cinética de adsorção de Pb^{2+} aproximada por diferentes modelos para (a) - CSCO, (b) - CCCO, (c) - CO; $T=25^{\circ}C$, $LS= 100$, concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L, e pH = 5-5,5 e tempo de ensaio = 180 min.	44
Figura 5.14 – Cinética de adsorção de Pb^{2+} aproximada pelo modelo intraparticular para (a) -CSCO, (b) - CCCO, (c) - CO; $T=25^{\circ}C$, $LS= 100$, concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L, e pH = 5-5,5 e tempo de ensaio = 180 min.	45
Figura 5.15 – Isotérmicas de adsorção do Pb^{2+} previstas pelos modelos de Langmuir e de Freundlich para (a) - CSCO, (b) - CCCO (c) - CO.	47

Figura 5.16 – Espectros FTIR antes e depois da adsorção para (a) - CSCO, (b) – CCCO e (c) – CO..... 49

Figura 5.17 – Caracterização SEM utilizando 10 kv (a) – para o CSCO antes da adsorção para uma ampliação de 12000 x; (b) – para o CSCO depois da adsorção com uma ampliação de 12500 x; (c) – para o CCCO antes da adsorção para uma ampliação de 23500 x; (d) - para o CCCO depois da adsorção com uma ampliação de 20500 x; (e) – para a CO antes da adsorção para uma ampliação de 4400 x; (f) – para a CO depois da adsorção com uma ampliação de 11500 x..... 51

Figura 5.18 – Análise EDS do CSCO (a) – antes da adsorção para o ponto 1; (b) – composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (c) - antes da adsorção para ponto 2; (d) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2; (e) - depois da adsorção para o ponto 1; (f) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (g) -depois da adsorção para o ponto 2; (h) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2.... 53

Figura 5.19 – Análise EDS do CCCO (a) – antes da adsorção para o ponto 1; (b) – composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (c) - antes da adsorção para ponto 2; (d) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2; (e) - depois da adsorção para o ponto 1; (f) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (g) -depois da adsorção para o ponto 2; (h) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2.... 54

Figura 5.20 – Análise EDS do CO (a) – antes da adsorção para o ponto 1; (b) – composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (c) - antes da adsorção para ponto 2; (d) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2; (e) - depois da adsorção para o ponto 1; (f) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (g) -depois da adsorção para o ponto 2; (h) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2.... 55

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Capacidades máximas de sorção de vários biosorventes para remover chumbo de soluções aquosas. 18	
Tabela 5.1 – Características dos biosorventes	27
Tabela 5.2 – Valores de pH_{zpc} para cada biosorvente para o ensaio de 24 h.	34
Tabela 5.3 – Referências da literatura a estudos de adsorção utilizando diferentes razões L/S	35
Tabela 5.4 – Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção de Pb^{2+}	44
Tabela 5.5 – Remoção de Pb^{2+} e percentagem de variação entre dois pontos sucessivos calculada para os estudos cinéticos.	46
Tabela 5.6 – Parâmetro dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de Pb^{2+} para os três biosorventes.	48
Tabela 5.7 – Comparação de valores de q_{max} para a adsorção de Pb^{2+} utilizando biosorventes.	48

1. Introdução

1.1. Âmbito e motivação

A contaminação de solos agrícolas e meios aquíferos com metais pesados tem sido uma preocupação crescente a nível mundial, uma vez que estes não são biodegradáveis e podem ser tóxicos para os seres vivos, consoante a sua concentração.

Entre os metais pesados mais preocupantes e comuns encontram-se o cádmio, crómio, cobre, chumbo, zinco e o arsénio. Estes elementos podem ser encontrados no meio natural, mas é a atividade antropogénica que mais contribui para a sua libertação. Designadamente a partir de vários resíduos industriais e da utilização de pesticidas e fertilizantes. Em particular, a contaminação com chumbo resulta maioritariamente da exploração mineira e das indústrias que fabricam baterias, pigmentos, soldaduras e aditivos de gasolina. Este metal, quando em contacto com o ser humano em concentrações significativas pode causar efeitos negativos na sua saúde provocando anemia, doenças ao nível do sistema renal e nervoso (Quina, 2005; Sparks, 2003).

Atualmente, já são conhecidos e utilizados vários processos para remover metais pesados de meios aquosos, tais como a adsorção, coagulação, flotação, permuta iónica, precipitação química e tecnologias por membranas. Contudo, alguns ainda apresentam desvantagens importantes e que levam a questionar a sua utilização. Outros, necessitam de tratamentos adicionais e são de elevado custo (Park *et al.*, 2007). De forma a tornar competitivos alguns tratamentos, podem ser utilizadas diversas estratégias. Por exemplo, uma forma de tornar o processo de adsorção mais competitivo, têm sido propostos materiais de baixo custo como adsorventes.

Por outro lado, dar uma utilidade aos resíduos tem também vindo a ser uma prioridade, uma vez que a sua produção tem, de um modo geral, aumentado ao longo do tempo. Em Portugal, apesar da tendência nas últimas décadas ser de aumento, pontualmente a quantidade pode diminuir. Por exemplo no ano de 2011 foram produzidos menos 6 % de resíduos sólidos urbanos (RSU) do que em 2010. No ano 2011, geraram-se cerca de 4,894 milhões de toneladas de RSU (APA, 2012; Magalhães *et al.*, 2011). Adicionalmente também outros resíduos industriais são produzidos em quantidades significativas, colocando alguns problemas ambientais. Um exemplo, que foi abordado em particular é a indústria de casca de ovo a qual produziu cerca de 3600 t de casca de ovo em 2011 (Magalhães *et al.*, 2011). Assim,

este trabalho surge no âmbito da problemática de utilizar adsorventes de baixo custo, para remover metais de soluções aquosas. Deste modo, pretende-se dar uma utilidade prática a um resíduo, antes do mesmo ser depositado em aterro.

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção de biosorventes para remover chumbo de meios aquosos, tendo sido considerados três tipos de materiais. Em particular, foi testada a casca de ovo moída, fornecida por uma indústria do sector agroalimentar; um composto maturado obtido por compostagem a partir de casca de e batata, casca de arroz e aparas de relva; um composto maturado igual ao anterior, mas com uma determinada percentagem de casca de ovo.

Quando os adsorventes são colocados em contacto com a solução aquosa contaminada com chumbo, podem ocorrer vários processos em simultâneo que concorrem para a remoção do metal. Como no presente trabalho se pretendeu apenas quantificar o fenómeno de adsorção, foi necessário controlar laboratorialmente algumas variáveis (por exemplo o pH). A temperatura foi mantida constante em todos os ensaios e foi estudada a influência do pH inicial da solução, da concentração inicial de chumbo e a razão líquido/sólido.

1.3. Organização do trabalho

O presente trabalho foi organizado em 6 capítulos. No Capítulo 1 é indicado o âmbito e a motivação da realização deste trabalho, objetivos e organização do trabalho. No Capítulo 2 encontra-se um resumo sobre o processo de biossorção e os parâmetros que o influenciam, os modelos aplicados a estudos realizados no trabalho e uma breve descrição do processo de obtenção dos adsorventes utilizados. O Capítulo 3 refere-se ao estado da arte onde são referidos os adsorventes comerciais utilizados e referências de estudos de adsorção de chumbo utilizando biosorventes. No Capítulo 4 são descritas as metodologias experimentais para caracterizar os materiais utilizados, avaliar a capacidade de adsorção e a influência de alguns parâmetros no processo de adsorção.

Por fim, encontra-se no Capítulo 5 a apresentação e discussão dos resultados obtidos ao longo deste trabalho e no Capítulo 6 um resumo das principais conclusões e propostas para um trabalho futuro.

2. Enquadramento teórico

O tema deste trabalho está focado no processo da adsorção de Pb^{2+} utilizando como adsorventes materiais de baixo custo. Desta forma, com o intuito de uma melhor compreensão do presente trabalho, é necessário uma abordagem geral dos processo de sorção, das variáveis mais determinantes e dos modelos de equilíbrio e cinéticos que melhor descrevem o sistema em análise.

2.1. Processos de sorção /biossorção

Um processo em que um soluto (solvato) é removido de uma solução aquosa para uma fase sólida (sorvente) é denominado por sorção ou biossorção dependendo da natureza do sorvente. Quando o sólido utilizado é de origem biológica, o processo é designado por biossorção e o sorvente de biosorvente, quando não é de origem natural denomina-se por sorção ao processo e sorvente ao material que retém o soluto.

O processo de sorção pode envolver em simultâneo um conjunto de fenómenos como a permuta iónica, absorção e adsorção, sendo na prática difícil de especificar o mecanismo dominante. De forma oposta, dessorção trata-se do fenómeno onde o sorvido (soluto que está ligado ao sorvente) se separa da fase sólida e se desloca para a fase líquida.

Na Figura 2.1 é representado sob a forma de esquema o processo de adsorção e de dessorção.

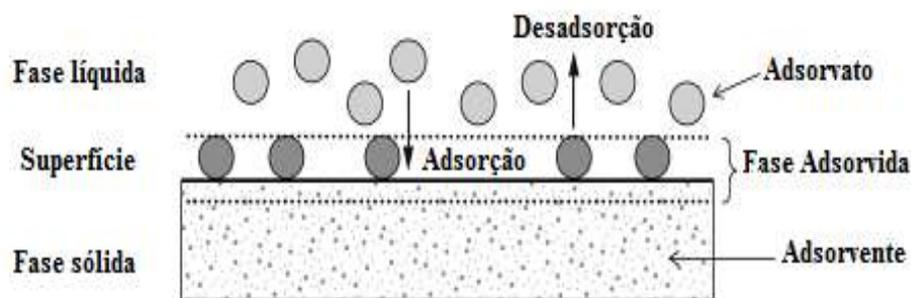


Figura 2.1- Processo de adsorção e dessorção (adaptado de Worch, (2012).

Permuta iónica

No processo de permuta iónica, o soluto fica fixo ao sólido pela troca estequiométrica de iões de igual carga entre a solução aquosa e a superfície do adsorvente. A permuta iónica pode ser observada, pela análise ao soluto da solução antes e depois do contacto com o adsorvente, verificando-se a diminuição do iões que se pretendiam remover e o aumento de outros iões com o mesmo sinal de carga na solução (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

Absorção

A absorção ocorre quando um soluto (absorvato) da solução aquosa se difunde para o interior da fase sólida (absorvente), enquanto o fenómeno de adsorção decorre apenas na superfície do adsorvente como pode ser verificado na Figura 2.2 (Bradl, 2004).

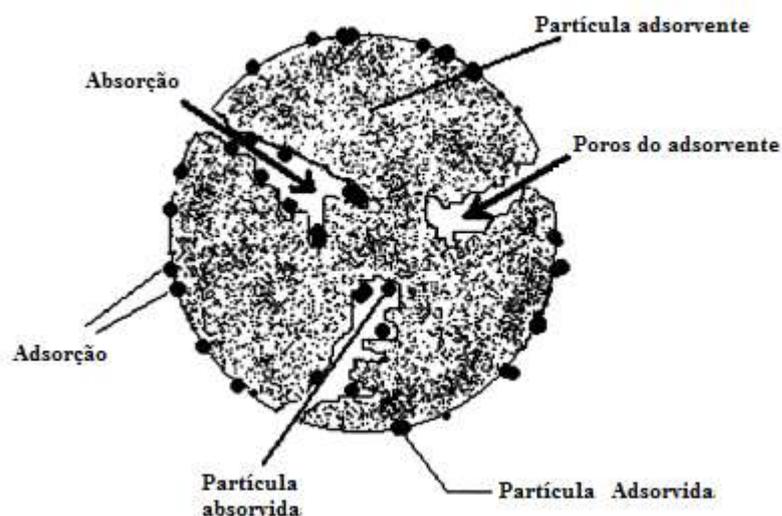


Figura 2.2 - Processo de Adsorção e de Absorção (adaptado de Lewinsky, (2007)).

Adsorção

A adsorção pode ser classificada de física ou química, dependendo da natureza das interações que existem entre o adsorvente e o adsorvato.

A adsorção física é caracterizada por ligações do tipo de *Van Der Waals*, não existindo transferência de eletrões, podendo ocorrer a formação de várias camadas sobrepostas de moléculas à superfície, ser rápida e reversível (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006; Ruthven, 1984).

Na adsorção química, existe transferência de eletrões, as ligações formadas entre o adsorvato e o adsorvente são covalentes ou iónicas, sendo mais fortes na adsorção química do que na física. As ligações normalmente são irreversíveis e o processo é mais lento do que na da adsorção física (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

Outro fenómeno conhecido por microprecipitação pode também ocorrer na superfície do adsorvente, e consiste na formação de precipitados de metal que se ligam à superfície do adsorvente. Como a ligação entre o precipitado e o adsorvente ocorre na superfície, este fenómeno pode ser englobado no mecanismo de adsorção. Apesar deste mecanismo ser favorável na remoção de metais de soluções contaminadas, quando se pretende avaliar e quantificar apenas o processo de adsorção, é importante assegurar que a precipitação não ocorra.

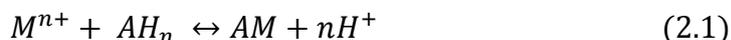
2.2. Fatores que influenciam a adsorção

A adsorção é um processo influenciado por diversas variáveis, referentes tanto ao adsorvente como ao adsorvato ou às condições em que o processo decorre, sendo as mais importantes a temperatura, o pH da solução, a razão líquido/sólido e o tempo de contacto. A variável de maior importância relativa ao adsorvente é a área de superfície específica, e por sua vez está também relacionada com a porosidade das partículas, uma vez que o fenómeno de adsorção decorre à superfície do adsorvente. Em relação à solução aquosa, a capacidade de adsorção pode depender da concentração inicial do soluto na solução que se pretende remover, da existência de outros iões na solução a competir para se ligarem ao adsorvente, da força iónica e do pH. A quantidade de adsorvente a utilizar para uma dado volume de solução, também designada de razão líquido/sólido (L/S), é um fator que deve, em geral, ser tido em consideração.

2.2.1. pH da solução inicial

O pH da solução inicial é considerado o parâmetro mais importante no processo de adsorção, porque afeta tanto a química da solução aquosa como do adsorvente. De facto, o pH que pode variar significativamente as propriedades de superfície do adsorvente, alterar o grau de ionização e a solubilidade do metal na solução (Hossain *et al.*, 2012; Schieffer, 1996).

Quando o pH da solução é ácido, existe uma elevada concentração de iões H^+ na solução, que competem com os iões metálicos pelos centros ativos da superfície do adsorvente, fenómeno representado pela Eq. (2.1) (Zhang, 2011).



onde M representa o metal, n a carga do catião e A ao centro ativo do adsorvente para a adsorção. Com base na Eq. (2.1) é fácil observar que um aumento de iões livres H^+ resulta numa menor sorção de metais. Cada sorvente é caracterizado por um valor de pH onde a carga é zero (*zero point charge* - pH_{pzc}), isto é, o pH da solução onde a soma de todas as cargas à superfície do adsorvente é zero. Conhecendo este parâmetro, é possível prever a gama de pH da solução onde a afinidade do sorvente para o metal é favorecida. Se o pH da solução é maior que o pH_{pzc} , a superfície do sorvente está carregada negativamente, o quer dizer que é capaz de interagir com iões de carga positiva; pelo contrário, se o pH da solução for menor do que o pH_{pzc} , o adsorvente terá maior capacidade para interagir com iões de carga negativa (Malamis e Katsou, 2013; Zhang, 2011).

As soluções com pH ácido, por um lado, favorecem a presença dos iões metálicos dissolvidos, mas por outro a estrutura do sorvente pode ficar danificada e a capacidade de sorção poderá ser reduzida. Adicionalmente, a informação sobre o pH que conduz a uma precipitação muito significativa do ião metálico é de extrema importância para que se estabeleça a gama de pH em que o metal está disponível para ser adsorvido (Malamis e Katsou, 2013; Schiever, 1996).

2.2.2. Concentração inicial do metal na solução aquosa

Um dos parâmetros que pode também influenciar a capacidade de adsorção é a concentração inicial de metal presente na solução. A sua influência na remoção de metal depende de outras propriedades tanto da solução como do adsorvente. No que diz respeito à solução, a presença de outros catiões podem competir com a espécie que se pretende ligar ao sorvente. Relativamente às características do sorvente, o número de grupos funcionais na sua superfície e a sua disponibilidade para que os iões metálicos se liguem a este, são mais dois fatores que influenciam a sorção (Malamis e Katsou, 2013).

Contudo, na generalidade, um aumento na concentração inicial do metal na solução leva a um aumento da quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente até ser atingido um patamar (Chojnacka, 2005; Hossain *et al.*, 2012).

Quando a solução contém baixa concentração de iões, a capacidade de adsorção não depende na concentração inicial (Malamis e Katsou, 2013).

2.2.3.Razão líquido/sólido

A influência da quantidade de sorvente utilizado no processo de sorção para remover um metal de uma solução, resulta do facto de que um aumento da quantidade de sólido proporciona um maior número de centros ativos para que o metal da solução se ligue. Assim, é conseguida uma maior remoção de metal da solução com a utilização de uma maior massa de sorvente, o que equivale a uma menor razão líquido sobre sólido (L/S).

Em geral, para uma dada concentração de metal, existe um ponto em que apesar de ser aumentada a quantidade de sólido (menor L/S) não é aumentada a quantidade de metal removido (Malamis e Katsou 2013; Hossain *et al.* 2012).

2.2.4.Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influencia o processo de adsorção. A temperatura mais apropriada depende do sistema em causa, adsorvente-adsorvato, designadamente se a adsorção que ocorre é química ou física. Normalmente, a adsorção química é mais favorecida com temperaturas mais elevadas do que a adsorção física.

Geralmente, o aumento da temperatura provoca um aumento na capacidade de remoção de metais da solução. Este facto deve-se principalmente ao aumento da energia cinética, o que facilita o acesso do soluto aos centros ativos do sorvente e à diminuição da espessura da camada limite na superfície do adsorvente que diminui a resistência à transferência de massa.

Por outro lado, existe uma temperatura máxima a partir da qual a estrutura do sorvente e a sua capacidade de sorção é menor (Malamis e Katsou, 2013).

De facto, vários estudos mostram que existe uma temperatura para a qual a capacidade de sorção é máxima e que com o contínuo aumento de temperatura esta decresce novamente (Aman *et al.*, 2008; Chojnacka, 2005).

Kılıç *et al.* (2008) estudou o efeito da temperatura de operação para o processo de remoção de Pb^{2+} com lamas ativadas e verificou que a capacidade de adsorção era máxima para a temperatura de 30 °C.

2.2.5.Composição físico-química da solução e do sorvente

A composição química da solução de onde se pretende remover o (os) os metais é importante porque a existência de mais iões ou moléculas na solução podem afetar o processo de adsorção de forma negativa. Em geral, a capacidade de adsorção é menor se:

- os restantes iões presentes na solução possuem uma maior seletividade para o adsorvente do que o ião que se pretende retirar da solução, porque irá haver competição entre os restantes iões e o metal para se ligarem ao sorvente;
- o ião que se pretende remover, formar complexos solúveis e estáveis na solução ou estiver adsorvido em sólidos suspensos da mesma (o que pode acontecer, por exemplo, quando se removem metais de águas residuais) (Malamis e Katsou, 2013).

As propriedades físico-químicas do adsorvente, também interferem no processo de adsorção, porque determinam os grupos funcionais, a área superficial e a porosidade do sorvente.

Por outro lado, um dado sorvente pode ser mais ou menos seletivo para um dado ião metálico, consoante o tipo de grupos funcionais presentes no adsorvente.

Da mesma forma, a porosidade e o tamanho do sorvente podem alterar a capacidade de adsorção. Assim, um sorvente mais poroso oferece, em geral, uma maior área de contacto e uma maior diversidade de poros para que o metal se ligue. Um sorvente de menor dimensão oferece uma maior área de superfície específica, que proporciona um acesso mais fácil e rápido do metal ao centro ativo, que leva a uma maior capacidade de remoção de metais (Hossain *et al.*, 2012).

2.2.6.Força iónica

A força iónica é uma medida da concentração de iões presentes numa solução, e traduz a quantidade de iões que competem com o ião que se pretende remover, com a atividade do metal, com o potencial de interface, com o pH da solução e nas propriedades da dupla camada eléctrica(Malamis e Katsou, 2013) .

Geralmente, a remoção de metais é diminuída pelo aumento da força iónica, devido à competição dos iões pelos centros ativos do sorvente. Esta influência depende do tipo de iões envolvidos, dado que por vezes alguns iões metálicos não são afetados significativamente (Hossain *et al.*, 2012).

2.3. Isotérmicas de adsorção

A informação sobre o equilíbrio no processo de adsorção permite avaliar a capacidade máxima de adsorção, melhorar as condições operatórias e também selecionar o adsorvente mais apropriado. Deste modo, tem muito interesse prático determinar o equilíbrio do sistema para cada caso (Lewinsky, 2007; Worch, 2012).

A nível experimental, para se realizar o estudo de equilíbrio de adsorção, é promovido o contacto entre o adsorvente com um fluido com uma dada composição, durante o tempo suficiente para que se atinjam condições de equilíbrio, a uma temperatura fixa e agitação continua (Suzuki, 1990).

O equilíbrio do processo de adsorção é representado por “isotérmicas de adsorção”, as quais são modelos matemáticos que descrevem a relação entre a concentração de soluto presente na solução e a concentração de soluto adsorvido por unidade de massa ou de volume de adsorvente, a uma dada temperatura. As relações de equilíbrio, tal como referido no capítulo anterior, variam consoante as características do soluto em solução, do adsorvente e das interações entre eles (Lewinsky, 2007; Worch, 2012).

Normalmente, as isotérmicas de adsorção são representadas graficamente através da quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (q_{eq} , em mg/g) em função da concentração de soluto na solução (C_e , em mg/L), em condições de equilíbrio. A quantidade de soluto adsorvido (q_e) é calculada a partir do balanço de massa ao soluto. A concentração de soluto no início (C_0) e no equilíbrio (C_e) têm de ser conhecidas, assim como o volume de solução que está em contacto com o adsorvente (V_L) e a massa de adsorvente utilizada (m_a), Eq. (2.2) (Worch, 2012).

$$q_e = \frac{V_L}{m_a} \cdot (C_0 - C_e) \quad (2.2)$$

As isotérmicas de adsorção podem apresentar várias formas dependendo do sistema adsorvente/adsorvato, e na Figura 2.3 são indicadas as que são mais comumente observadas na prática.

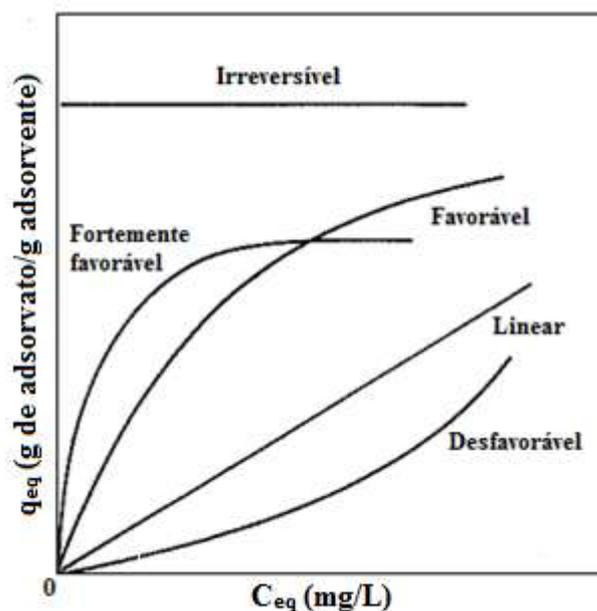


Figura 2.3- Isotérmicas de adsorção usuais (adaptado de McCabe *et al.*, 1993).

Nas isotérmicas do tipo linear, a quantidade de soluto adsorvida é proporcional à quantidade de soluto presente no fluido, e corresponde a sistemas onde o adsorvente possui uma superfície homogénea.

A isotérmica desfavorável, é típica de adsorventes com a superfície heterogénea e obtém-se baixas quantidades de soluto adsorvidas para elevadas concentrações de soluto na solução. Por outro lado, as isotérmicas do tipo favorável, que é conseguido elevado soluto adsorvido com concentrações baixas de soluto na solução. A isotérmica fortemente favorável representa um aumento maior de soluto adsorvido para concentrações baixas de soluto na solução. Por último a isotérmica irreversível representa uma elevada afinidade entre o adsorvente e o soluto, na qual a concentração do soluto adsorvida é independente da sua concentração em solução (McCabe *et al.*, 1993; Portal laboratórios Virtuais de processo químicos, 2007).

Os modelos mais usuais para descreverem o equilíbrio do processo de adsorção são a isotérmica de Langmuir e isotérmica de Freundlich, aprofundadas seguidamente.

2.3.1. Isotérmica de Langmuir

Este modelo é um dos mais utilizados para estudar processos de sorção por ser simples, de fácil interpretação, conter apenas dois parâmetros e descrever bastante bem os diversos sistemas reais.

O modelo assume alguns pressupostos tais como, cada centro ativo só pode acomodar uma molécula adsorvida, adsorção realiza-se em monocamada, a superfície é homogénea, de forma que a energia de adsorção é constante para todos os centros ativos (Do, 1998; Inglezakis e Pouloupoulos, 2006; Lewinsky, 2007).

A isotérmica de Langmuir pode ser representada pela Eq. (2.3), a qual pode ser representada na forma linear pela Eq. (2.4).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_{max} \cdot K_L)} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.4)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e define a concentração de equilíbrio de soluto na fase líquida (mg/L), q_m descreve a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e por fim K_L é a constante de equilíbrio relativa à afinidade do centros ativos pelo adsorvato (L/mg) (Lewinsky, 2007; Malamis e Katsou, 2013).

2.3.2. Isotérmica de Freundlich

Este modelo apresenta apenas dois parâmetros, à semelhança do modelo de Langmuir, o que o torna igualmente simples. O modelo de Freundlich admite que a superfície do adsorvente seja heterogénea, que a adsorção se efetue em várias camadas e que os centros ativos tenham energias de adsorção diferentes. O modelo pode ser representado pela Eq. (2.5) ou na forma linear pela Eq. (2.6).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (2.6)$$

onde q_e representa a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio (mg/L), K_F é a constante de Freundlich (mg/g), e dá informação sobre a capacidade de adsorção, n_F é também uma constante de Freundlich e varia com a intensidade da adsorção (Foo e Hameed, 2010; Lewinsky, 2007; Malamis e Katsou, 2013).

2.4. Cinética de adsorção

O estudo cinético fornece informação sobre o tipo de mecanismos de adsorção, desempenho do adsorvente e tempo de residência do sistema. Este conhecimento é bastante importante para o controlo das condições operatórias e aplicação prática do processo (Ho e McKay, 1999; Qiu *et al.*, 2009; Sen Gupta e Bhattacharyya, 2011).

Existem vários modelos cinéticos que descrevem a cinética do processo de adsorção, os mais utilizados e que irão ser aplicados neste trabalho são, o modelo de pseudo-primeira ordem e modelo de pseudo-segunda ordem (Kul e Koyuncu, 2010).

2.4.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Langergren (1898) é um dos modelos que pode descrever a velocidade de adsorção para sistemas líquido-sólido, Eq. (2.7) (Qiu *et al.*, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

onde, q_e e q_t definem a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g) no equilíbrio e ao fim do tempo t (min) e k_1 é a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Integrando a Eq. (2.7) para os limites: $t=0, q_t = 0$ e $t = t_t, q_t = q_t$ obtém-se a Eq. (2.8) de forma linear (Sen Gupta e Bhattacharyya, 2011).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

A forma não linear que traduz o modelo de pseudo-primeira ordem é expressa pela Eq. (2.9) (Malamis e Katsou, 2013).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

2.4.2. Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, resulta da lei cinética traduzida pela Eq. (2.10). Uma das vantagens do uso deste modelo, é o facto de ser pouco sensível a erros experimentais (Sen Gupta e Bhattacharyya, 2011).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

Separando variáveis e integrando para os mesmos limites de integração que o modelo pseudo-primeira ordem, é obtida a Eq. (2.11) linearizada (Sen Gupta e Bhattacharyya, 2011).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.11)$$

Por último, é apresentada a forma não linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, Eq. (2.12)(Malamis e Katsou, 2013).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (2.12)$$

Nas Eq. 2.10, 2.11 e 2.12 k_2 é a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($g/(mg \text{ min})$), q_e e q_t correspondem à capacidade de adsorção no equilíbrio e para o tempo t (mg/g).

2.5. Processo de compostagem

O processo de compostagem corresponde à decomposição de resíduos orgânicos através de microrganismos na presença de oxigénio até à sua estabilização, produzindo uma substância húmica (composto), dióxido de carbono, vapor de água e amónia (Trautmann e Krasny, 1997). O processo é influenciado por vários fatores, tais como a temperatura, humidade, pH, razão C/N e concentração de oxigénio nos espaços vazios, que devem ser controlados para que o crescimento microbiano seja favorecido e a degradação da matéria orgânica ocorra (Trautmann e Krasny, 1997).

O processo de compostagem apresenta inúmeras vantagens, tais como a valorização de resíduos que podem ser utilizados como corretivo de solos após fase de maturação, a energia requerida para este tratamento ser menor comparativamente a outros e a flexibilidade na escala de operação. Como principais desvantagens destaca-se o facto de se poder obter-se um produto final sem qualidade para aplicação em solos e pode haver libertação de odores quando o processo não é bem arejado (Russo, 2003).

3. Estado da arte

O presente trabalho realizado teve como objetivo avaliar a capacidade de sorção de vários biosorvente, na remoção de Pb^{2+} de soluções aquosas. Como tal é de interesse conhecer os adsorventes e biosorventes mais utilizados e estudados até à data, com objetivos análogos deste trabalho.

Os principais adsorventes comerciais são, o carvão ativado, sílica-gel, alumina e zeólito (Do, 1998; Suzuki, 1990).

Da indústria, o carvão ativado é o adsorvente mais conhecido, tendo já sido utilizado na Primeira Guerra Mundial como filtro de ar, para lhe retirar substâncias tóxicas (Yang, 2003). Este material é em geral o adsorvente mais versátil, devido à sua elevada área superficial e ao seu volume de microporos. Adicionalmente, pode ser utilizado para remover vários tipos de compostos de águas contaminadas, tais como compostos orgânicos ou inorgânicos, corantes, detergentes, pesticidas, iões metálicos, substâncias húmicas entre outras substâncias (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). A sua área superficial pode ser muito elevada, podendo variar entre 600 a 2000 m^2/g (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). Porém o processo de adsorção recorrendo ao carvão ativado como adsorvente, pode ser desvantajoso devido ao seu elevado custo e também porque é desativado com a utilização. O preço do carvão ativado aumentou porque a sua principal origem (carvão vegetal) tem vindo a escassear. Ainda assim, este adsorvente também pode ser produzido a partir de outras fontes que contêm carbono, tais como, a madeira e cascas de noz (Bhatnagar e Sillanpää, 2010; Fu e Wang, 2011).

Pelas razões acima referidas têm sido estudadas várias matérias-primas ricas em carbono, para obter carvão ativado de baixo custo. Um exemplo, são os resíduos de aviários que podem ser um bom precursor para formar carvão ativado (Guo *et al.*, 2010). Com este adsorvente foram conseguidas capacidades de adsorção de 195,8 mg/g para o Pb^{2+} , 25,71 mg/g para Cu^{2+} e 15,43 mg/g para Zn^{2+}), sendo estas mais elevadas do que as obtidas com carvão ativado formado a partir de casca de coco e por carvão betuminoso. Kongsuwan *et al.*, (2009) também avaliou o aproveitamento de cascas do *Eucalyptus camaldulensis* para preparar carvão ativado e verificou uma adsorção máxima de Pb^{2+} em cerca de 109,8 mg/g e 25,6 mg/g de Cu^{2+} .

A alumina ativada e sílica-gel são dois tipos de adsorventes também bastante comuns como adsorventes comerciais. Ambos são bons materiais para remover água de correntes

gasosas, dadas as suas propriedades hidrofílicas. A alumina possui uma área superficial entre os 200 a 400 m²/g enquanto a sílica-gel pode apresentar uma área superficial entre 300-850 m²/g (Do, 1998; Inglezakis e Pouloupoulos, 2006; Suzuki, 1990).

Para que seja conseguida a aplicação da sílica-gel na descontaminação de águas com poluentes, foram desenvolvidas novas variantes (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). (Moriguchi *et al.*, (2005) avaliou a capacidade de adsorção de géis de sílica modificados com ferro, cálcio e magnésio, para remover substâncias húmicas de água. Verificou que SiO₂-Fe era o que possuía maior capacidade de adsorção, conseguindo remover cerca de 80 - 97 % das substâncias húmicas da água. Estes autores referiram também que o adsorvente pode ser reutilizado como fertilizante para plantas, e como uma boa alternativa ao carvão ativado.

Acerca da capacidade de adsorção da alumina ativada para remover metais pesados também podem ser encontrados alguns estudos na literatura. Singh e Pant (2004) estudaram a capacidade de remoção de As (III) de soluções, onde verificou que a alumina eliminou cerca de 96,2% da concentração inicial do metal. Naiya *et al.*, (2009) avaliou a capacidade de adsorção de Cu²⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas, utilizando como adsorvente alumina. Esta também foi avaliada fazendo variar vários parâmetros (pH inicial, concentração inicial de metal), tendo-se verificado que o pH ótimo é de 5 e a capacidade de adsorção máxima de Pb²⁺ foi de 83,3 mg/g, enquanto para o Cu²⁺ foi 35,1 mg/g.

Os zeólitos, constituídos por alumínio e sílica, são a classe de adsorventes comerciais mais recente. Existe uma elevada variedade destes minerais, a maioria sintetizados mas também são encontrados na natureza. Estes são aplicados em diversas utilizações, desde a produção de detergentes, resinas de permuta iónica, catalisadores na indústria de petróleo e em processos de separação, sendo bastante seletivos (Bhatnagar e Sillanpää, 2010; Do, 1998; Suzuki, 1990). Motsi *et al.* (2009) avaliou a capacidade de um zeólito natural para remover ferro, cobre, zinco e manganês de efluentes ácidos de minérios. Os resultados foram positivos uma vez que a percentagem de remoção foi superior a 80 % para todos os metais, pelo que considerou que o zeólito é eficaz na remoção de metais de efluentes ácidos diluídos de minérios

Na Tabela 3.1 encontram-se alguns dos biosorventes estudados para remover Pb^{2+} de soluções aquosas, bem como referência a algumas das condições operatórias a que os estudos se realizaram. Os biosorventes referidos na Tabela 3.1 são uma pequena amostra da vastíssima variedade que existe na literatura.

Alguns dos biosorvente mais avaliados na sorção de metais de soluções aquosas são (Bhatnagar e Sillanpää, 2010) :

- Resíduos agrícolas, como por exemplo resíduos de cascas de arroz, trigo, milho, cevada, chá, café, amendoins e de diversas frutas e vegetais;
- Resíduos indústrias;
- Algas;
- Bactérias e fungos.

Dos biosorvente mencionados na Tabela 3.1, as partículas de casca de caranguejo foram as que apresentaram maior capacidade de sorção (870 mg/g). Neste trabalho Lee *et al.* (1998) verificou que a presença do principal componente da casca de caranguejo, carbonato de cálcio, ajudou na sorção de chumbo uma vez que foram formados carbonatos de cálcio na superfície do sorvente. Também constatou que a presença de outros metais na solução, como Zn, Cd, Cu, Cr, não interferem significativamente na remoção de chumbo.

As capacidades de adsorção referidas nos trabalhos de Vijayaraghavan e de Senthilkumar também são de salientar.

Vijayaraghavan verificou que o tamanho das partículas do sorvente influenciavam bastante a capacidade de sorção. Para partículas de casca de ovo com 100 μm , verificou uma capacidade de sorção quase quatro vezes maior do que para as partículas de 750 μm , sendo que os ensaios para os dois sorventes foram realizados para uma temperatura de 25 °C e o pH da solução com o valor de 5. Por fim, este autor concluiu que a presença de carbonato de cálcio favoreceu a sorção de chumbo, porque foram formados carbonatos de chumbo na superfície do sorvente (Vijayaraghavan e Joshi, 2013).

Tabela 3.1- Capacidades máximas de sorção de vários biosorventes para remover chumbo de soluções aquosas.

Biosorvente	pH	T	Capacidade de sorção q_{max} [mg/g]	Referência
Biomassa- <i>Streptoverticillium cinnamomeum</i>	4	N.D	57,7	Puranik e Paknikar (1997)
Partículas de casca de carangueijo	3	N.D	870	Lee <i>et al.</i> (1998)
Resíduos de moagem de cereais	5	25	49,97	Saeed <i>et al.</i> (2005)
<i>Pseudomonas putida</i> (bactéria)	5,5	25	270,4	Gülşad e Tanyol (2006)
<i>Laminaria japónica</i> (alga)	5,2	N.D	250,7	Luo (2006)
Alga- <i>Turbinaria Conoides</i>	4,5	30	439,4	Senthilkumar <i>et al.</i> (2007)
Lenhina	5,5	20	89,5	Guo <i>et al.</i> (2008)
Resíduos de <i>Phaseolus vulgaris</i> L. (feijão)	5	20	42,8	Özcan <i>et al.</i> (2009)
<i>Cephalosporium aphidicola</i> (fungo)	5	30	36,9	Özcan <i>et al.</i> (2009)
Resíduos de Areca (palmeira original da Ásia)	6,6	50	3,37	Li <i>et al.</i> (2010)
Hidroxiapatite extraída de resíduos de casca de ovo	6	N.D	94,3	Liao <i>et al.</i> (2010)
<i>Myriophyllum spicatum</i> (alga)	5	25	55,1	Yan <i>et al.</i> (2010)
Cascas de ovo	5,5	25	4,74	Ahmad <i>et al.</i> (2012)
Resíduos de corais			1,14	
Partículas de casca de ovo	5	25	154	Vijayaraghavan e Joshi (2013)
Pó de casca de ovo			577	

Nota: N.D.- valor não definido na literatura.

Na análise realizada por Senthilkumar, onde avaliou vários tipos de algas quanto à sua capacidade para adsorver chumbo verificou uma maior quantidade de chumbo removida com o uso da *Turbinaria Conoide* para a temperatura de 30 °C, um pH de 4,5 (Senthilkumar *et al.*, 2007). Outros estudos foram realizados usando algas como sorventes, apesar de terem sido obtidas percentagens de remoção de chumbo menores (Luo *et al.*, 2006; Yan *et al.*, 2010).

Por outro lado, Ahmad *et al.* (2012) obteve capacidades de adsorção mais baixas para resíduos de corais e de cascas de ovo do que Vijayaraghavan e Joshi (2013) .O sorvente tinha as dimensões de cerca de 1 mm e as condições de operação eram próximas das do estudo de Vijayaraghavan e Joshi (2013) (T=25 °C e pH=5,5). Concluiu que os resíduos de casca de ovo possuem maior capacidade que os de corais para remover iões metálicos de soluções.

Guo *et al.* (2008) estudou um material que existe em grande abundância na natureza, a lenhina, onde avaliou a sua capacidade de adsorção para remover vários metais de soluções aquosas (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) e constatou que a lenhina possui maior afinidade para o chumbo do que para os outros metais. No seu trabalho também testou o efeito de vários parâmetros entre eles, o pH da solução, onde verificou a maior capacidade de sorção (89,5 mg/g) para um valor de pH de 5 (Guo *et al.*, 2008).

Pela síntese das referências indicadas na Tabela 3.1, verifica-se que as gamas de operação de temperatura e de pH não variam muito. Relativamente à temperatura a maioria das capacidades máximas de sorção situam-se entre 25 a 30 °C, enquanto que o intervalo de pH utilizado é entre 3 e 6, mas a maioria aponta para o valor de 5. Estes resultados foram fundamentais na escolha das condições de operação para a realização dos testes efetuados para este trabalho.

4. Materiais e metodologias experimentais

Neste capítulo são especificadas todas as metodologias utilizadas no trabalho para a caracterização dos biosorventes, especificação química, avaliação de parâmetros que influenciam a adsorção, estudo da cinética e do equilíbrio do processo de adsorção.

4.1. Caracterização dos adsorventes

Os materiais utilizados como adsorvente, composto com casca de ovo (CCCO) e composto sem casca de ovo (CSCO) foram obtidos através de processos de compostagem, no âmbito de trabalhos anteriores do Grupo de Investigação GERST, onde este trabalho também está inserido.

O composto com casca de ovo foi obtido em laboratório, utilizando um reator de auto-aquecimento com 105 L, com arejamento forçado, e foi testado após 144 dias de maturação. A mistura inicial do processo de compostagem, consistiu em cascas de batata, aparas de relva, casca de arroz e casca de ovo nas proporções 35,4 %, 22,7 %, 11,9 % e 30 % respectivamente. O CSCO foi obtido nas mesmas condições de operação, mas não continha na mistura inicial casca de ovo, sendo que as proporções dos restantes materiais usados foram mantidas.

Adicionalmente, foi também testada casca de ovo (CO) tal qual foi fornecida por uma indústria, tendo sido apenas seca a 25 - 30 °C durante 48 horas.

4.2. Metodologias experimentais

4.2.1. Tamanho das partículas

De modo a obter a dimensão desejada para os três biosorventes (CCCO, CSCO, CO), os mesmos foram moídos num moinho *Gravimeta Retch Mühle*. De seguida, os materiais foram crivados de modo a separar a fração acima de 25 µm.

Uma vez que os materiais eram heterogéneos e em quantidades consideráveis, recorreu-se a um procedimento de amostragem de forma a obter amostras representativas mas em porções adequadas para os testes subsequentes. O procedimento consistiu em juntar cada material da amostra na forma de um cone. De seguida o vértice do cone foi achatado e dividiu-se em quatro partes com a ajuda de uma placa rija. Juntaram-se as frações opostas do

cone duas a duas. Repetiu-se este procedimento até se obter as amostras com aproximadamente 250 g.

4.2.2. Humidade

Para determinar a humidade de cada um dos adsorventes, cada um dos copos onde o material é colocado foi lavado, seco numa estufa a 105 °C, e foi pesado (m_c) após arrefecimento. Seguidamente foram pesados para cada um dos copos, com cerca de 2 g de amostra na balança *Mettler Toledo* com uma precisão de 0,02 g (usada para todas as pesagens efetuadas no trabalho). As amostras foram colocadas novamente na estufa a 105 °C, durante 24 h (m_{c+a}). Após este tempo foram arrefecidas num exsiccador, até à temperatura ambiente, e foram pesados novamente ($m_{c+a\ 105\ ^\circ C}$). Recorrendo à equação (4.1) calculou-se a humidade das amostras.

$$H (\%) = \frac{m_{c+a} - m_{c+a\ 105\ ^\circ C}}{m_{c+a} - m_c} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.3. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (*EC-Electrical Conductivity*) dos materiais foi medida numa solução obtida pelo contacto com água destilada, durante 24 h, no agitador orbital *Heidolph REAX 20*, o qual foi utilizado para todos os ensaios que necessitavam de agitação.

Pesou-se cerca de 0,45 g (base seca) de amostra, para um frasco de centrífuga e juntou-se um volume de 45 mL de água destilada. Após a agitação das amostras, a suspensão foi filtrada através de uma bomba de vácuo, com um filtro de fibra de vidro. De seguida colocou-se o filtrado num copo e mediu-se a condutividade elétrica através do eletrodo *Multi-parameter Consort (C863)*, após ter sido calibrado.

4.2.4. Sólidos dissolvidos Totais

Para determinar a quantidade de sólidos dissolvidos totais (*TDS-Total Dissolved Solids*) foram utilizados os extractos obtidos, tal como se descreveu na secção 4.2.3. Em cada ensaio foram utilizados 35 mL do filtrado, o qual foi seco numa estufa a 105 °C, durante 24 h, até todo o líquido evaporar. Após esse tempo os copos foram arrefecidos até à temperatura

ambiente num exsiccador e pesados novamente. Finalmente, os sólidos dissolvidos totais são calculados pela Eq. (4.2).

$$TDS \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{(m_{c+a} - m_c)}{V_a \times \frac{S}{L}} \quad (4.2)$$

onde m_c (g) representa a massa do copo após ter sido lavado e seco a 105 °C, m_{c+a} (g) refere-se à massa do copo com a amostra após todo o líquido ter sido evaporado, V_a (mL) é o volume de amostra colocado no copo, S e L é a quantidade de amostra (g) e volume (mL) de água destilada colocado no tubo de centrífuga, respetivamente.

4.2.5. pH natural

O pH natural de cada um dos materiais foi medido no mesmo extracto e após o mesmo procedimento descrito na secção 4.2.3, através do medidor *Multi-parameter Consort (C863)*.

4.2.6. Capacidade de neutralização de ácidos

A determinação da capacidade de neutralização de ácidos (*ANC-Acid capacity Neutralization*) foi baseada no procedimento descrito na norma prEN 14429.

Para cada material estudado foram efetuados um mínimo de 11 ensaios, sendo que em cada um foram utilizadas 3 g de adsorvente. O volume de solução colocado em contacto com o adsorvente foi também mantido constante (30 mL), contudo a sua composição variou para cada um dos ensaios realizados, fazendo variar a quantidade de água e de ácido de forma a obter diferentes valores de pH. O pH da solução foi medido após 24 h de agitação.

Assim, conhecendo a concentração do ácido utilizado, o volume de ácido colocado em cada ensaio e o pH final, calculou-se a capacidade de neutralização de ácidos de cada material pela Eq. (4.3).

$$ANC_{pHx}(eq/g) = \frac{C_{HNO_3}(mol/L) \times V_{HNO_3}(L)}{M(g)} \quad (4.3)$$

onde, C_{HNO_3} é a concentração do ácido utilizado (mol/L), V_{HNO_3} o volume de ácido (mL) e M a massa de sólido usado (3 g).

4.2.7. Ponto de carga zero

A determinação do ponto onde a carga do adsorvente é zero (pH_{pzc} - Point Zero Charge) foi realizada com base na metodologia descrita por Fiol e Villaescusa, (2008). Foi utilizada a técnica de imersão (*Immersion technique*), onde foram testadas várias razões L/S (10, 40 e 100).

A Tabela B do Anexo A resume as quantidades de adsorvente e de solução utilizadas para cada razão L/S e cada adsorvente.

O método consistiu em preparar uma solução de nitrato de potássio (KNO_3) mais concentrada, a partir do qual se prepararam várias soluções com 0,03 M de KNO_3 e com diferentes pH utilizando HNO_3 ou $NaOH$. O pH de cada solução foi medido antes e depois da solução ter sido colocada em agitação com o adsorvente, ao fim de 3, 5 e 24 h.

O pH onde a carga da superfície do adsorvente é zero é determinado pelo módulo da diferença entre o pH final e o inicial, este terá que ser o mais próximo de zero, Eq. (4.4).

$$|\Delta pH| = |pH_{final} - pH_{inicial}| \quad (4.4)$$

4.2.8. Análise FTIR

A análise dos adsorventes foi realizada no equipamento FT/IR 4200, *Jasco* utilizando a técnica de ATR (Reflexão Total Atenuada). Esta técnica consiste em dirigir um feixe de radiação infravermelha para o cristal de ATR. Nas regiões do espectro do infravermelho onde a amostra absorve a energia, a onda é atenuada. A energia atenuada da onda é devolvida e é detetada ao sair do cristal formando um espectro de infravermelhos.

Esta análise foi realizada para os três materiais (CSCO, CCCO, CO) antes e depois do processo de adsorção. As amostras foram moídas até aos 200 μm e secas numa estufa a 50 °C durante uma noite. Colocou-se uma camada fina de adsorventes sobre o cristal e mediram-se as absorvâncias numa gama do espectro entre 4000 e 500 cm^{-1} , realizando 64 varrimentos para cada ensaio.

4.2.9. Análise SEM/EDS

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM- *Scanning Electron Microscopy*) foi utilizado para visualizar a superfície das partículas de biosorventes antes e após o processo de sorção.

O equipamento utilizado foi o *Phenom ProX Desktop*. Este equipamento estava equipado com um detetor EDS (Energy Dispersive X-Ray) que permite análise elementar da amostra pela deteção do raio-X emitidos pela amostra quando incide um feixe de eletrões. A voltagem empregue variou entre 5 a 10 kV (Phenom-World, 2013; Ramachandran e Beaudoin, 1999).

4.3. Especificação química

Utilizou-se o *software Visual MINTEQ* (versão 3.0) para simular a especificação do chumbo numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Assim obteve-se o conhecimento sobre o comportamento do ião de Pb^{2+} em solução consoante o valor de pH para diversas situações:

- A solução continha apenas Pb^{2+} e a concentração inicial deste foi variada: 300, 500, 750, 1000, 1500 mg/L;
- Na presença de ácidos fúlvicos, de forma a simular a matéria orgânica presente em alguns dos biosorventes (45 e 81 mg/L de COT) também para as várias concentrações iniciais de Pb^{2+} referidas anteriormente;

4.4. Estudos cinéticos de adsorção

Para estudar a cinética da adsorção variou-se o tempo de contacto entre o adsorvente e a solução de chumbo ao longo de 180 min, mantendo-se constante a temperatura (25 °C), $L/S = 100$ e o pH entre 5-5,5.

O estudo cinético realizou-se utilizando 1 L de solução com concentração de 500 mg/L, preparada a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich). Para tal, pesou-se 10 g de adsorvente num gobelé com a solução de nitrato de chumbo ($L/S = 100$). Iniciou-se de imediato o ensaio colocando o sistema em agitação através de uma placa de agitação. Foram retiradas amostras da solução (10 mL) para os tempos: 15, 30, 60, 120 e 180 min. Estas amostras foram

centrifugadas e filtradas e a concentração de chumbo do extrato foi determinada através de espectroscopia de absorção atômica, *Perkin Elmer- 3300*.

Os resultados foram ajustados a modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. 2.9) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2.12).

4.5. Estudos de equilíbrio e do efeito das principais variáveis da adsorção

A análise do equilíbrio da adsorção de chumbo envolveu diferentes concentrações iniciais do metal em estudo.

Os testes foram realizados a 25 °C, com $L/S = 100$ e manteve-se o pH na gama de 5-5.5.

Pesou-se cerca de 0,45 g (base seca) de cada um dos materiais (CSCO, CCCO, CO) em tubos de centrífuga, aos quais se juntou 45 mL de solução de $Pb(NO_3)_2$, colocando-os no agitador orbital durante 3 h.

Para evitar o aumento do pH da suspensão, o pH das soluções iniciais foi ajustado com HNO_3 entre 3,35 e 4,1 consoante o adsorvente utilizado. Mediu-se o pH após 2 h de ensaio, o qual era corrigido quando necessário com HNO_3 de modo a não ultrapassar o valor de 5,5.

4.6. Estudo do efeito do pH na remoção de chumbo da solução

Este ensaio permitiu avaliar a percentagem de metal removido consoante o pH inicial da solução, observar as variações de pH conforme o adsorvente e o tempo de contacto utilizado.

As condições de operação para a realização deste teste foram iguais às descritas nas secções 4.4 e 4.5 ($T=25$ °C e $L/S = 100$), mas o pH, foi agora variado, uma vez que se pretende estudar o efeito deste parâmetro. Deste modo, prepararam-se 5 soluções com pH diferente, entre 2,15 e 5,4 .

Foi medido cerca de 45 mL de cada solução para um tubo de centrífuga com cerca de 0,45 g de adsorvente (base seca) e colocados no agitador orbital durante 3, 5 e 24 h para verificar diferenças entre os tempos.

5. Apresentação e discussão de resultados

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção de Pb de três biosorventes, os quais foram caracterizados relativamente às propriedades consideradas mais importantes neste âmbito.

Assim, neste capítulo é apresentada a discussão sobre a relação das condições de operação, a capacidade de adsorção dos biosorventes na remoção de chumbo de uma solução aquosa e a influência de alguns fatores (pH e concentração inicial de chumbo) no desempenho no processo de adsorção. São também apresentadas várias propriedades de cada material, algumas determinadas neste estudo outras fornecidas pelo grupo de trabalho em que este estudo está inserido.

5.1. Caracterização dos adsorventes

O conjunto de propriedades consideradas mais importantes no âmbito dos processos de adsorção é indicado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Características dos biosorventes

Propriedades	CSCO	CCCO	CO
Humidade (%)	10,9 ± 0,1	5,38 ± 0,1	1,03
pH	9,1 ± 0,0	9,53 ± 0,11	9,87 ± 0,01
CE [μS/cm]	575 ± 1,0	272,3 ± 0,58	82,17 ± 0,06
TDS (mg/g) (base seca)	72,86 ± 2,02	31,43 ± 0,00	14,29 ± 4,04
CaCO ₃ equivalente (g CaCO ₃ g ⁻¹ dm) ^{**}	5.0±0.1	61.4±1.7	89.4±0.2
Matéria orgânica (g VS g ⁻¹ dm) ^{**}	0.794±0.005	0.285±0.003	0.063±0.001
Razão TOC/TN ^{**}	11.9	21	2.1±0.2
Taxa respirométrica mg C-CO ₂ g ⁻¹ C d ⁻¹ ^{**}	5.31±1.13	3.55±0.17	*

*Não foi determinada; ^{**}(Soares *et al.*, 2013)

Acerca da humidade, os dados mostram que o material com o maior valor é o composto sem casca de ovo e o com menor (1,03 %) é a casca de ovo.

Relativamente ao pH, não se observam variações significativas entre os três adsorventes, apresentando valores entre 9 e 10.

O valor mais elevado de sólidos dissolvidos totais (TDS) observou-se para o CSCO, o qual está em concordância com a condutividade elétrica medida, que também toma o valor mais elevado para o mesmo composto.

A quantidade de CaCO_3 equivalente para a CO e CCCO é maior do que para o CSCO, o qual tem uma quantidade limitada deste mineral. Pelo contrário, o CSCO apresenta uma quantidade considerável de matéria orgânica, expressa na forma de sólidos voláteis.

A razão TOC/TN é definida pela quantidade de carbono orgânico total sobre a quantidade de azoto presente para cada material, sendo de destacar que esta razão é muito baixa para a CO. Por último, acerca da taxa respirométrica, esta não foi determinada para a casca de ovo, sendo que o maior se observou para o CSCO, pelo que é o material com menor nível de estabilidade.

5.1.1. Capacidade de neutralização de ácidos

A capacidade de neutralização de ácidos (ANC), ou alcalinidade, fornece informação sobre a resistência de um material a mudanças de pH.

A determinação deste parâmetro é útil para processos onde se pretende manter o ião metálico adsorvido, porque um material que apresente maior ANC, quando em contacto com líquidos pode resistir melhor à dissolução do metal para a fase aquosa (Kleiv e Sandvik, 2000; Quina, 2005).

A Figura 5.1 mostra o ANC para três biosorventes, sendo evidente que o CSCO é material mais sensível à adição de ácido, o que quer dizer que uma pequena adição de ácido provoca uma significativa diminuição do pH. Pelo contrário, a casca de ovo apresenta a maior ANC de entre os três adsorventes. Tomando como referência pH 4, são necessários 18 meq/g de ácido no caso da CO, enquanto para o CCCO são requeridos 12 meq/g, e para o CSCO apenas 0,5 meq/g, estes dados são apresentados na Tabela A.1 e A.2 do Anexo A.

Como não foi encontrado na literatura estudos de ANC para biosorventes, são referenciados valores para cinzas volantes de incineração de resíduos sólidos urbanos de modo a obter apenas um termo de comparação. Estes resíduos possuem um valor médio de $ANC_{pH\ 4}$ de 8,3 meq/g (Quina, 2005). Assim, conclui-se que os adsorventes utilizados que contêm casca de ovo (CaCO_3) possuem uma elevada ANC.

Na literatura encontram-se ensaios que determinam a quantidade de grupos funcionais por uma titulação potenciométrica, através da adição de uma base (Calero *et al.*, 2013; Yun *et al.*, 2001). Ao representar a concentração de base adicionada em função do pH é possível

identificar zonas de inflexão que correspondem a vários grupos funcionais. Extrapolando os resultados para a análise realizada (Figura 5.1), verifica-se que os adsorventes que são constituídos por casca de ovo apresentam um ponto de inflexão claramente visível, quando comparados com CSCO. A ausência do ponto de inflexão no CSCO prende-se com a inexistência dos grupos carbonato, como vai ser evidenciado pelo espectro obtido na análise FTIR.

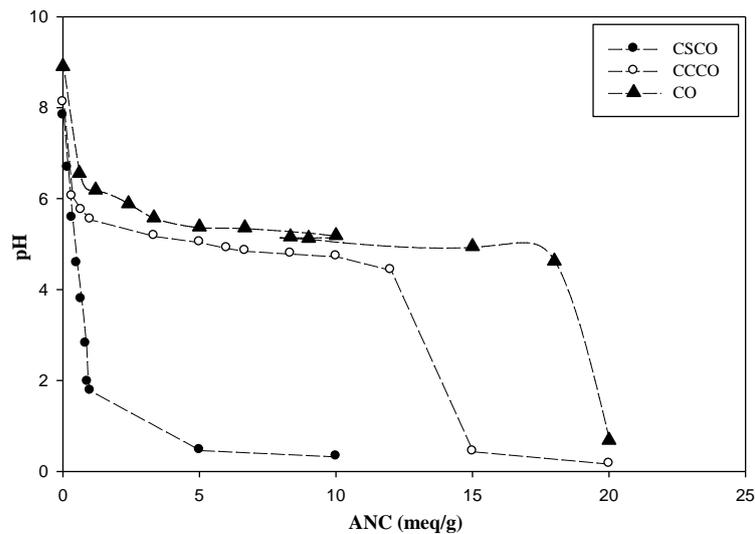


Figura 5.1 – Capacidade de neutralização de ácidos dos materiais adsorventes.

5.1.2. Ponto de carga zero

A determinação do pH do ponto onde a carga é zero (pH_{zpc}) para um adsorvente, permite conhecer melhor as interações dos grupos funcionais da sua superfície com o ião que se pretende remover por adsorção.

Existem várias técnicas para determinar o pH_{zpc} , sendo que neste trabalho foi utilizada a técnica de imersão (*Immersion Technique*) (Fiol e Villaescusa, 2009), onde se utilizaram soluções de KNO_3 numa gama de pH entre 2 e 11, a 25 °C. Adicionalmente, foram variados os parâmetros L/S (10, 40 e 100) e tempo de contacto (3, 5 e 24 h), pelo que foram feitos dois tipos de representações para cada biosorvente, em função de L/S (Figura 5.2, Figura 5.3, Figura 5.4 - (a), (b) e (c)) e do tempo de contacto (Figura 5.2, 5.3 e 5.4 - (d), (e) e (f)). Encontra-se na Tabela B.1 do Anexo B as massas de adsorventes e as quantidades de solução utilizadas neste ensaio.

Globalmente, o pH_{zpc} é identificado quando se observa a diferença mínima entre o pH final e o inicial, ou seja, quando a função $|\Delta\text{pH}|$ é aproximadamente igual a 0.

Analisando os resultados relativos ao CSCO, observa-se que os mínimos da função $|\Delta pH|$ se situa na gama de pH de 6,54 e 8,38, considerando todas as variações de tempos e das razões L/S . No entanto, importa referir que para um tempo de contacto fixo, a variação de L/S não influencia significativamente o pH_{zpc} (Figura 5.2 (d) – (f)); pelo contrário se for comparado entre 3, 5 e 24 h para cada razão L/S (Figura 5.2 – (a) - (c)) observa-se uma maior diferença de valores. Para uma razão L/S de 100 e tempo de 24 h o pH_{zpc} do CSCO é de 6,54 .

Relativamente ao CCCO verifica-se que o tempo de 3 e 5 h não é suficiente para que se atinga o valor nulo de ΔpH para as razões L/S de 10 e 40, quando comparado com o pH_{zpc} para as 24 h (Figura 5.3 – (a) – (c)) .Para a razão L/S de 100 não se observa diferença considerável do pH entre os diferentes tempos de medição, tomando pH_{zpc} o valor de 8,6.

Analisando o pH_{zpc} da CO através da Figura 5.4, verifica-se que a diferença desse valor entre o tempo de 3, 5 e 24 h diminui com um aumento da razão L/S . Observando o comportamento do adsorvente apenas para o registo do pH ao fim das 24 h e comparando as razões L/S , verifica-se um aumento no valor do pH_{zpc} de 7,47, para 9,26, chegando ao valor de 10,35 com o aumento da razão líquido/sólido utilizada.

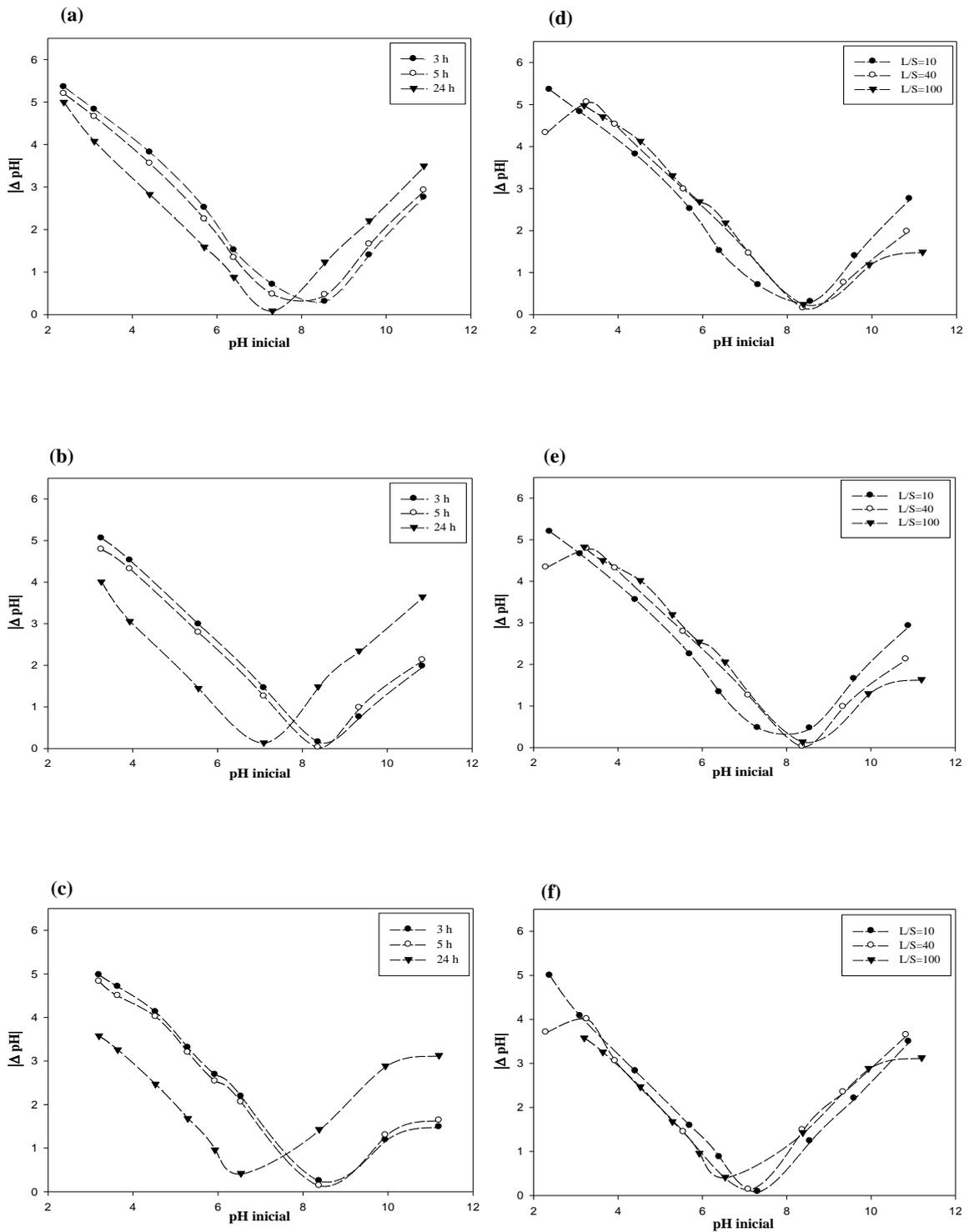


Figura 5.2 - Variação do pH em função do pH inicial da solução para o CSCO para (a)- $L/S = 10$; (b) - $L/S = 40$; (c) - $L/S = 100$; (d) - 3h; (e) - 5 h; (f) - 24 h.

5. Apresentação e discussão de resultados

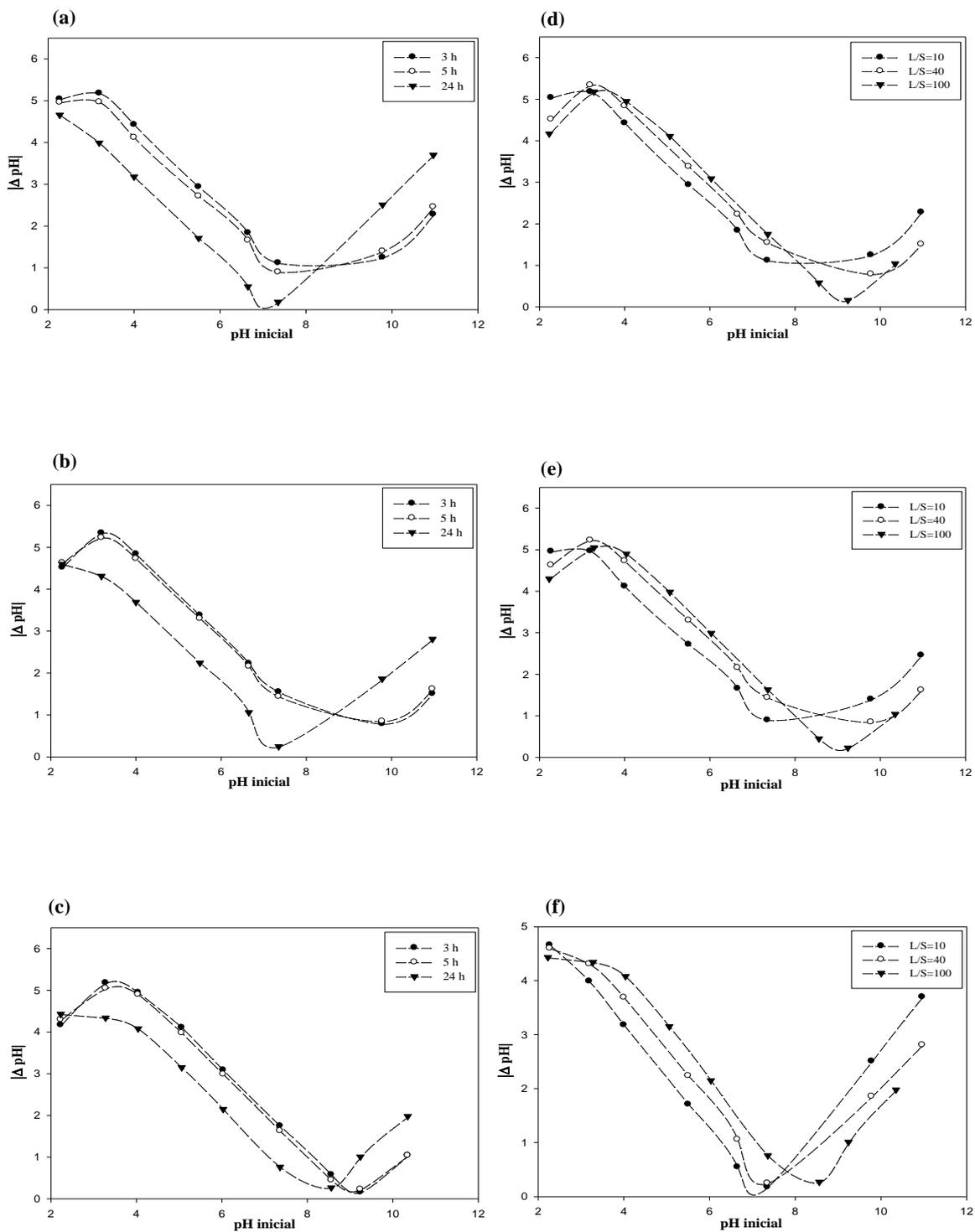


Figura 5.3 - Variação do pH em função do pH inicial da solução para o CCCO para (a)- $L/S = 10$; (b) - $L/S = 40$; (c) - $L/S = 100$; (d) - 3h; (e) - 5 h; (f) - 24 h.

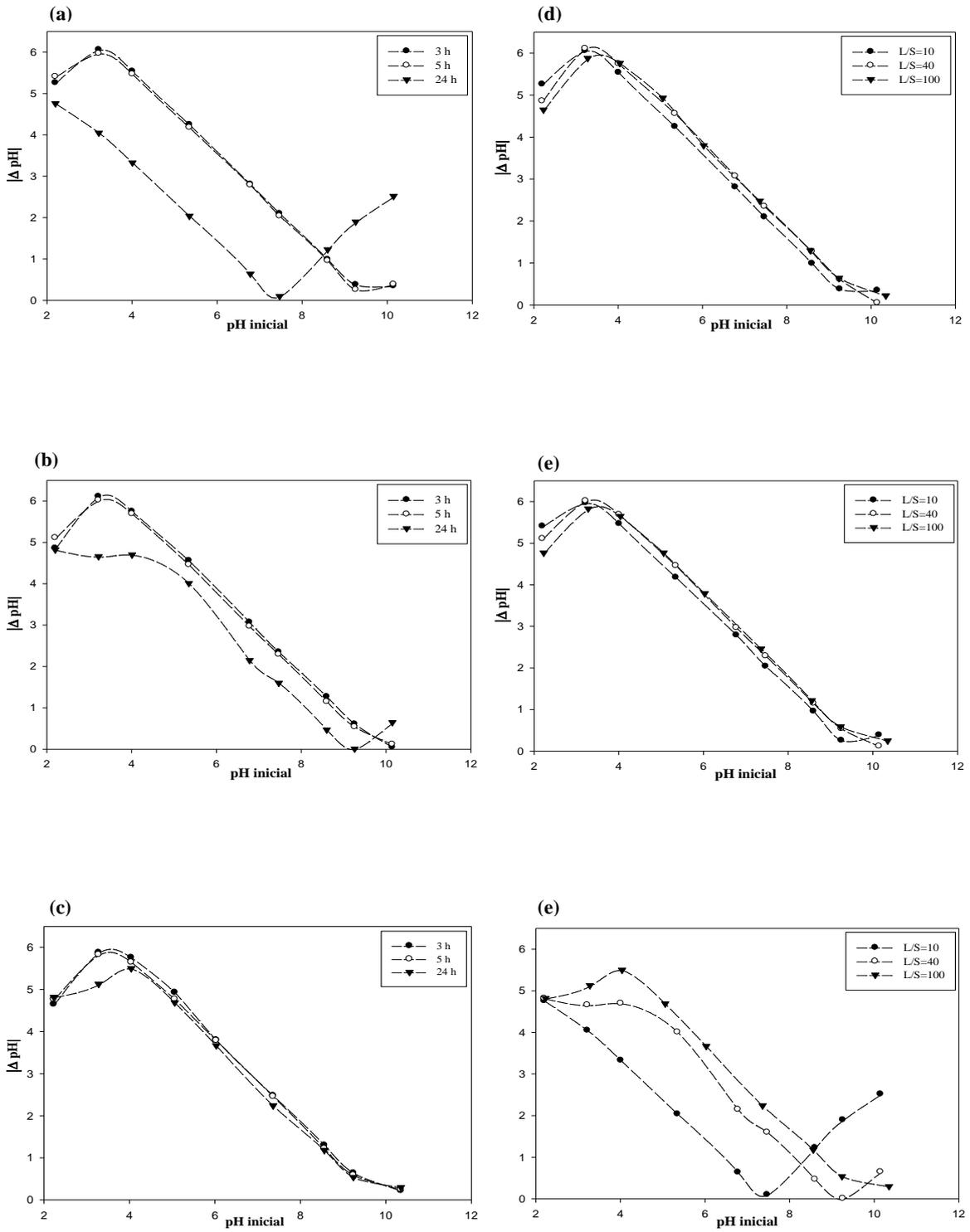


Figura 5.4 - Variação de pH em função do pH inicial da solução para o CO para a) $L/S = 10$; (b) $L/S = 40$; (c) $L/S = 100$; (d) - 3h; (e) - 5 h; (f) - 24 h.

Com base em todos os resultados obtidos, e considerando o valor mais exato para o pH_{zpc} onde a carga da superfície do adsorvente é zero, ao fim de 24 h encontra-se o pH do ponto de carga zero para cada biosorvente em função da razão L/S na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Valores de pH_{zpc} para cada biosorvente para o ensaio de 24 h.

Biosorvente	L/S		
	10	40	100
CSCO	7,31	7,09	6,54
CCCO	7,35	7,35	8,56
CO	7,47	9,26	10,35

Assim, a superfície do CSCO fica carregada negativamente, capaz de interagir com iões positivos, se estiver em contacto com uma solução de pH superior a 6,54, que é o valor do pH_{zpc} para uma razão líquido/sólido igual à utilizada neste trabalho (100). Da mesma forma, para a razão L/S 100 verifica-se que o CCCO e a CO possuem maior capacidade de interação com iões positivos quando a solução toma um valor de pH superior a 8,56 e 10,35, respetivamente.

Da literatura, Vieira *et al.*, (2009) determinou o valor de pH_{zpc} do extrato de coco (6,7) e verificou que a maior capacidade de adsorção de um corante aniónico ocorreu para um pH da solução inferior ao pH_{zpc} . Fiol e Villaescusa, (2009) determinaram o valor de pH_{zpc} para resíduos de milho (3,7), caroços de azeitona (4,3), casca da árvore Yohimbe (7,3) e para resíduos de uvas (4,9) e verificaram para todos os adsorventes, que a maior remoção de iões de cobre ocorria a um pH superior ao pH_{zpc} . Zulfikar e Setiyanto, (2013) estudaram a adsorção de uma tinta aniónica através de casca de ovo e verificaram que a maior capacidade de adsorção ocorreu para pH inferior ao pH_{zpc} , que era de 8,8. O valor da literatura é mais baixo do que o determinado neste trabalho, o que pode ser devido à forma com a propriedade foi determinada.

Perante a literatura e com base neste estudo, para uma razão L/S de 100, conclui-se que deveria ser utilizado um pH inicial superior a 6,54 para o CSCO, 8,56 para o CCCO e 10,35 para a CO, se o pretendido fosse obter uma máxima remoção de chumbo de uma solução, sem restringir nenhum dos processos que possam ocorrer.

Contudo, neste trabalho pretendia-se evitar a contribuição da precipitação de chumbo que ocorre a pH superior 6, para que se avaliasse apenas o processo de adsorção.

5.2. Seleção das condições de operação

De forma a estabelecer condições de operação comparáveis entre ensaio, efetuou-se um estudo inicial em relação à influência no processo de adsorção, da temperatura, da razão L/S e do pH inicial da solução de nitrato de chumbo.

A temperatura de operação foi selecionada de acordo com a literatura. De facto, da Tabela 3.1 verifica-se que a maioria dos estudos da capacidade de adsorção de um biosorvente para remover chumbo de soluções aquosas foram realizados entre 25 e 30 °C. Assim, no presente estudo, a temperatura estabelecida para os ensaios laboratoriais foi de 25 °C.

Relativamente à razão L/S , foi estabelecida em 100 porque já tinha sido utilizada num estudo anterior, e porque não foi encontrado na literatura nenhum fundamento que justificasse a sua modificação. A Tabela 5.3 resume estudos com referência a razões L/S em vários estudos de adsorção. Na prática, constata-se que são utilizadas razões L/S inferiores mas também superiores para a casca de ovo, que também é um dos biosorventes utilizados neste estudo.

Tabela 5.3 – Referências da literatura a estudos de adsorção utilizando diferentes razões L/S .

Biosorvente	L/S	Capacidade de adsorção q_{max} (mg/g)	Referência
Pó //Partículas de casca de ovo	500	577//154	Vijayaraghavan e Joshi, (2013)
Composto de resíduos sólidos urbanos	50	207,2	Paradelo e Barral, (2012)
Resíduos de corais //Casca de ovo	40	1,14//4,74	Ahmad <i>et al.</i> , (2012)
Resíduos de moagem de cereais	100	49,97	Saeed <i>et al.</i> , (2005)
Estrume	66,7	95,3	Zhang, (2011)

O intervalo de operação relativamente ao pH foi selecionada com base em simulações de especiação do ião chumbo através do *software Visual MINTEQ*.

Na verdade, o chumbo precipita e deixa de estar dissolvido na solução a partir de um dado valor de pH que é preciso determinar. Assim, foram realizadas várias simulações de forma a excluir essa gama de pH para a utilização nos ensaios laboratoriais.

A primeira simulação realizada consistiu em calcular a quantidade de Pb^{2+} dissolvido numa solução de $Pb(NO_3)_2$ ao longo de toda a gama de pH. De forma a verificar se existia diferença no valor de pH de precipitação de chumbo consoante a concentração inicial de Pb^{2+} utilizada, a qual foi estabelecida em 300, 500, 1000, 1500 e 2000 mg Pb^{2+}/L .

Na Figura 5.5, mostram-se os resultados de simulação onde é observado que para todas as concentrações iniciais quando o pH é 6,5, o decréscimo da quantidade de Pb^{2+} dissolvido na solução começa a ser significativo. Por outro lado, esta diminuição inicia-se a pH mais baixo para concentrações iniciais de Pb^{2+} mais elevadas. Em conclusão, para evitar a precipitação de chumbo nos ensaios de adsorção deve-se evitar um valor de pH superior a 6.

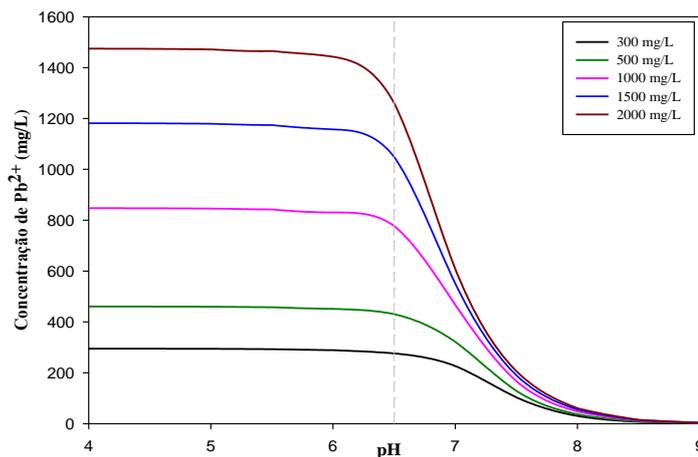


Figura 5.5- Resultados de simulação com o *Visual Minteq*, relativos à concentração de Pb^{2+} em solução em função do pH para várias concentrações iniciais de Pb^{2+} numa solução $Pb(NO_3)_2$.

No âmbito deste trabalho é importante avaliar a especiação do ião de chumbo, tendo-se tornado como exemplo a concentração inicial de 500 mg/L.

A Figura 5.6 – (a) mostra a distribuição das diferentes espécies químicas para cada valor de pH. A Figura 5.6 – (b) permite identificar o pH onde alguns precipitados de chumbo se formam.

Através da Figura 5.6 - (a), verifica-se que para um pH entre 5 e 6 a razão entre Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$ é bastante elevada, o que quer dizer que o principal ião presente na solução é ainda o Pb^{2+} , o que já não acontece para pH superior a 6. A partir deste pH a reacção de hidrólise de Pb^{2+} ocorre formando $Pb(OH)^+$, que por sua vez origina o precipitado, $Pb(OH)_2$. Conclui-se, assim que a gama ótima a utilizar nos ensaios é até o pH de 6.

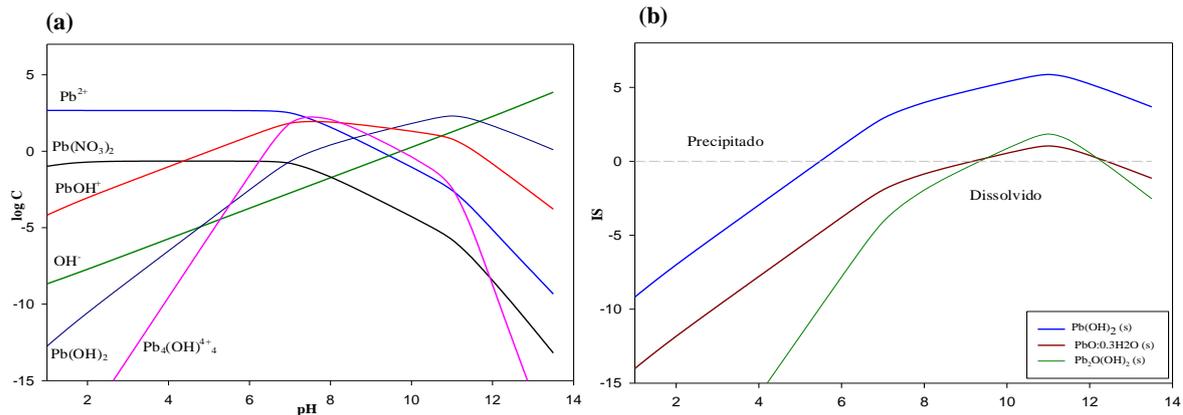


Figura 5.6- Simulação realizada para uma concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L (a)-Especiação do íon de chumbo, (b)- índice de saturação (IS) de moléculas formadas a partir da solução de $Pb(NO_3)_2$.

A formação de precipitados pode ser identificada através do valor do Índice de Saturação (IS). Assim, quando o IS relativo a um composto é aproximadamente igual a zero, a solução está saturada. Quando o IS é superior a zero forma-se precipitado e se for inferior a zero as espécies estão dissolvidas na solução.

Em conclusão, através da simulação efetuada, verifica-se que a precipitação de chumbo pode ocorrer para valores de pH superiores a 6, sobretudo na forma de $Pb(OH)_2$. Este resultado é semelhante ao obtido por Park *et al.*, (2007), onde simulou a especiação do íon de chumbo para 3 mg/L, recorrendo ao *software* MINEQL, dado que também verificou que a precipitação de chumbo para valores de pH superiores a 6.

Dada a natureza dos adsorventes utilizados poderem envolver a dissolução/precipitação de ácidos húmicos e fúlvicos, também este efeito foi simulado utilizando o *Visual MINTEQ*. Contudo, importa referir que o *software* não permite calcular a influência de ácidos húmicos e fúlvicos em simultâneo.

A quantidade de ácidos fúlvicos a ser inserida na simulação teria de ser considerada em mg/L. Assim, foi necessário converter 0,0081 g COT/g amostra (CSCO) e 0,0045 g COT/g amostra (CCCO) referentes a ácidos fúlvicos para as unidades requeridas no *software*, efetuado tendo em conta a razão L/S usada nos ensaios (0,45 g de amostra de amostra e cerca de 45 mL de solução).

Desta forma foram realizadas duas simulações, uma referente aos ácidos fúlvicos presentes no CSCO (81 mg de COT/L) e outra para o CCCO (45 mg de COT/L), obtendo-se assim os resultados suficientes para representar as Figuras 5.7 e 5.8.

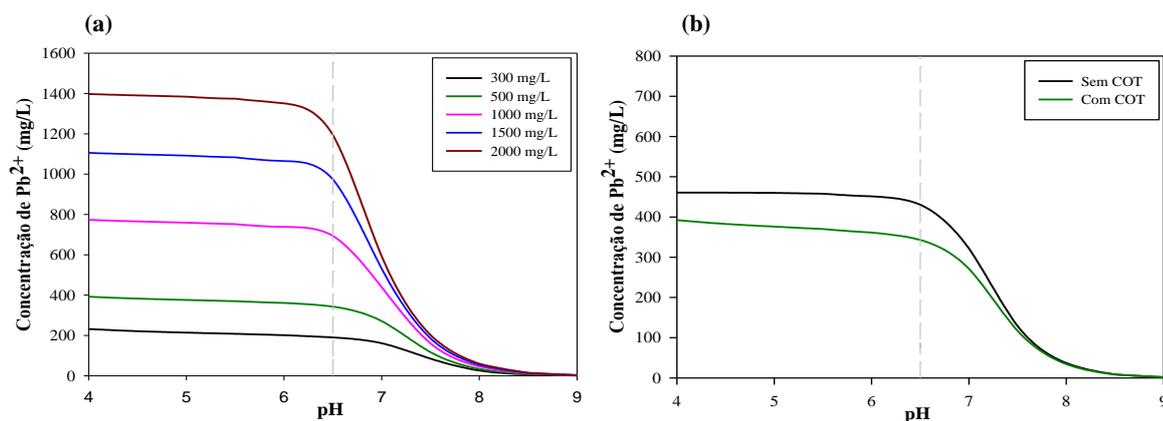


Figura 5.7- (a)-Concentração de Pb^{2+} em solução com diferentes concentrações iniciais de Pb^{2+} e de 81 mg/L de COT; (b) – Comparação da concentração de Pb^{2+} em solução para a concentração inicial de 500 mg/L de Pb^{2+} com 0 e 81 mg de COT/L.

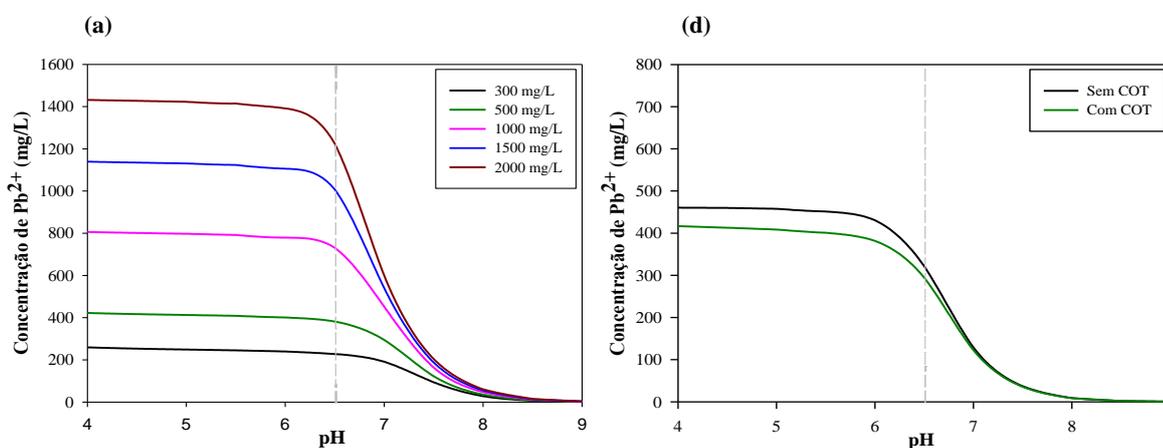


Figura 5.8 – (a)- Concentração de Pb^{2+} em solução com diferentes concentrações iniciais de Pb^{2+} com influência de 45 mg/L de COT; (b) - Concentração de Pb^{2+} em solução para a concentração inicial de 500 mg/L de Pb^{2+} com 0 e 45 mg de COT/L.

Conclui-se que tanto para o CSCO como para o CCCO que a presença da sua matéria orgânica na solução de chumbo diminui a quantidade de chumbo dissolvido na solução para qualquer concentração inicial deste (Figura 5.7 - a) e 5.8 – a)). Verifica-se uma maior influência para a simulação com 81 mg de COT/L.

Analisando somente a simulação onde a concentração inicial de Pb^{2+} é de 500 mg/L, verifica-se que não existe mudança no valor de pH para a precipitação do chumbo.

Tendo em conta os resultados anteriores, selecionou-se para o máximo da gama de pH 5,5, para ter a certeza de que não existia precipitação, porque pelas simulações anteriores poderia ocorrer precipitação de chumbo para pH igual 6. O mínimo da gama, 5,5, foi utilizado porque não se pretendia utilizar condições muito agressivas para os biosorventes.

Também na literatura existem estudos da capacidade de adsorção de casca de ovo para remover chumbo de soluções aquosas, onde o valor de pH escolhido para os testes de adsorção foi de 5 (Ahmad *et al.*, 2012; Vijayaraghavan e Joshi, 2013)

5.3. Estudo do efeito do pH inicial e da concentração inicial de chumbo

5.3.1. Efeito do pH

O pH da solução aquosa é uma das variáveis mais importantes no processo de adsorção de metais pesados utilizando biosorventes. A variação do pH inicial do meio aquoso pode afetar tanto a especiação do íon metálico na solução, e a sua disponibilidade para se ligar aos sítios ativos do biosorvente, como as propriedades e grupos funcionais da superfície do mesmo.

Para analisar a influência do pH do meio na adsorção de Pb^{2+} , variou-se o pH inicial entre 2 e 5,5. O efeito do pH não foi estudado na gama básica porque ocorre precipitação do metal; dessa forma o efeito do pH não estaria a ser estudado apenas para a adsorção, tal como se pretende. A percentagem de metal removido da solução para cada valor de pH foi determinada para o tempo de 3, 5 e 24 h, assim como a medição do pH final da solução.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10

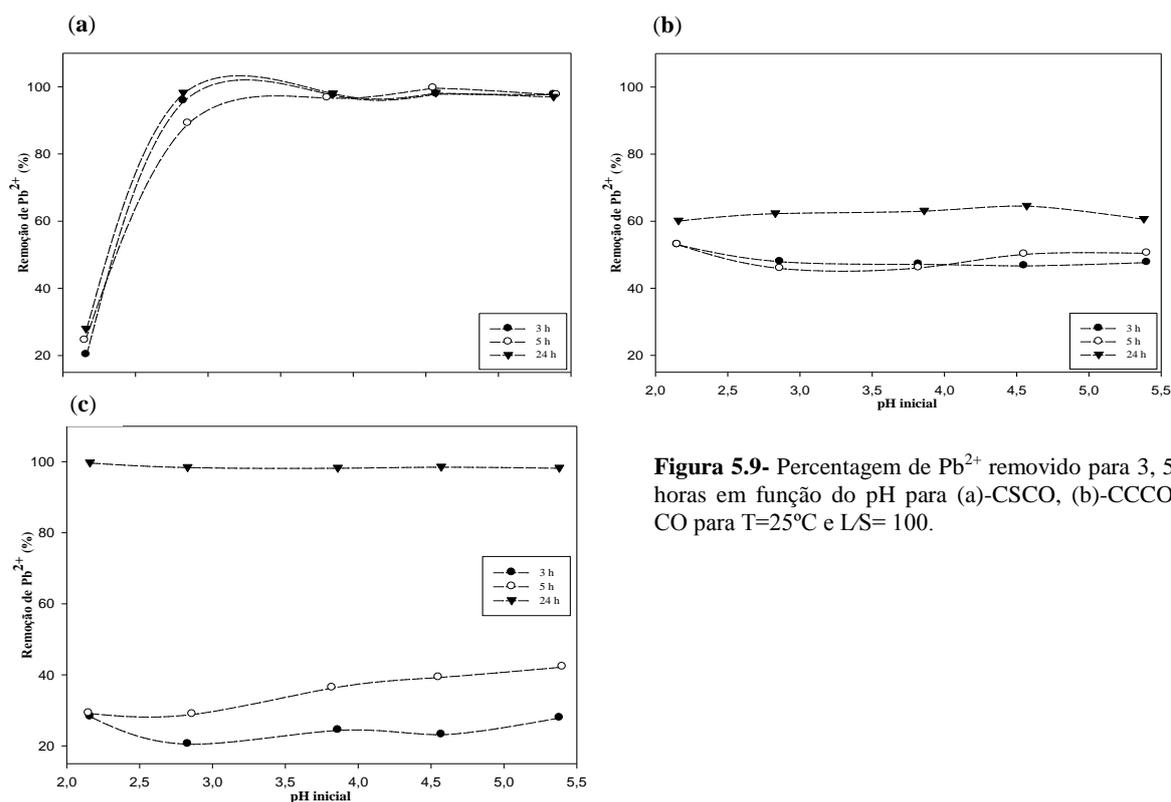


Figura 5.9- Percentagem de Pb^{2+} removido para 3, 5 e 24 horas em função do pH para (a)-CSCO, (b)-CCCO, (c)-CO para $T=25^{\circ}C$ e $L/S=100$.

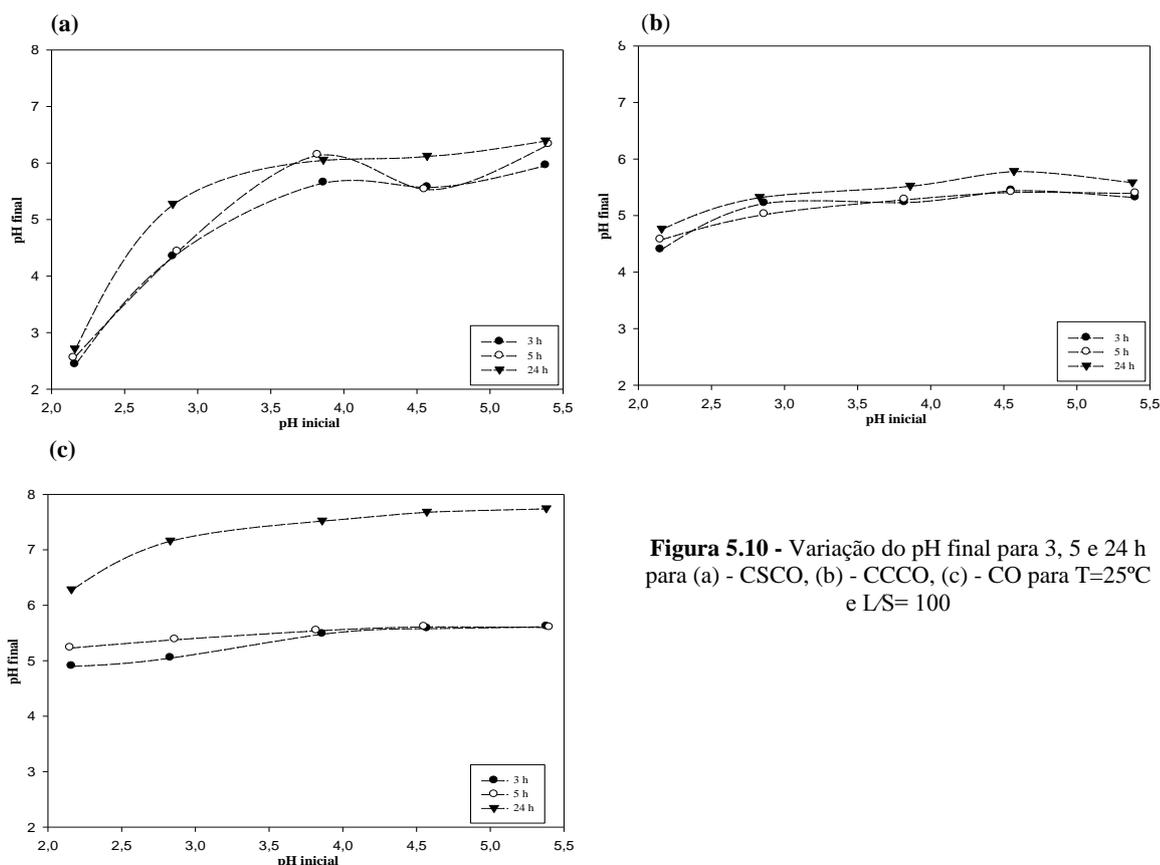
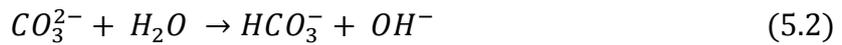
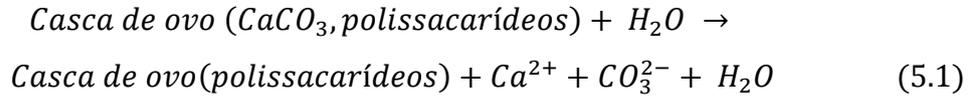


Figura 5.10 - Variação do pH final para 3, 5 e 24 h para (a) - CSCO, (b) - CCCO, (c) - CO para $T=25^{\circ}\text{C}$ e $L/S=100$

A Figura 5.9 mostra a percentagem de Pb^{2+} removido para os três biosorventes. Para o CSCO, a Figura 5.9 – (a) evidencia um aumento brusco da percentagem de chumbo removido com o aumento do pH inicial da solução de 2,15 para 2,86, atingido de seguida um patamar, que também não é diferenciado pela diferença de tempo do ensaio. Uma razão possível para o facto de existir uma menor quantidade de chumbo removida para um pH inicial mais ácido, é a possível competição entre os iões Pb^{2+} e H^{+} pela ligação com os sítios ativos do biosorvente. Para os restantes biosorventes, CCCO e CO, não é verificada uma diferença significativa de chumbo removido com a variação do pH inicial do meio (Figura 5.9 – (b) e (c), respetivamente).

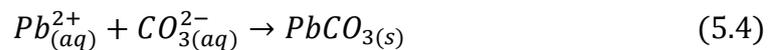
Outro aspeto que importa salientar para o CCCO e CO (Figura 5.9 – (b) e (c)), é o aumento da percentagem de chumbo removido para toda a gama de pH iniciais utilizados, quando comparado o tempo de ensaio. A ocorrência deste fenómeno pode ser explicada pela presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) nestes dois biosorventes. De facto, as Figuras 5.10 – (b) e (c) mostram um aumento do pH final da solução para as 24 h em relação aos tempos inferiores para ambos os biosorventes, o que traduz a ocorrência de reações que provocam

aumento do pH da solução. Uma das reações dominantes pode ser a dissolução de CaCO_3 , representada pelas equações (5.1), (5.2) e (5.3), onde se observa a libertação de iões OH^- que levam a um aumento do pH da solução (Vijayaraghavan e Joshi, 2013).



Assim, um dos motivos possíveis para o aumento do chumbo removido foi o facto da dissolução de CaCO_3 provocar a elevação do pH até o valor onde o chumbo precipita na forma de hidróxido de chumbo.

Um outro fenómeno que pode ocorrer para verificar-se o aumento da remoção chumbo da solução, é a formação de PbCO_3 pela reação entre o metal e o ião CO_3^{2-} , devido à dissolução do carbonato de cálcio, como está na Eq. (5.4). Assim, é facilitado o fenómeno de sorção que é cartelizado pela aderência do carbonato de chumbo à superfície do adsorvente. Segundo Vijayaraghavan e Joshi, (2013), esta ligação é favorecida na presença da matéria orgânica de que a casca de ovo é constituída.



5.3.2. Efeito da concentração inicial de Pb^{2+}

A avaliação do efeito da concentração inicial de chumbo no processo de adsorção do metal para os três biosorventes foi realizada variando a concentração inicial do metal. Para o CSCO utilizaram-se as concentrações iniciais de Pb^{2+} de: 100, 300, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500 mg/L. Referente ao CCCO utilizaram-se as concentrações de Pb^{2+} de 100, 300, 500, 750, 1000 e 1500 mg/L. Por fim para a CO, utilizaram-se as mesmas concentrações iniciais de Pb^{2+} que para o CCCO e ainda acrescentando o valor de 200 mg/L. As condições de operação utilizadas neste estudo foram, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5-5,5$, $L/S = 100$ e tempo de contacto de 180 min.

Os resultados obtidos neste âmbito foram representados na Figura 5.11, os quais foram utilizados para programar os estudos do equilíbrio da adsorção, avaliados na secção 5.5.

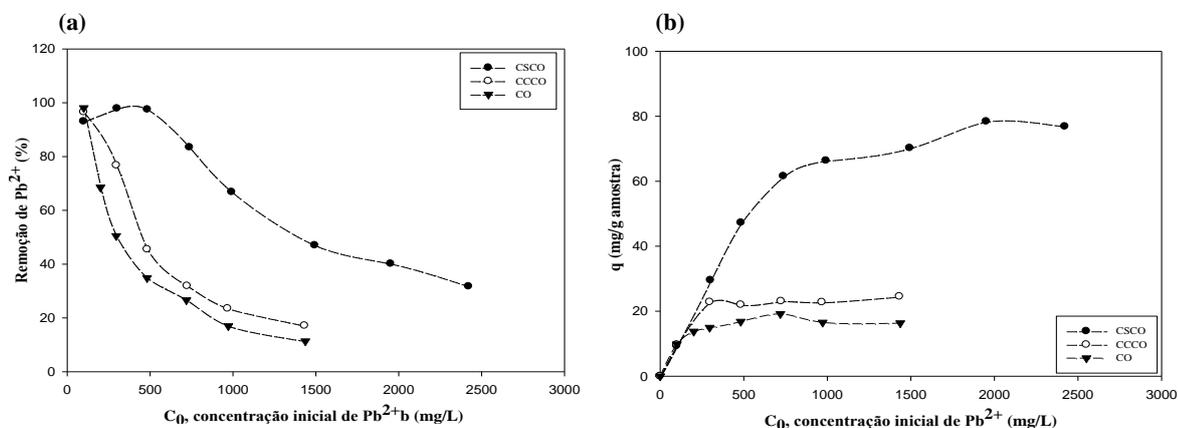


Figura 5.11 – (a)- Percentagem de Pb²⁺ removido em função da variação da concentração inicial para os três biosorventes; (b)- Quantidade de chumbo adsorvida em função da variação da concentração inicial para os três biosorventes.

Para concentrações iniciais baixas de Pb²⁺ (C₀) de 100 a 300 mg/L observou-se um aumento da quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q) para os três biosorventes, mas mais acentuado para o CSCO (Figura 5.11- b). Este aumento pode ser devido ao facto do CSCO possuir mais ácidos fúlvicos e húmicos que permitem mais pontos de ligação com o Pb²⁺.

Acima da concentração de 500 mg/L observa-se, pela Figura 5.11- (b) e (c) que os biosorventes aproximam-se de um patamar para a quantidade de Pb²⁺ adsorvido por massa de adsorvente. Confirma-se pela Figura 5.11- (a) que um aumento da concentração inicial diminui a percentagem de Pb²⁺ removido da solução, porque a quantidade de chumbo adsorvido mantém-se constante com o aumento de C₀. Este patamar pode ser explicado pelo facto de não existirem mais sítios livres para o chumbo se ligar quando as concentrações iniciais do metal são elevadas.

5.4. Estudo cinético

O estudo cinético é importante porque permite determinar a velocidade de adsorção do adsorvato e fornece alguma informação sobre o tipo de mecanismo de sorção que ocorre. O controlo de pH neste ensaio envolveu alguma pesquisa e várias tentativas de procedimentos de modo a obter uma metodologia adequada.

Tentou-se ajustar o pH inicial da solução de nitrato de chumbo de modo a que permanecesse na gama desejada durante todo o ensaio, mas tal não foi possível. Outro teste

realizado foi tentar utilizar soluções *buffer*, designadamente o acetato de sódio tri-hidratado e hidrogenoftalato de potássio de forma a controlar o pH numa gama específica. No caso do acetato de sódio tri-hidratado conseguiu-se manter o pH constante entre 5-5,1, mas de acordo com Ghayaza et al., (2011) esta solução não era adequada para a adsorção, porque a quantidade de metais adsorvidos diminuiu quando utilizava o *buffer* de acetato de sódio tri-hidratado. Por outro lado, na preparação da solução de hidrogenoftalato de potássio com a solução de nitrato de chumbo observou-se a formação de precipitado, e ainda foi constatado da literatura, casos onde afetou negativamente a adsorção (Wu X. et al 2010). Deste modo nenhum destes procedimentos foi utilizado. Por último, tentou-se efetuar o estudo da cinética numa placa de agitação com controlo de pH *on-line*, tendo-se constatado que esta era a melhor metodologia.

Estes ensaios foram realizados para os três biosorventes, com uma concentração inicial de 500 mg de Pb^{2+} /L, $L/S = 100$, a 25 °C, tendo o pH sido controlado entre 5 – 5,5 durante 180 min. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 5.12.

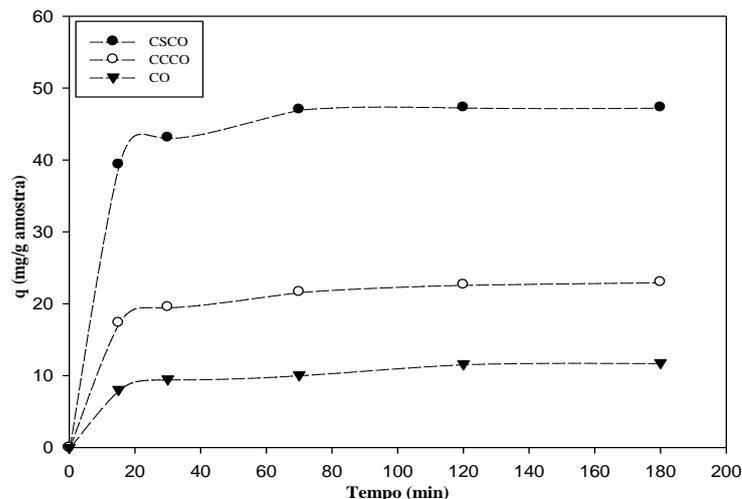


Figura 5.12 – Resultados cinéticos de adsorção de Pb^{2+} para os três biosorventes (CSCO, CCCO, CO); $T=25$ °C, $\frac{L}{S}=100$, concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L, em controlo de pH entre 5 e 5,5.

De modo a descrever matematicamente estes resultados foram aplicados três modelos cinéticos: o modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 2.9) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2.12) e o modelo de difusão intraparticular (Eq 5.1). Os parâmetros que descrevem cada modelo foram determinados por regressão não-linear para os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, enquanto que o parâmetro do modelo de difusão intraparticular foi determinado por uma regressão linear, com recurso ao *software SigmaPlot*.

A Figura 5.13 e 5.14 mostram os resultados previstos pelos referidos modelos aos resultados experimentais para cada um dos materiais. Os parâmetros cinéticos obtidos neste ajuste foram resumidos na Tabela 5.4.

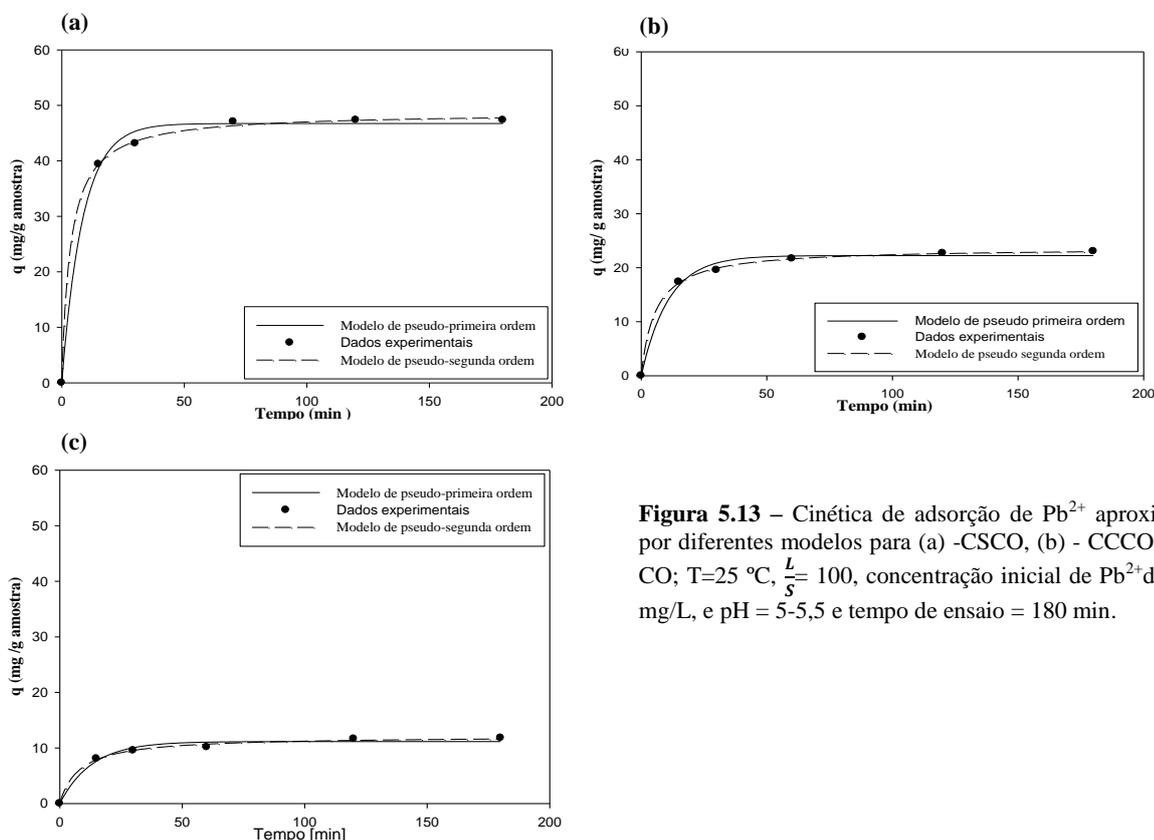


Figura 5.13 – Cinética de adsorção de Pb^{2+} aproximada por diferentes modelos para (a) -CSCO, (b) - CCCO, (c) - CO; $T=25$ °C, $\frac{L}{S}=100$, concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L, e pH = 5-5,5 e tempo de ensaio = 180 min.

Tabela 5.4 -Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção de Pb^{2+} .

	Modelo de pseudo-primeira ordem			Modelo de pseudo-segunda ordem		
	qt (mg/g)	k_1 (g/mg.min)	R^2	qt (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
CSCO	46,73	0,117	0,996	48,71	0,006	1,000
CCCO	22,25	0,092	0,992	23,69	0,007	1,000
CO	11,16	0,077	0,980	12,13	0,010	0,995

Para inferir se o mecanismo de difusão interna é o passo mais relevante da adsorção realizou-se um ajuste dos dados experimentais com o modelo de difusão intraparticular, representado pela Eq. (5.1) (Ho et al., 2000; Ramana *et al.*, 2012; Sen Gupta e Bhattacharyya, 2011).

$$q_t = K_{id} \times t^{1/2} + C \quad (5.1)$$

onde K_{id} representa a constante da taxa de difusão interna ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$), C é o parâmetro de interceção com a quantidade adsorvida de metal (q_t).

Assim, a partir da Eq. (5.1) e recorrendo ao *software Sigmaplot* obtiveram-se os ajustes representados na Figura 5.14.

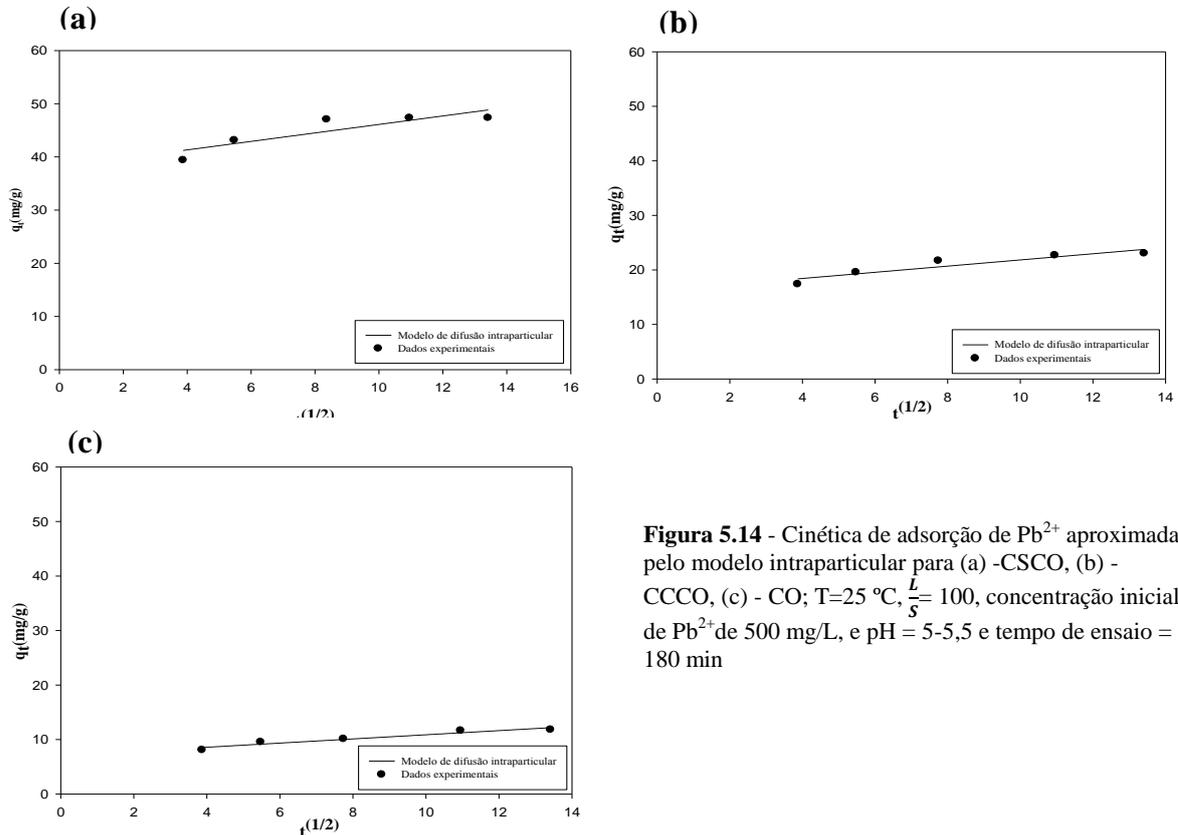


Figura 5.14 - Cinética de adsorção de Pb^{2+} aproximada pelo modelo intraparticular para (a) -CSCO, (b) - CCCO, (c) - CO; $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\frac{L}{S}=100$, concentração inicial de Pb^{2+} de 500 mg/L, e $\text{pH}=5-5,5$ e tempo de ensaio = 180 min

Tabela 5.5 - Parâmetros obtidos para o modelo de difusão intraparticular aplicado à adsorção de Pb^{2+} .

	K_{id} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$)	C (mg/g)	R^2
CSCO	0,798	38,13	0,774
CCCO	0,566	15,10	0,870
CO	0,381	7,058	0,931

Conclui-se que as cinéticas de adsorção de Pb^{2+} nos adsorventes CSCO, CCCO e CO são relativamente rápidas porque não se observam variações significativas na quantidade adsorvida a partir dos 30 min (Figura 5.13). De facto a Tabela 5.6 mostra que a percentagem de variação entre 2 pontos sucessivos é inferior a 15 % para todos os biosorventes. Estes resultados estão concordantes com alguns estudos de adsorção encontrados na literatura para a casca de ovo ((Liao *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2007; Vijayaraghavan e Joshi, 2013).

Tabela 5.6- Remoção de Pb^{2+} e percentagem de variação entre dois pontos sucessivos calculada para os estudos cinéticos.

Tempo (min)	CSCO		CCCO		CO	
	Remoção de Pb^{2+} (%)	Δ (%)*	Remoção de Pb^{2+} (%)	Δ (%)*	Remoção de Pb^{2+} (%)	Δ (%)*
0						
15	80,73		36,05		16,66	
30	88,38	8,650	40,58	11,15	19,65	15,23
60	96,42	8,342	44,98	9,783	20,87	5,836
120	97,01	0,606	47,05	4,411	23,99	12,99
180	96,99	0,023	47,80	1,563	24,34	1,441

* Δ (%) Corresponde à percentagem de variação entre dois pontos sucessivos.

Importa referir, que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem como o de pseudo-segunda ordem representam adequadamente os resultados, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) são superiores a 0,98 para todos os biosorventes. Contudo, o modelo de pseudo-segunda ordem, consegue ainda assim apresentar uma aproximação ainda melhor da cinética da adsorção, dado que o R^2 é muito próximo ou igual a 1 em todos os casos.

Analisando o valor de q_t , que representa a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, o maior valor observa-se para o CSCO, tanto para o modelo de pseudo-primeira ordem (46,73 mg/g) como para o modelo pseudo-segunda ordem (48,71 mg/g). Assim este biosorvente, é o que revela uma maior capacidade de adsorção de Pb^{2+} .

Analisando a Figura 5.14 e é possível verificar qual o mecanismo que limita a adsorção, se a resistência no filme à superfície da partícula ou a resistência à difusão interna da mesma. Assim, a partir dos resultados obtidos para a regressão do modelo de difusão intraparticular (Tabela 5.5), verifica-se que os valores da taxa de difusão intraparticular são bastante baixos (0,798, 0,566 e 0,381 para CSCO, CCCO e CO respetivamente). Para a CO para além de uma baixa taxa difusão intraparticular verifica-se um elevado coeficiente de correlação (0,931), ou seja o modelo ajusta bem os resultados experimentais, mostrando que o fenómeno de difusão intraparticular é dominante.

5.5. Isotérmicas de equilíbrio

As isotérmicas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a relação de equilíbrio entre uma dada concentração de soluto presente no meio aquoso e a concentração de soluto por unidade de massa presente no adsorvente. Na prática é importante modelar estes

resultados por isotérmicas de adsorção, para que se consiga comparar o desempenho na adsorção de diferentes adsorventes em diferentes condições de operação.

Os modelos aplicados neste trabalho, e que são também os mais usuais para representar o equilíbrio da adsorção são os modelos de Langmuir e o de Freundlich.

Os dados necessários para aplicar os modelos referidos anteriormente foram obtidos do estudo do efeito da variação da concentração inicial de Pb^{2+} . Este ensaio foi realizado para uma temperatura de 25 °C, com razão L/S igual a 100, tempo de contacto de 180 min, pH na gama de 5-5,5 e uma agitação contínua de 16 rpm.

Após ser conhecida a concentração inicial e de equilíbrio exata de cada solução foi possível calcular a quantidade de chumbo adsorvido por massa de adsorvente aplicando a equação (2.2). Os modelos de Langmuir e de Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais através de regressão não linear, recorrendo ao *software SigmaPlot*, o que permitiu o cálculo dos parâmetros.

As curvas dos modelos das isotérmicas de adsorção de Langmuir e de Freundlich para os três biosorventes estão representadas na Figura 5.15 e os parâmetros dos modelos na Tabela 5.7 a forma das isotérmicas observadas é característica de processos de adsorção irreversíveis para todos os materiais.

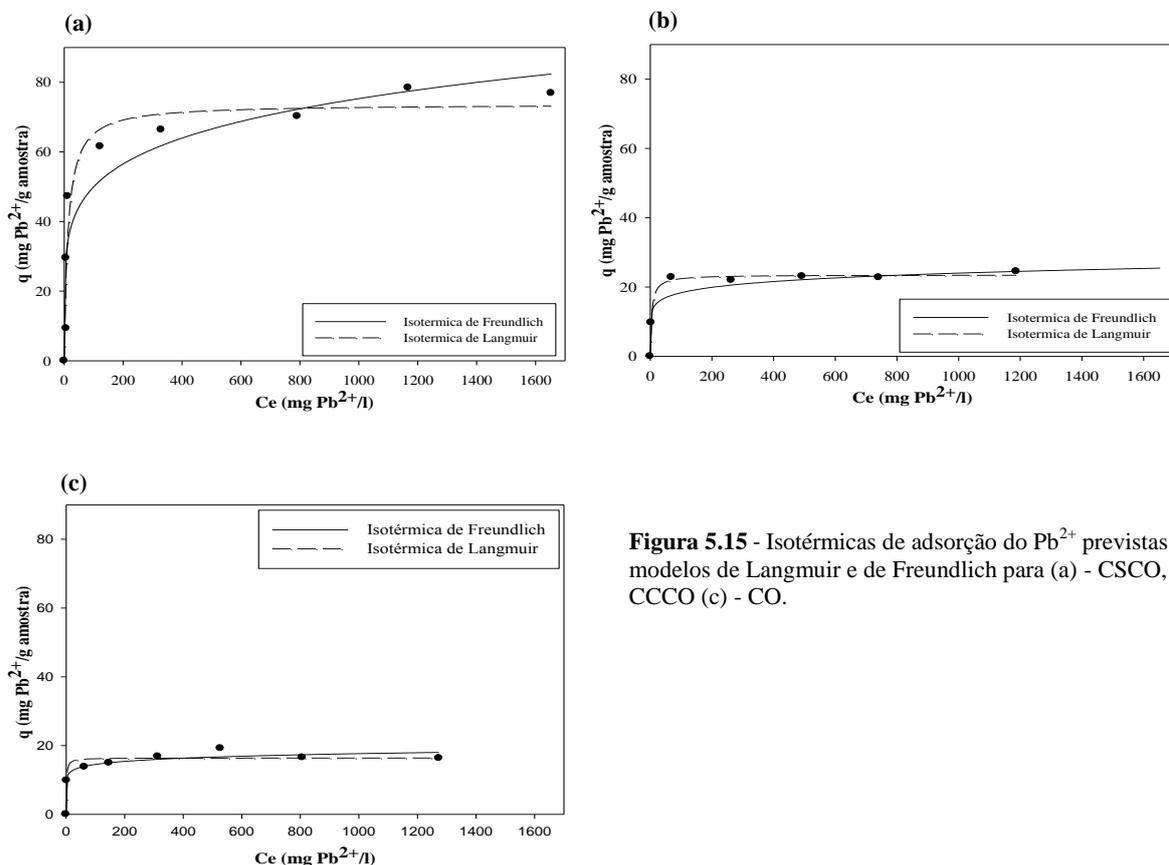


Figura 5.15 - Isotérmicas de adsorção do Pb^{2+} previstas pelos modelos de Langmuir e de Freundlich para (a) - CSCO, (b) - CCCO (c) - CO.

Tabela 5.7 – Parâmetro dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de Pb^{2+} para os três biosorventes.

	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
CSCO	73,69	13,2	0,924	22,0	5,609	0,885
CCCO	23,50	4,82	0,993	11,2	8,591	0,935
CO	16,39	1,37	0,942	9,82	11,79	0,959

A partir dos valores do coeficiente de correlação (R^2) apresentados na Tabela 5.7, verifica-se que o melhor ajuste dos resultados é obtido através do modelo de Langmuir para os compostos CSCO e CCCO. Pelo contrário, para representar o equilíbrio da CO, o modelo mais adequado é o de Freundlich.

Analisando os valores da capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} (q_{max}) observa-se que o maior valor (73,69 mg/g) ocorre para o CSCO e o menor (16,39 mg/g), à casca de ovo. Na prática, as capacidades máximas de adsorção são bastante diferentes para os três biosorventes testados porque apresentam características muito diferentes, nomeadamente ao nível da sua composição.

Também os valores das constantes que relacionam a afinidade do ião de chumbo com o adsorvente (K_L e n), confirmam um valor mais elevado para o CSCO.

Na Tabela 5.8 estão resumidas as capacidades máximas dos biosorventes estudados neste trabalho e de outros encontrados em referências da literatura, de modo a ser possível uma comparação.

Tabela 5.8 - Comparação de valores de q_{max} para a adsorção de Pb^{2+} utilizando biosorventes.

Biosorvente	pH	T(°C)	L/S	C_0 , (mg/L) de Pb^{2+}	Capacidade máxima de adsorção q_{max} [mg/g]	Referência
Pó /Partículas de casca de ovo	5	25	500	104-2090	577/154	Vijayaraghavan e Joshi, (2013)
Composto de resíduos sólidos urbanos	*	20	50	1-2000	207,2	Paradelo e Barral, (2012)
Resíduos de corais /Casca de ovo	5,5	25	40	10-150	1,14/4,74	Ahmad <i>et al.</i> , (2012)
Resíduos de moagem de cereais	5	25	100	10-800	49,97	Saeed <i>et al.</i> , (2005)
Composto de estrume	4	25	66,7	**	95,3	Zhang, (2011)
CSCO	5-5,5	25	100	99,80-2422	73,69	Este estudo
CO	5-5,5	25	100	100,2-1436	16,39	Este estudo
CCCO	5-5,5	25	100	100,5-1433	23,50	Este estudo

* Sem controlo de pH; ** gama não referida

Assim, comparativamente aos apresentados na Tabela 5.8 verifica-se que os materiais testados, CSCO, CO, CCCO podem ser considerados como apresentando um bom desempenho na adsorção de Pb^{2+} .

5.6. Análise FTIR

As análises através de FTIR foram realizadas para os três adsorventes utilizados, antes e depois do processo de adsorção com chumbo. A partir das análises de FTIR podem ser identificados grupos funcionais do adsorvente. Assim, para um dado número de onda específico, pode averiguar-se se ocorre uma mudança na absorvância para a amostra que sofreu adsorção, designadamente ligações entre o chumbo e os grupos funcionais do adsorvente (Vargas e Castillo, 2012). Os resultados desta análise são apresentados na Figura 5.16.

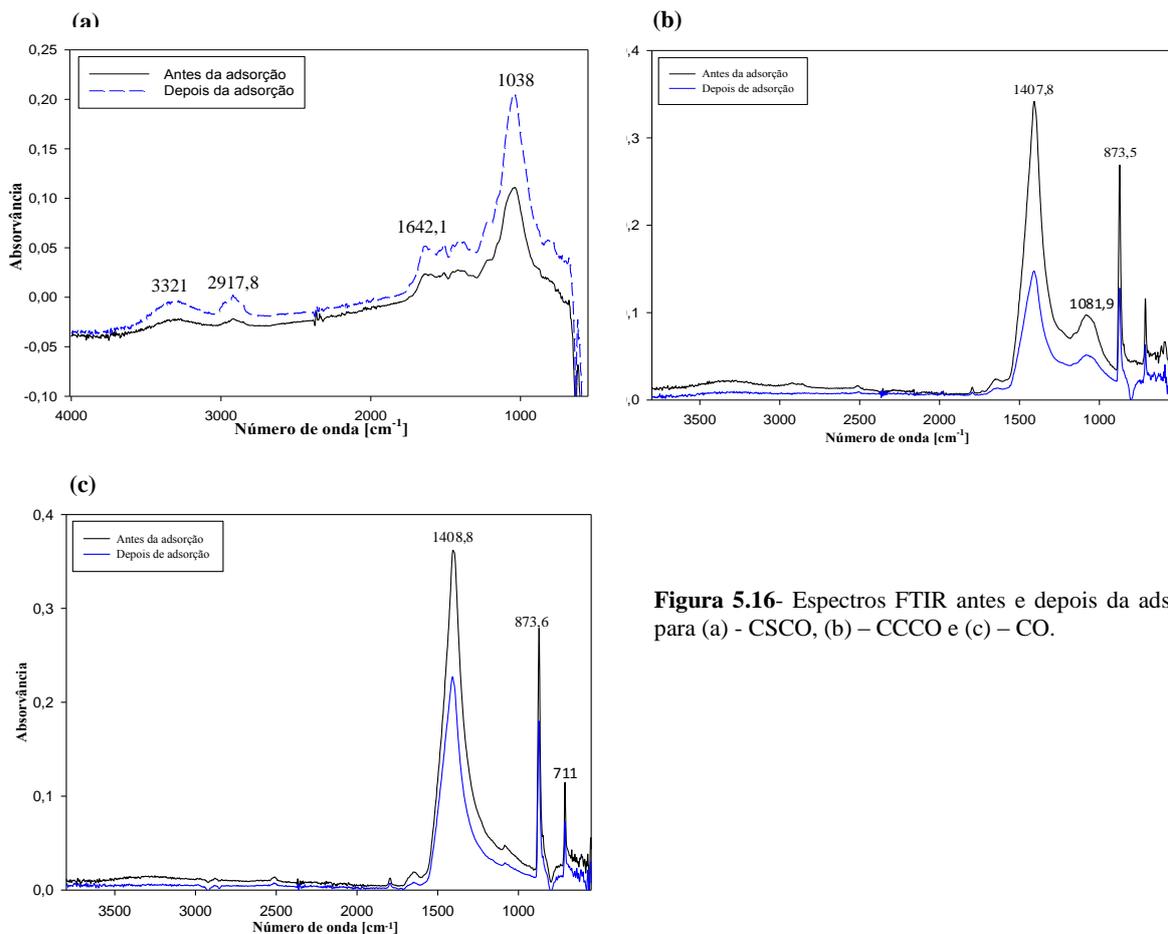


Figura 5.16- Espectros FTIR antes e depois da adsorção para (a) - CSCO, (b) - CCCO e (c) - CO.

Analisando o CSCO (Figura 5.16- a) observa-se uma diminuição da absorção para várias zonas do espectro. Em particular foram observadas alterações para:

- número de onda de 3321 cm^{-1} , que indica a presença de grupos OH no adsorvente (Vargas e Castillo, 2012);
- na banda 2917 cm^{-1} que é característica do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH_2 (Faria, 2012; Guo *et al.*, 2008);
- na banda $1642,1\text{ cm}^{-1}$, que é característica da vibração das ligações C = C em anéis aromáticos, do estiramento nas ligações C = O em grupos amida e em quinonas ou ligações H em acetonas conjugadas (Faria, 2012);
- na gama de 1038 cm^{-1} que é referente ao estiramento de ligações C-O de polissacarídeos ou substâncias semelhantes (Vargas e Castillo, 2012).

Dos resultados referidos anteriormente conclui-se que pode ter ocorrido ligação entre chumbo e a superfície do adsorvente.

Para o CCCO e para a CO (5.16 - b e c), observam-se picos em gamas diferentes quando comparados com o CSCO, isto devido à presença de carbonatos. Nestes casos, observou-se a diminuição da absorção para o CCCO e para a CO nas gamas que representam os carbonatos (1408 cm^{-1} , 876 cm^{-1} e de 711 cm^{-1}) o que leva a especular uma ligação do metal com o adsorvente (Ahmad *et al.*, 2012; Tsai *et al.*, 2006).

Da análise FTIR resulta a confirmação da adsorção de Pb^{2+} pelos três adsorventes utilizados neste trabalho, mas este resultado pode ser falseado pela diferença de massas utilizadas nas amostras analisadas. Para o CCCO e para a CO pode haver diminuição dos picos do espectro FTIR devido à libertação de CO_2 que ocorre em condições ácidas durante os testes de adsorção.

5.7. Análise SEM/EDS

O microscópio eletrônico de varrimento equipado com EDS permitiu realizar uma análise ótica e química da superfície dos adsorventes. A Figura 5.17 mostra as estruturas superficiais dos compostos CSCO, CCCO e CO antes e depois de adsorver chumbo.

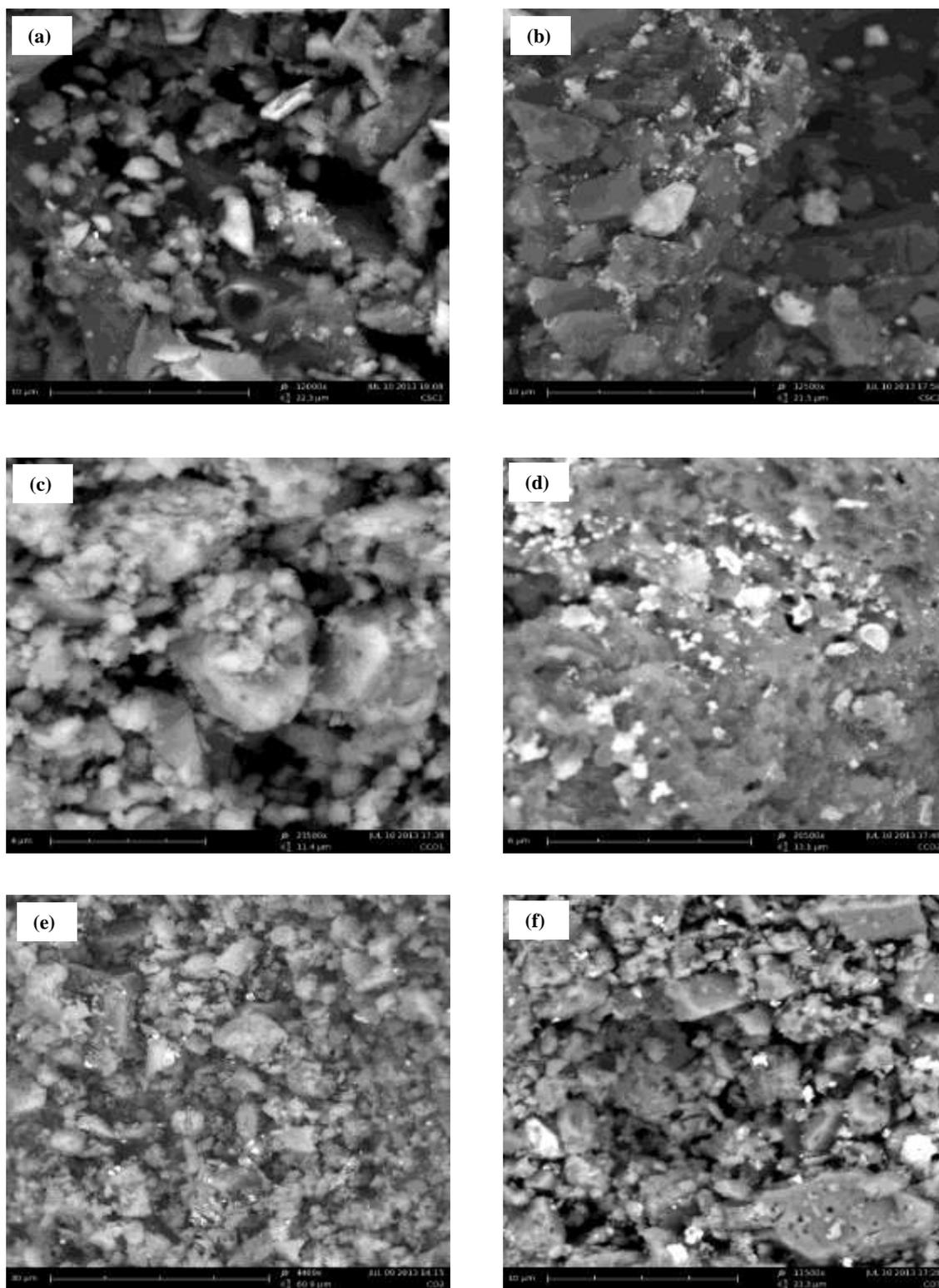


Figura 5.17 – Caracterização SEM utilizando 10 kv (a) – para o CSCO antes da adsorção para uma ampliação de 12000 x; (b) – para o CSCO depois da adsorção com uma ampliação de 12500 x; (c) – para o CCCO antes da adsorção para uma ampliação de 23500 x; (d) - para o CCCO depois da adsorção com uma ampliação de 20500 x; (e) – para a CO antes da adsorção para uma ampliação de 4400 x; (f) – para a CO depois da adsorção com uma ampliação de 11500 x.

O CSCO evidencia inicialmente uma estrutura bastante irregular, mas após o processo de adsorção observa-se uma morfologia diferente com bastantes irregularidades mas com menor porosidade.

O CCCO antes da adsorção evidencia uma estrutura porosa, enquanto que depois da adsorção é observada uma superfície com irregularidades mas com menos poros e aglomerado de cor branca, Figura 5.17- (c) e (d).

Por fim, para a casca de ovo, Figura 5.17 – (e) e (f), destaca-se o facto de não se observarem diferenças significativas na sua superfície entre o antes e o depois da adsorção.

Importa salientar que a maior utilidade destas análises é o facto de o SEM estar associado ao EDS, o qual possibilitou a realização de uma análise química que permitiu confirmar ou não a presença de chumbo na superfície dos materiais adsorventes. A análise EDS consistiu num *scanning* em dois pontos de cada amostra selecionados ao acaso.

Os resultados desta análise estão apresentados nas Figuras 5.17 a 5.19.

A análise ao CSCO, Figura 5.18, mostrou uma elevada diversidade de elementos químicos, nomeadamente K, Si, P, Cl, O e N, sendo o oxigénio o que está em maior quantidade, representa cerca de 60 % da área analisada (Figura 5.18 – b e d). Observando os resultados depois da adsorção verifica-se que o chumbo é o segundo elemento presente em maior quantidade, com cerca de 30 % (Figura 5.18 – f e h). Comparando os resultados de antes e após a adsorção, verifica-se que existe uma diminuição da presença de potássio e um aumento do chumbo, o que pode ser um indicador de que para além adsorção pode ter ocorrido permuta iónica.

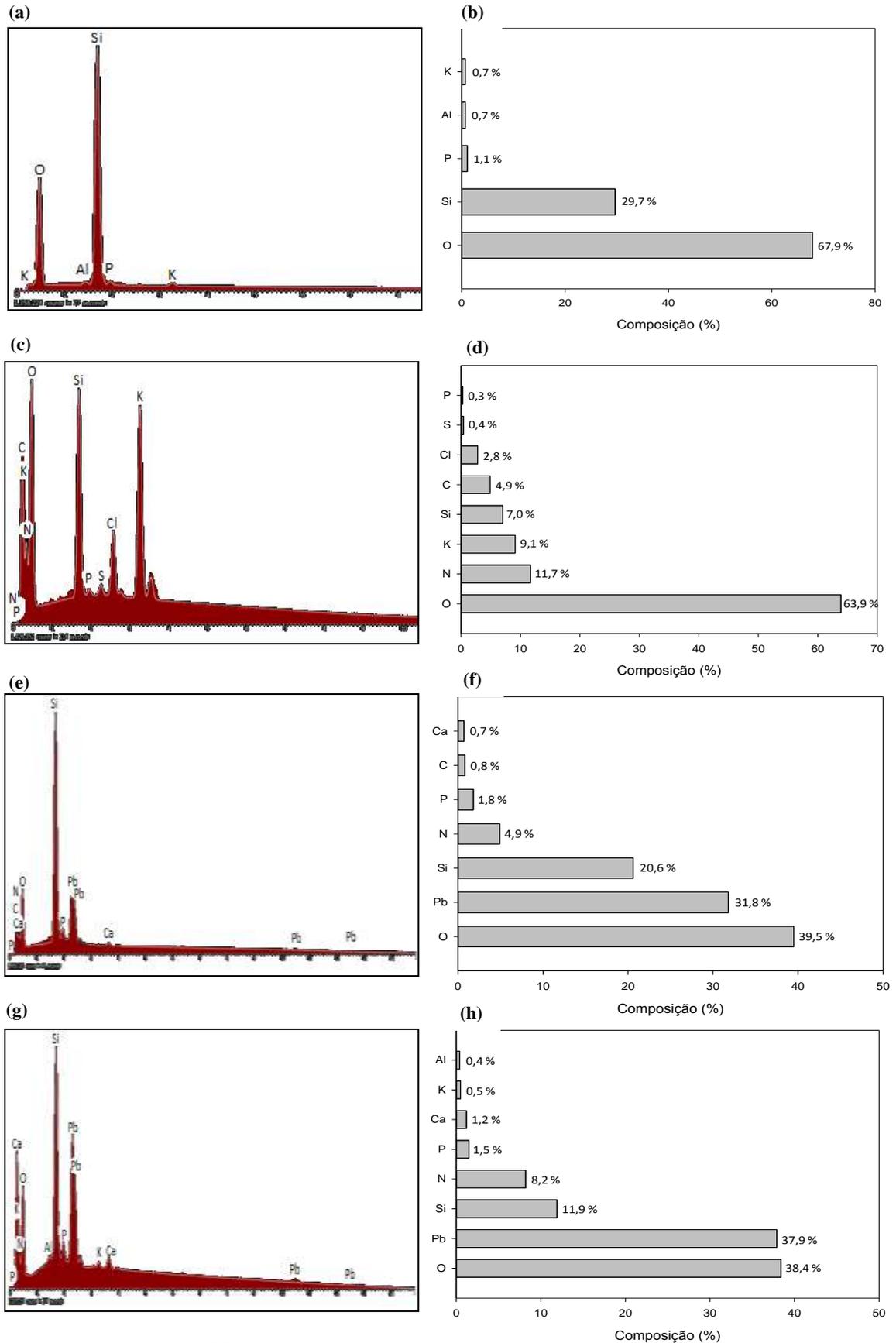


Figura 5.18- Análise EDS do CSCO (a) – antes da adsorção para o ponto 1; (b) – composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (c) - antes da adsorção para ponto 2; (d) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2; (e) - depois da adsorção para o ponto 1; (f) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (g) -depois da adsorção para o ponto 2; (h) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2.

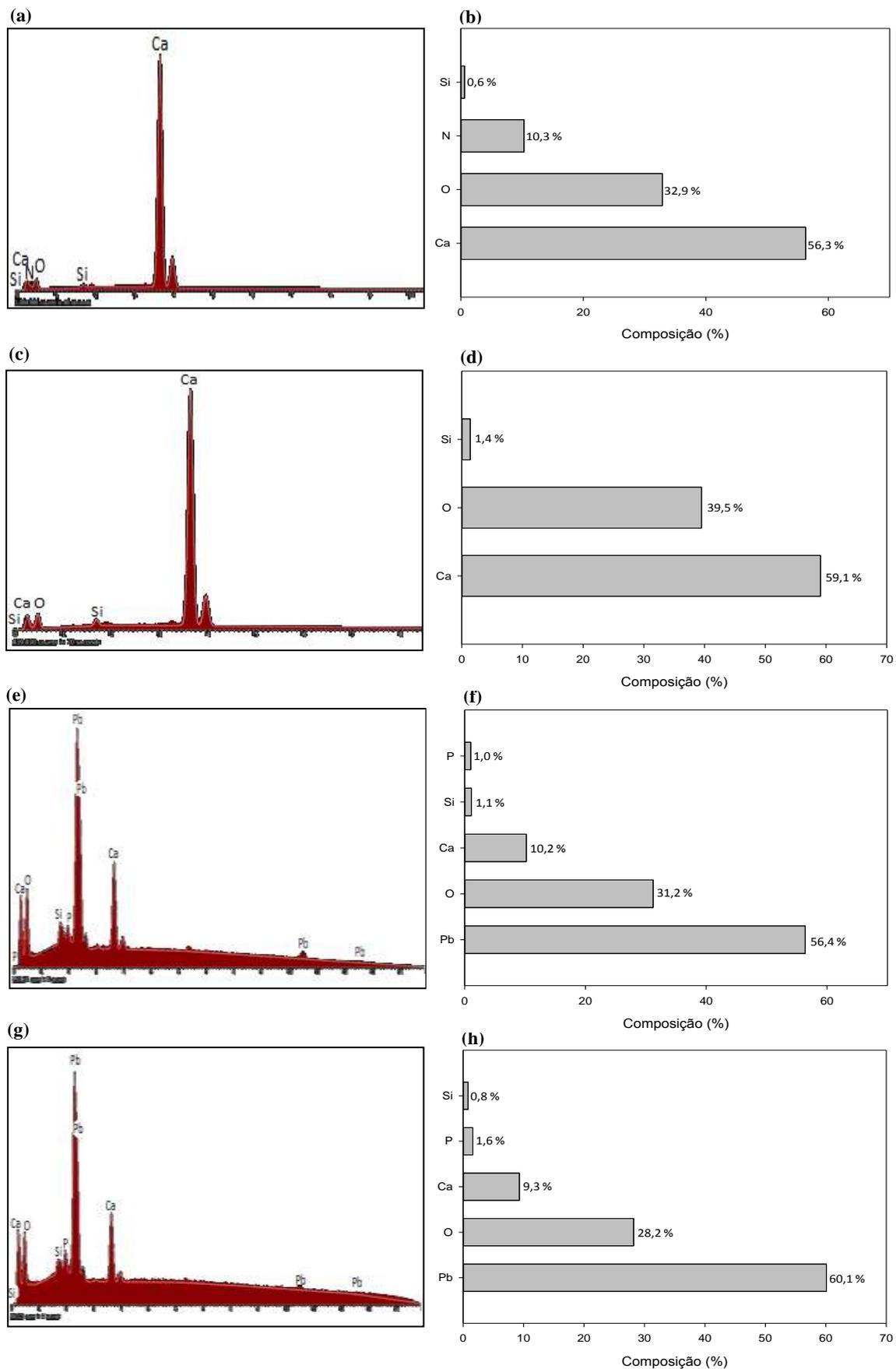


Figura 5.19 - Análise EDS do CCCO (a) – antes da adsorção para o ponto 1; (b) – composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (c) - antes da adsorção para ponto 2; (d) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2; (e) - depois da adsorção para o ponto 1; (f) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (g) -depois da adsorção para o ponto 2; (h) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2.

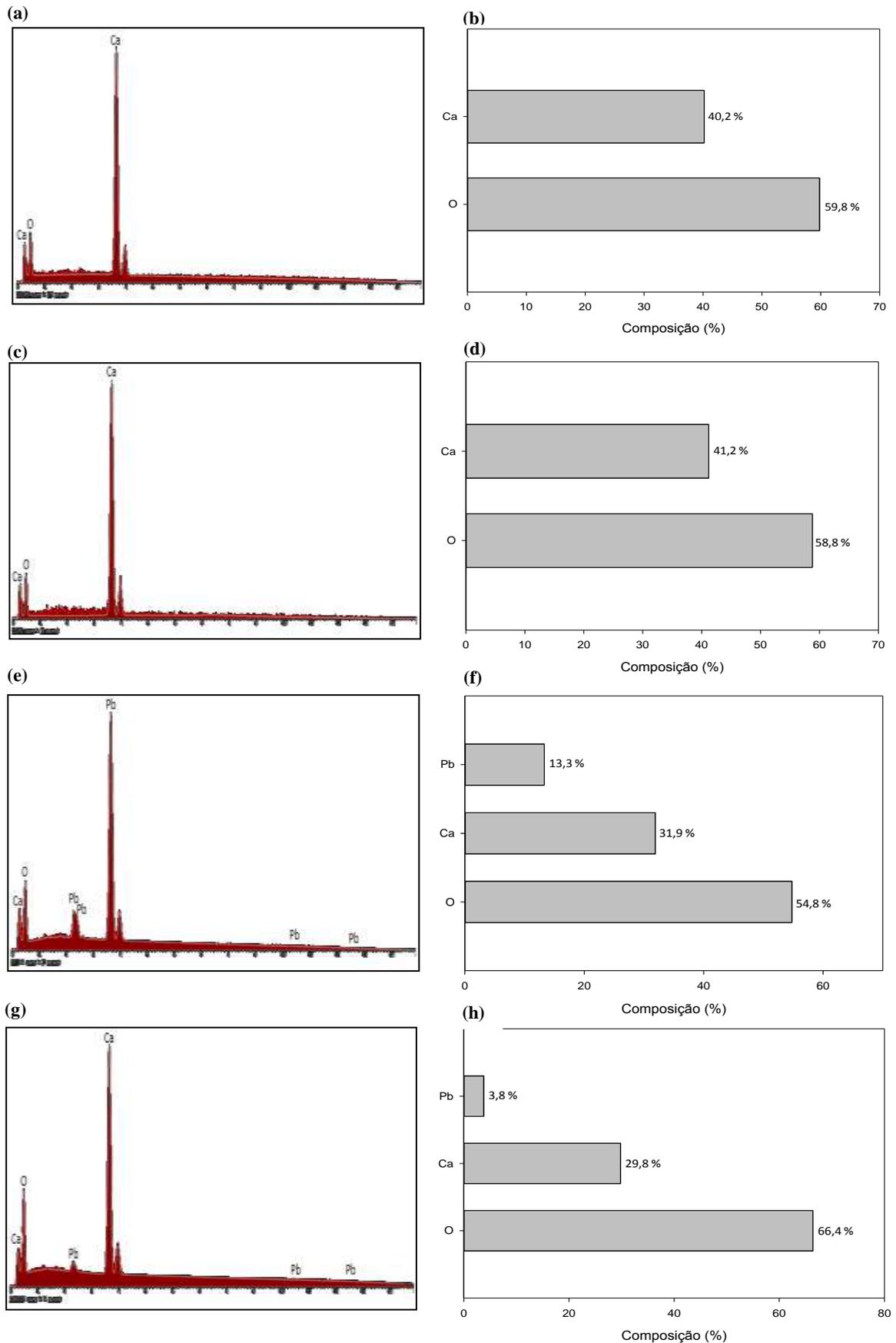


Figura 5.20 -- Análise EDS do CO (a) – antes da adsorção para o ponto 1; (b) – composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (c) - antes da adsorção para o ponto 2; (d) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2; (e) - depois da adsorção para o ponto 1; (f) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 1; (g) -depois da adsorção para o ponto 2; (h) - composição elemental antes da adsorção para o ponto 2.

A análise EDS para o CCCO antes da adsorção mostra uma elevada presença de cálcio (Ca), como pode ser observado nas Figura 5.19 – a) – d).

Os resultados obtidos para o composto após adsorção mostram uma forte presença de Pb, cerca de 60 % e uma diminuição dos picos de Ca, de 60 % para 10 % (Figura 5.19 – e) - h).

Segundo Vijayaraghavan e Joshi, (2013) uma diminuição significativa dos picos de cálcio e um elevado aumento do chumbo após a adsorção poderá indicar que são formados cristais de carbonato de chumbo à superfície do adsorvente pelo mecanismo de microprecipitação à superfície. Os resultados da análise FTIR confirmam esta hipótese, porque é verificado uma menor absorção para a amostra após o processo de adsorção na gama das ligações que representam os carbonatos.

Por fim, a análise à CO, indica que é principalmente constituída por cálcio e oxigénio, apresentado cerca de 40 % de Ca e 60 % de O (Figura 5.20 – a) - d). Como para o CCCO também se verifica para a CO uma diminuição da percentagem de cálcio e um aumento da quantidade de chumbo, mas não com tanta relevância. A percentagem de cálcio presente antes da adsorção era cerca de 40 % e desce para 30% após a adsorção. O mecanismo de microprecipitação poderá ocorrer porque também é verificado pelo FTIR uma diminuição da absorção na gama dos carbonatos para a amostra após a adsorção mas, não é conclusivo porque os resultados não são tão relevantes para a CO como para o CCCO.

6. Conclusões e trabalho futuro

O principal objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a capacidade de adsorção de três adsorventes de baixo custo para remover chumbo de uma solução aquosa. Para tal realizaram-se vários estudos para cada adsorvente acerca do seu desempenho no processo de adsorção de chumbo e também sobre a influência de vários parâmetros no processo de adsorção.

De entre os três materiais utilizados como adsorventes, dois deles são compostos maturados obtidos pela compostagem da casca de arroz, casca de batata e de aparas de relva, sendo que um deles possui ainda 30 % de casca de ovo na sua constituição. O terceiro material utilizado foi a casca de ovo moída, fornecida por uma indústria do setor agroalimentar.

Da caracterização realizada aos adsorventes usados é de destacar o pH onde a carga da superfície do adsorvente é zero, pH_{ZPC} , onde se concluiu que a gama de pH da solução mais apropriada à interação dos adsorventes com os iões de chumbo seria acima de 7,09 para o CSCO, 7,35 para o CCCO e 9,26 para a CO.

No entanto, para o processo de adsorção da forma mais correta, ou seja, sem que o metal seja removido da solução aquosa por precipitação, foi necessário definir condições de operação de modo mais criterioso, nomeadamente em relação ao pH, temperatura e à razão líquido/sólido. Assim, a gama de pH utilizada foi definida com base nos resultados obtidos por simulações realizadas no *software Visual MINTEQ*, que evidenciaram o comportamento do ião de chumbo numa gama de pH ácido e básico com a presença de matéria orgânica. O resultado desta simulação conduziu à seleção da gama de pH entre 5 e 5,5 para que não ocorresse precipitação de chumbo. A temperatura do processo foi mantida a 25 °C e utilizou-se uma razão L/S de 100.

Analisando o pH inicial dos testes efetuados, concluiu-se que um aumento deste parâmetro provocou uma maior remoção de chumbo quando utilizado o CSCO, o que não se verificou para os restantes adsorventes. Contudo, quando medida a remoção de chumbo para as 24 h observa-se um aumento do seu valor para toda a gama de pH inicial utilizado, devido à dissolução de carbonatos.

A avaliação do efeito da concentração inicial de Pb^{2+} permitiu observar que um aumento deste valor, para soluções de concentração inicial inferiores a 300 mg/L, levou a um aumento da remoção de chumbo. Para concentrações de chumbo mais elevadas verificou-se que foi atingido um patamar para a remoção de chumbo.

Concluiu-se também que a cinética da adsorção para os três adsorventes (CSCO, CCCO, e CO) é relativamente rápida, dado que ao fim de 30 min já se atingiu o estado estacionário. Ambos os modelos aplicados ao ajuste da cinética (modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem) se revelaram adequados. Contudo, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhores resultados, com um coeficiente de correlação superior a 0,92 para os três adsorventes.

A partir do estudo do equilíbrio da adsorção e da aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich observou-se que o modelo de Langmuir ajusta melhor os resultados para o CSCO e para o CCCO, enquanto que o equilíbrio da CO é melhor representado pelo modelo de Freundlich. Observa-se uma capacidade máxima de adsorção de chumbo (q_{\max}) para o composto sem casca de ovo de 73,69 mg/g, para o composto com casca de ovo cerca de 23,50 mg/g e para a casca de ovo, o valor mais baixo, cerca de 16,39 mg/g.

Através das análises FTIR, SEM e EDS caracterizou-se a superfície de cada adsorvente, tendo sido possível verificar a presença dos grupos funcionais esperados em cada adsorvente e a presença de chumbo nas amostras após submetidas a adsorção.

Em conclusão, para um valor fixo de pH igual a 5, todos os materiais estudados revelaram boas capacidades para remoção de Pb^{2+} de soluções aquosas por adsorção, sendo que a maior capacidade foi registada no CSCO.

Trabalho futuro

Em estudos futuros, é importante entender melhor o mecanismo de sorção entre o metal e o adsorvente, analisando a possibilidade de ligação dos iões metálicos ao adsorvente por via de permuta iónica, bem como a influência da dissolução do carbonato de cálcio no processo de sorção.

Como o processo de adsorção varia com diversos parâmetros e nem todos eles foram estudados devido ao tempo disponível, é de interesse continuar a estudar a influência destes neste processo. Entre os parâmetros que requerem um estudo mais aprofundado encontram-se a razão líquido/sólido e o tamanho das partículas de adsorvente.

7. Bibliografia

- Ahmad, M., Usman, A.R. a., Lee, S.S., Kim, S.-C., Joo, J.-H., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 198–204.
- Aman, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Bano, Q., 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces* 63, 116–21.
- APA, 2012. Relatório do Estado do Ambiente.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment — A review. *Chemical Engineering Journal* 157, 277–296.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1–18.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., Martín-Lara, M.A., 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering* 58, 344–354.
- Chojnacka, K., 2005. Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of hazardous Materials* 121, 167–73.
- Do, D.D., 1998. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, London.
- Faria, D.S.M. de, 2012. *Análise da evolução do grau de maturação em processos de compostagem*. Faculdades de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters* 7, 79–84.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2–10.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management* 92, 407–18.
- Ghayaza, M., Forestier, L.L., Muller, F., Tournassat, C., Beny, J.-M., 2011. Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca montmorillonites in acetic acid/acetate medium: Experimental approach and geochemical modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 361, 238–246.

- Gülşad, U., Tanyol, M., 2006. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials B* 135, 87–93.
- Guo, M., Qiu, G., Song, W., 2010. Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. *Waste Management* 30, 308–15.
- Guo, X., Zhang, S., Shan, X., 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of hazardous Materials* 151, 134–42.
- Ho, Y., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465.
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation & Purification Reviews* 29, 189–232.
- Hossain, M. a, Ngo, H.H., Guo, W.S., Setiadi, T., 2012. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresource Technology* 121, 386–95.
- Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, first. ed.
- Kılıç, M., Keskin, M.E., Mazlum, S., Mazlum, N., 2008. Effect of conditioning for Pb(II) and Hg(II) biosorption on waste activated sludge. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47, 31–40.
- Kleiv, R.A., Sandvik, K.L., 2000. Using tailings as heavy metal adsorbents-the effect of buffering capacity. *Minerals Engineering* 13, 719–728.
- Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., 2009. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 465–470.
- Kul, A.R., Koyuncu, H., 2010. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials* 179, 332–9.
- Lee, M., Lee, S., Hyun-jae, S., Yang, J., 1998. Characteristics of lead removal by crab shell particles. *Process Biochemistry* 33, 749–753.
- Lewinsky, A.A., 2007. *Hazardous Materials and Wastewater- Treatment Removal Analysis.pdf*. New York.
- Li, X., Zheng, W., Wang, D., Yang, Q., Cao, J., Yue, X., Shen, T., Zeng, G., 2010. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 258, 148–153.
- Liao, D., Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Yue, X., Guo, L., Zeng, G., 2010. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials* 177, 126–30.

- Luo, F., Liu, Y., Li, X., Xuan, Z., Ma, J., 2006. Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*. *Chemosphere* 64, 1122–1127.
- Magalhães, M.C., Ribeiro, A., Quina, M., Cameira, C., Soares, M., 2011. Tratamento e valorização agrícola da casca de ovo. *Revista de Ciências Agrárias XXXIV*, 191–204.
- Malamis, S., Katsou, E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials* 252-253, 428–61.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P., 1993. *Unit Operations Of Chemical Engineering*, 5th ed. New York.
- Moriguchi, T., Yano, K., Tahara, M., Yaguchi, K., 2005. Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 283, 300–10.
- Motsi, T., Rowson, N. a., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* 92, 42–48.
- Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., 2009. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 333, 14–26.
- Özcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., Özcan, A., 2009. Biosorption of lead (II) ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L .: estimation of the equilibrium , kinetic and thermodynamic parameters. *Desalination* 244, 188–198.
- Paradelo, R., Barral, M.T., 2012. Evaluation of the potential capacity as biosorbents of two MSW composts with different Cu, Pb and Zn concentrations. *Bioresource Technology* 104, 810–3.
- Park, H.J., Jeong, S.W., Yang, J.K., Kim, B.G., Lee, S.M., 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences* 19, 1436–1441.
- Phenom-World, 2013. SEM, Phenom ProX Desktop [WWW Document]. URL <http://www.phenom-world.com/electron-microscope/phenom-pro-series/phenom-prox#description>
- Portal laboratórios Virtuais de processo químicos, 2007. Equilíbrio de adsorção e de permuta de iões [WWW Document]. URL http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view
- Puranik, P.R., Paknikar, K.M., 1997. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Strepto 6 erticillium cinnamoneum* waste biomass. *Journal of Biotechnology* 55, 113–124.

- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Qing-jian, Zhang, W., Zhang, Quan-xing, 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A* 10, 716–724.
- Quina, M.M.J., 2005. *Processos de Inertização e Valorização de Cinzas Volantes - Inceneração de Resíduos Sólidos Urbanos*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Ramachandran, V.S., Beaudoin, J., 1999. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology - Principles, Techniques, and Applications*. William Andrew Publishing, New York.
- Ramana, D.K.V., Reddy, D.H.K., Kumar, B.N., Harinath, Y., Seshaiyah, K., 2012. Removal of nickel from aqueous solutions by citric acid modified Ceiba pentandra hulls: Equilibrium and kinetic studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90, 111–119.
- Russo, M.A.T., 2003. *Tratamento de Resíduos Sólidos*. Universidade de Coimbra.
- Ruthven, D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W., 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd , Cu , Ni , Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials* 117, 65–73.
- Schiever, S., 1996. *Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption*. McGill University, Montreal, Canadá.
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G., 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 162, 39–58.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R., Velan, M., 2007. Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal* 33, 211–216.
- Singh, T.S., Pant, K., 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* 36, 139–147.
- Soares, M. a. R., Quina, M.M.J., Quinta-Ferreira, R.M., 2013. Co-composting of eggshell waste in self-heating reactors: Monitoring and end product quality. *Bioresource Technology*.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, Second. ed. Academic Press, Boston.
- Suzuki, M., 1990. *Adsorption Engineering*. Kohansha, Tokyo.
- Trautmann, N.M., Krasny, M.E., 1997. *Composting in the classroom - Scientific Inquiry for High School*.

- Tsai, W.T., Yang, J.M., Lai, C.W., Cheng, Y.H., Lin, C.C., Yeh, C.W., 2006. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology* 97, 488–93.
- Vargas, C., Castillo, E., 2012. Bioadsorption using compost: na alternative for removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *Bioresorces* 7, 2711–2727.
- Vieira, A.P., Santana, S. a a, Bezerra, C.W.B., Silva, H. a S., Chaves, J. a P., de Melo, J.C.P., da Silva Filho, E.C., Airoidi, C., 2009. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1272–8.
- Vijayaraghavan, K., Joshi, U.M., 2013. Chicken Eggshells Remove Pb(II) Ions from Synthetic Wastewater. *Environmental Engineering Science* 30, 67–73.
- Worch, E., 2012. *Adsorption Techonolgy In Water Treatment Fundamentals, Processes, And Modeling*. Berlin.
- Yan, C., Li, G., Xue, P., Wei, Q., Li, Q., 2010. Competitive effect of Cu (II) and Zn (II) on the biosorption of lead (II) by *Myriophyllum spicatum*. *Journal of Hazardous Materials* 179, 721–728.
- Yang, R.T., 2003. *Adsorbents - Fundamentals and Applications*. New Jersey.
- Yun, Y.S., Park, D., Park, J.M., Volesky, B., 2001. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science & Technology* 35, 4353–8.
- Zhang, M., 2011. Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal* 172, 361–368.
- Zulfikar, M.A., Setiyanto, H., 2013. Adsorption Of Congo Red From Aqueous Solution Using Powdered Eggshell. *International Journal of ChemTech Research* 5, 1532–1540.

Anexos

Anexo A

Neste anexo apresentam-se os valores obtidos de ANC para os três materiais.

Tabela A.1–ANC para o CSCO.

CSCO	
pH	meq/g
0,34	10,0
0,48	5,00
1,79	1,00
1,98	0,90
2,82	0,83
3,80	0,67
4,59	0,50
5,59	0,33
6,69	0,17
7,84	0,00

Tabela A.2 – ANC para o CCCO e para a CO.

CCCO		CO	
pH	meq/g	pH	meq/g
0,18	450,0	0,69	20,00
0,45	4440	4,63	18,00
4,44	4740	4,95	15,00
4,74	4800	5,13	9,00
4,8	4860	5,16	8,33
4,86	4920	5,19	10,00
4,92	5050	5,36	6,67
5,05	5190	5,38	5,00
5,19	5550	5,58	3,33
5,55	5760	5,89	2,40
5,76	6060	6,19	1,20
6,06	8130	6,56	0,60
8,13	0,000	8,91	0,00

Anexo B

Apresenta-se neste anexo as quantidades de adsorvente e os volumes de solução utilizados na determinação do para os três adsorventes.

Tabela B.1 – Valores utilizados na determinação de pH_{pzc} .

		Razão L/S		
		10	40	100
Volume de solução (mL)		30	40	45
Massa de adsorvente [g]	CSCO	3,366	1,122	0,505
	CCCO	3,171	1,057	0,476
	CO	3,031	3,031	0,455

Anexo C

Os resultados obtidos para o estudo cinético apresentam-se neste anexo, onde se indica a concentração inicial de chumbo e a medida ao fim dos vários tempos estudados. Também é apresentado os valores de pH que a solução tinha após adsorção, bem como a quantidade de chumbo adsorvido pela massa de adsorvente utilizada.

Tabela C.1 - Resultados do estudo cinético para o CSCO.

tempo (min)	mg de Pb/L	q (mg Pb ²⁺ / g amostra)	pH _{final}
0	487,90	0,00	2,90
15	94,00	39,39	3,95
30	56,70	43,12	4,02
70	17,46	47,04	5,26
120	14,59	47,33	5,30
180	14,70	47,32	5,30

Tabela C.2 - Resultados do estudo cinético para o CCCO.

tempo (min)	mg de Pb/L	q (mg Pb ²⁺ / g amostra)	pH _{final}
0	481,80	0	0
15	308,10	17,37	4,35
30	286,30	19,55	4,41
60	265,10	21,67	5,09
120	255,10	22,67	5,52
180	251,50	23,03	5,38

Tabela C.3 - Resultados do estudo cinético para a CO.

tempo [min]	mg de Pb/l	q (mg Pb ²⁺ / g amostra)	pH _{final}
0	484,40	0,00	0,00
15	403,70	8,07	4,54
30	389,20	9,52	4,85
60	383,30	10,11	5,02
120	368,20	11,62	5,52
180	366,50	11,79	5,50

Anexo D

Está indicado neste anexo os resultados obtidos do estudo do equilíbrio da adsorção que permitiram a aplicação dos modelos Langmuir e Freundlich, bem como os valores de pH da solução inicial e do extrato final.

Tabela D.1 –Dados do estudo de equilíbrio para a CO.

Concentração inicial Pb ²⁺ (mg/L)	Ce (mg de Pb/L)	pH	q (mg Pb/ g amostra)	pH inicial	Δ (%)
100,2	1,940	5,739	9,826	3,769	
200,9	63,20	5,400	13,77	3,412	
296,2	146,7	5,739	14,95	3,412	2,41
482,0	313,9	5,601	16,81	3,359	2,02
719,25	527,55	5,488	19,17	3,318	7,07
971,8	806,6	5,1	16,52	3,375	5,02
1436,7	1273,5	5,356	16,32	3,362	1,23

Tabela D.2 – Dados do estudo de equilíbrio para o CCCO.

Concentração inicial Pb ²⁺ (mg/L)	Ce (mg de Pb/L)	pH	q (mg Pb/ g amostra)	pH inicial	Δ (%)
100,5	3,47	6,022	9,703	3,42	
297,4	69,2	5,386	22,82	3,47	
483,1	263,3	5,376	21,98	3,41	3,82
724,05	493,2	5,228	23,085	3,35	4,79
968,6	741,0	5,153	22,76	3,45	1,43
1432,5	1187,4	5,06	24,51	3,49	7,14

Tabela D.3 - Dados do estudo de equilíbrio para a CSCO.

Concentração inicial Pb ²⁺ (mg/l)	Ce [mg de Pb/l]	pH	q (mg Pb/ g amostra)	pH inicial	Δ (%)
99,8	6,92	5,30	9,29	3,92	
301,7	6,39	4,99	29,53	3,35	
484,5	12,1	5,57	47,24	3,74	37,49
737,87	122,31	5,13	61,56	4,05	23,26
992,80	329,40	5,04	66,34	3,96	7,210
1493,75	791,67	5,02	70,21	3,94	5,510
1952,00	1168,00	4,88	78,40	4,12	10,45
2422,00	1653,50	4,92	76,85	4,10	2,017