



REMOÇÃO DE METAIS USANDO CASCA DE AMENDOIM

FILIPE DANIEL DIAS OLIVEIRA

Licenciado em Engenharia Química pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Orientação
Doutora Sónia Adriana Figueiredo

Co-orientação
Doutora Olga Manuela Matos de Freitas

Porto, 2008

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar os meus sinceros agradecimentos e reconhecimento às minhas orientadoras a Doutora Sónia Figueiredo e a Doutora Olga Freitas, pela disponibilidade, apoio prestados no decorrer do trabalho experimental e escrita da tese, indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, Conselho Científico e ao Departamento de Engenharia Química.

Ao GRAQ pela disponibilização das instalações e de todo o suporte técnico para a realização deste trabalho.

A toda a minha família pelo apoio prestado e pelas palavras de incentivo.

A todos os meus amigos, pela companhia e pelo apoio prestado.

A todos o meu muito obrigado!

RESUMO

No presente trabalho pretendeu-se estudar a viabilidade da utilização de um resíduo agrícola – casca de amendoim – como bioissorvente na remoção de metais pesados – cobre (II), níquel (II) e zinco (II) – em solução aquosa.

A escolha deste bioissorvente baseou-se no facto de se saber que se trata de um material natural que revela aptidão para a fixação de iões metálicos, bastante abundante e de baixo custo, podendo vir a ser uma potencial alternativa aos materiais actualmente utilizados.

O trabalho contemplou os seguintes aspectos: caracterização do bioissorvente, estudo da influência da granulometria, ensaios cinéticos num adsorvedor perfeitamente agitado, estudo da influência do pH nos sistemas mono-componente, planeamento factorial para o estudo da influência da força iónica e da razão massa bioissorvente/metálico, isotérmicas de equilíbrio e ensaios em coluna mono e tri-componente.

Seleccionou-se a granulometria de 1,0-2,0 mm para o trabalho experimental. No ensaios cinéticos o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do cobre e do zinco foi o de pseudo-primeira ordem, sendo o de pseudo-segunda-ordem o mais adequado para o níquel.

O estudo da influência do pH permitiu concluir que o valor de pH 5 seria adequado para todos os sistemas.

O planeamento factorial incidiu sobre os sistemas mono-componente, sendo os factores – força iónica e concentração de adsorvente – o objecto de estudo. A partir dos resultados obtidos verificou-se que a capacidade de bioissorção aumenta com o aumento da concentração da casca de amendoim e com a força iónica, apresentando esta uma forte influência.

Os estudos de equilíbrio foram adequadamente descritos pelo modelo de Freundlich, verificando-se uma maior afinidade da casca de amendoim para o cobre.

Nos ensaios em coluna de leito fixo, para o cobre nos sistemas mono e tri-componente, verifica-se que o modelo de Yan é o que melhor descreve a curva de ruptura experimental.

Palavras-chave: casca de amendoim, iões metálicos, sorção, cinética, equilíbrio, coluna leito fixo.

ABSTRACT

The present work intended to study the viability of using agricultural wastes – peanut hulls – as biosorbent for heavy metals removal – copper (II), nickel (II) and zinc (II) – from aqueous solutions.

The choice of this biosorbent was based upon the fact that it is a natural low cost material able to fix metal ions and easily available. So, it might be a potential alternative to commonly used sorbents.

This work focused mainly on the following aspects: biosorbent characterization, kinetic studies into a continuous completely stirred tank reactor, study of the influence of pH in the mono-component systems, factorial experimental design to study the influence of the ionic strength and the reason biosorbent mass/metal, equilibrium isotherms and column studies for the mono and tri-component systems.

The grain size used in this experimental work was 1.0-2.0 mm. In the kinetic studies the model that best fitted the experimental data for copper and zinc was the pseudo-first order model, and the pseudo-second order was the best model for nickel.

The pH influence study showed that the pH of 5 was the most favorable for all systems. The factorial experimental design was focused in the mono-component systems, evaluating the factors – ionic strength (F.I.) and the adsorbent concentration (C_{ads}). From the obtained results it can be said that the biosorption capacity increases with the increasing of peanut hull concentration and ionic strength; this last showed a strong influence.

The equilibrium studies were better described by the Freundlich model. The peanut hulls showed a higher affinity to copper.

In the fixed bed column experiments, for copper in the mono and tri-component system, the Yan's model is the model that fits better the experimental curve.

Key-words: peanut hulls, metal ions, sorption, kinetics, equilibrium, fixed-bed column.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
NOMENCLATURA	x
1. Introdução	1
2. Adsorventes	2
2.1 Adsorventes alternativos de baixo custo	3
2.2 Amendoim	6
2.2.1. Origem, produção e utilização	6
2.2.2. Aplicação da casca de amendoim como adsorvente	7
3. Adsorção	9
3.1. Parâmetros que influenciam a adsorção	11
3.2. Equilíbrio de adsorção	12
3.2.1. Isotérmica de Langmuir – monocomponente	12
3.2.2. Isotérmica de Freundlich – monocomponente	13
3.3. Cinética de adsorção	14
3.3.1. Modelo de pseudo-primeira ordem	15
3.3.2. Modelo pseudo-segunda ordem	16
3.4. Ensaio em coluna de leito fixo	18
3.4.1. Modelo de Thomas	18
3.4.2. Modelo de Yoon-nelson	19
3.4.3. Modelo de Yan	19
4. Materiais e métodos	20
4.1 Material	20
4.2 Reagentes	20
4.3 Equipamentos	20
4.4 Biossorvente	21
4.4.1 Preparação	21
4.4.2 Caracterização	21
4.5 Preparação do material de vidro utilizado	21
4.6 Calibração do espectrofotômetro absorção atômica	21
4.7 Estudo da influência da granulometria	22
4.8 Ensaio cinéticos num adsorvedor perfeitamente agitado	22
4.9 Estudo da influência do pH nos sistemas mono-componente	23
4.10 Planejamento factorial para o estudo da influência da força iônica e da razão massa biossorvente/metal	23
4.11 Isotérmicas de equilíbrio mono e tri-componente	24
4.12 Ensaio em coluna mono e tri-componente	24

5. Resultados e discussão	25
5.1. Caracterização do Biossorvente	25
5.2. Estudo da influência da granulometria nos sistemas mono-componente	25
5.3. Estudos cinéticos dos sistemas mono e tri-componente em reactor perfeitamente agitado	27
5.3.1. Sistemas mono-componente	27
5.3.2. Sistema tri-componente	30
5.4. Estudo da influência do pH nos sistemas mono-componente	32
5.5. Planeamento factorial	33
5.5.1. Níveis dos parâmetros em estudo	33
5.5.2. Análise da variância para o modelo global	34
5.5.3. Análise da variância por factor	35
5.5.4. Superfícies de resposta	37
5.6. Isotérmicas	41
5.6.1. Isotérmicas mono-componente	41
5.6.2. Isotérmica tri-componente	43
5.6.3. Comparação isotérmicas mono e tri-componente	44
5.7. Ensaio em coluna mono e tri-componente	46
6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	50
6.1. Conclusões	50
6.2. Sugestões para trabalhos futuros	52
7. Referências bibliográficas	53
8. Anexos	59

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Capacidade de remoção do cobre, níquel e zinco para as diferentes granulometrias	26
Figura 2 - Ajuste dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Cu(II)/CA ($C_i=17,5$ mg/L, pH=4,07 e T=20 °C).	27
Figura 3 - Ajuste dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Ni(II)/CA ($C_i=21,9$ mg/L, pH=4,15 e T=20 °C).	28
Figura 4 - Ajuste dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Zn(II)/CA ($C_i=21,4$ mg/L, pH=4,12 e T=20 °C).	28
Figura 5 - Ajustes dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)/CA ($C_i=18,2$ mg/L de Cu(II), 20,6 mg/L de Ni(II) e 15,1 mg/L de Zn(II), pH=4,12 e T=20 °C)	30
Figura 6 – Comparação da capacidade de adsorção para o Cu(II), Ni(II) e Zn(II) a diferentes valores de pH	32
Figura 7 – Superfície de resposta para o sistema Cu(II)/CA	37
Figura 8 – Superfície de resposta para o sistema Ni(II)/CA	38
Figura 9 – Superfície de resposta para o sistema Zn(II)/CA	39
Figura 10 – Ajuste do modelo de Freundlich aos valores experimentais para o sistema Cu(II)/CA	41
Figura 11 – Ajuste do modelo de Freundlich aos valores experimentais para o sistema Ni(II)/CA	41
Figura 12 – Ajuste do modelo de Freundlich aos valores experimentais para o sistemas Zn(II)/CA	42
Figura 13 – Isotérmica de Freundlich e os valores experimentais para o sistema tri-componente	43
Figura 14 – Comparação dos sistemas mono e tri-componente para o Cu(II)/CA	44
Figura 15 – Comparação dos sistemas mono e tri-componente para o Ni(II)/CA	44
Figura 16 – Comparação dos sistemas mono e tri-componente para o Zn(II)/CA	45
Figura 17 – Valores experimentais e os respectivos ajustes para os ensaios em coluna do sistema mono-componente Cu(II)/CA	46
Figura 18 – Valores experimentais e os respectivos ajustes para os ensaios em coluna do sistema tri-componente do sistema Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)/CA	47

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características químicas médias da casca de amendoim (em bruto)	7
Tabela 2 – Características físicas da casca de amendoim (em bruto)	8
Tabela 3 – Valores dos parâmetros da caracterização da casca de amendoim	25
Tabela 4 – Valores da capacidade de remoção do cobre, níquel e zinco para as diferentes granulometrias	26
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem	29
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem	29
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para os modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o sistema tri-componente	31
Tabela 8 - Comparação da capacidade de adsorção para o Cu(II), Ni(II) e Zn(II) a diferentes valores de pH	32
Tabela 9 – Níveis dos factores para os sistemas	33
Tabela 10 – Análise da variância (ANOVA) para o sistema Cu (II)/CA	34
Tabela 11 – Análise da variância (ANOVA) para o sistema Ni(II)/CA	34
Tabela 12 – Análise da variância (ANOVA) para o sistema Zn(II)/CA	35
Tabela 13 – Coeficientes estimados e ANOVA por factor para o sistema Cu(II)/CA	35
Tabela 14 – Coeficientes estimados e ANOVA por factor para o sistema Ni(II)/CA	36
Tabela 15 – Coeficientes estimados e ANOVA por factor para o sistema Zn(II)/CA	36
Tabela 16 – Parâmetros da Isotérmica de Freundlich nos sistemas mono-componente	42
Tabela 17 – Parâmetros da Isotérmica de Freundlich no sistema tri-componente	43
Tabela 18 – Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson nos sistemas mono e tri-componente	48
Tabela 19 – Parâmetros do modelo de Thomas nos sistemas mono e tri-componente	48
Tabela 20 – Parâmetros do modelo de Yan nos sistemas mono e tri-componente	48
Tabela 21 – Valores da massa de adsorvente, pH, concentração e quantidade adsorvida nos ensaios do estudo da influência da granulometria	59
Tabela 22 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Cu(II)/CA	60
Tabela 23 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Ni(II)/CA	61
Tabela 24 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Zn(II)/CA	62
Tabela 25 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Tri-componente/CA	63
Tabela 26 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da influência do pH nos sistemas mono-componente	64

Tabela 27 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Cu(II)/CA	65
Tabela 28 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Ni(II)/CA	65
Tabela 29 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Zn(II)/CA	66
Tabela 30 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Tri-componente	66
Tabela 31 – Valores da evolução do pH e das concentrações ao longo do tempo para o ensaio em coluna do sistema Cu(II)/CA	67
Tabela 32 – Valores da evolução do pH e das concentrações ao longo do tempo para o ensaio em coluna tri-componente	69

NOMENCLATURA

Símbolos Romanos

a	ordenada na origem
a_{Ya}	parâmetro empírico do modelo de Yan (adimensional)
b_0	ordenada na origem do polinómio de segundo grau do planeamento experimental
C	concentração de equilíbrio de soluto na fase fluída (mg/L)
C	concentração do metal à saída da coluna (mg/L)
C_0	concentração do metal à entrada da coluna (mg/L)
C_{ads}	concentração adsorvente (mg/L)
F	caudal volumétrico (mL/min)
F.I.	força iónica (mol/L)
HP_0	número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio
HP_t	número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t
K_1	constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
K_2	constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
K_F	constante de Freundlich (mg/g).(L/mg) ^(1/n)
K_L	constante de Langmuir (L/mg)
k_{Th}	constante de velocidade do modelo de Thomas (mL/mg.min)
k_{YN}	constante cinética do modelo de Yoon-Nelson (min^{-1})
n	constante do equilíbrio de adsorção do modelo de Freundlich (adimensional)
P_0	número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio
P_t	número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t
Q	capacidade de bioissorção (mg/g);
q_e	capacidade de bioissorção no equilíbrio (mg/g)
q_t	capacidade de bioissorção no instante t (mg/g).
q_{Th}	capacidade máxima de bioissorção do modelo de Thomas (mg/g)
q_{Ya}	capacidade de bioissorção máxima do modelo de Yan(mg/g)
r^2	coeficiente de determinação
R^2	coeficiente de determinação
$R^2_{máx}$	coeficiente de determinação estatístico máximo
SS	somatório dos quadrados
S^2	variância
t	tempo (min)
V_{ef}	volume de solução ou efluente a tratar (L)

Símbolos Gregos

τ_{50}	tempo requerido para se atingir 50% de saturação (min)
ν	graus de liberdade do sistema

Abreviaturas

ADF	fibra ácido detergente
ADL	lenhina ácido detergente
CA	casca de amendoim
DQM	desvio quadrático médio
EAA	espectofotometria de absorção atômica
NDF	fibra neutro detergente
<i>p-value</i>	valor de prova
rpm	rotações por minuto

1. INTRODUÇÃO

As águas residuais industriais e domésticas podem ser responsáveis por causar danos no meio ambiente, que afectam directamente a saúde humana. Existem relatos de vários episódios devido à contaminação de ambientes aquáticos com metais pesados, que comprovam a toxicidade destes metais. Salientam-se os episódios trágicos de Minamata, envenenamento com mercúrio, e a doença de "Itai-Itai" no Japão derivada da toxicidade do cádmio. Os metais podem ser distinguidos de outros poluentes tóxicos, dado que são não-biodegradáveis, podendo assim acumular-se nos tecidos vivos e consecutivamente na cadeia alimentar. Uma grande variedade de indústrias é responsável pela descarga das suas águas residuais, contendo metais pesados, para o ambiente (Braukmann, 1990), nomeadamente as indústrias produtoras de ferro e aço, de metais não-ferrosos, processamento de minerais, produção de pigmentos, de tintas e fotográficas e ainda de acabamento de superfícies. Contudo não são apenas as águas residuais a principal fonte destes poluentes, por exemplo, grandes quantidades de chumbo e cobre são libertadas para o meio ambiente, provenientes de equipamentos eléctricos, tubagens, catalisadores químicos.

As principais técnicas utilizadas para reduzir o teor de metais pesados nos efluentes, incluem a precipitação com cal, permuta iónica, adsorção com carvão activado (Dean *et al.*, 1972) e métodos electrolíticos (Braukmann, 1990). Apesar de muito eficazes, estes métodos apresentam algumas limitações: envolvem grandes investimentos, elevados custos operacionais e geram, normalmente, resíduos secundários perigosos, como as lamas resultantes dos processos de precipitação. Por outro lado, a permuta iónica, osmose inversa e a adsorção são técnicas mais atractivas porque permitem remover os metais do efluente e recuperá-los numa fase posterior. A osmose inversa exige grandes investimentos e elevados custos de operação. A adsorção e a permuta iónica apresentam vantagens, dado serem processos de simples implementação, reflectindo-se em menores custos de investimento. O carvão activado é reconhecido como um adsorvente altamente eficaz na remoção de iões metálicos a partir de efluentes diluídos e concentrados da indústria metalomecânica (Netzer and Hughes, 1984; Reed and Arunachalam, 1994) mas, este processo tem sido pouco usado por pequenas e médias indústrias devido ao elevado custo deste material. Por esta razão, o uso de adsorventes de baixo custo para a remoção de metais pesados de águas residuais ganhou destaque. No entanto, têm vindo a ser feitos esforços no sentido de desenvolver novos adsorventes e melhorar as características dos já existentes, para serem considerados como uma alternativa ao carvão activado.

A ideia de usar vários produtos e subprodutos agrícolas para a remoção de metais pesados em solução tem vindo a ser investigada por vários autores (Kumar, 2006).

2. ADSORVENTES

Sendo a adsorção um fenómeno essencialmente de superfície, o primeiro passo para um processo de adsorção ser eficiente é a escolha de um adsorvente com elevada área superficial específica, o que implica uma estrutura altamente porosa. As propriedades do adsorvente dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida.

Paralelamente é desejável selectividade elevada, capacidade elevada, resistência elevada, estabilidade química e térmica, resistência mecânica adequada, resistência à incrustação e longo tempo de serviço, e preferencialmente deve estar disponível localmente em grandes quantidades e a um baixo custo.

Pelo facto de reunirem grande parte das características acima referidas, os adsorventes actualmente mais utilizados à escala industrial são o carvão activado, a sílica-gel, a alumina activada, os peneiros moleculares e certas argilas activadas térmica e quimicamente (Guimarães *et al*, 2004; Ávila e Farinha, 2006). Os chamados adsorventes amorfos – carvão activado, sílica-gel e alumina activada, apresentam áreas específicas entre 200-1000 m²/g, e uma vasta gama de tamanho de poros, enquanto os peneiros moleculares, por serem materiais cristalinos, apresentam uma distribuição de tamanho de poros uniforme, definido pela estrutura cristalina (5).

No entanto, nos últimos anos, devido a questões essencialmente de ordem económica, têm-se vindo a intensificar a realização de pesquisas visando descobrir e produzir adsorventes alternativos ao carvão activado. A atenção tem sido direccionada para vários suportes sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo. O custo é, na verdade, um importante parâmetro para comparar os materiais adsorventes e determinar a opção a seguir.

2.1 ADSORVENTES ALTERNATIVOS DE BAIXO CUSTO

Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se os seus custos de processamento forem reduzidos, for abundante na natureza, se for um subproduto ou um resíduo de uma indústria (Bailey *et al*, 1999).

Apresentam-se de seguida, alguns estudos em que foram testados adsorventes de baixo custo no tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados.

- McKay (1996) investigou a utilização como sorventes da turfa, da lenhina e da serradura de madeira. Numerosas experiências realizadas durante vários anos demonstraram a capacidade da turfa e da lenhina para a melhoria da qualidade de águas naturais.
- Vários materiais lenhinocelulósicos (kenaf, alfalfa, junípero e álamo) foram investigados por Han (1999). Os seus resultados mostram que estes materiais são eficazes como adsorventes dos metais Cd (II), Cu (II), Ni (II) e Zn (II).
- A remoção do cobre de uma solução por resíduos da maçã foi descrita por Lee e Yang (1997).
- Marshall e Champagne (1995) avaliaram subprodutos provenientes da casca de soja e da semente de algodão, palha de arroz e bagaço da cana-de-açúcar como adsorventes de iões metálicos em soluções aquosas. Nos testes usando águas residuais contaminadas com concentrações ambientais inaceitáveis de Zn(II), Cu(II) e Ni(II), a percentagem de iões dos metais adsorvidos variaram de 53,4 a 99,8%, conforme o ião metálico presente na água contaminada. Embora não sejam tão eficazes quanto uma resina comercial na remoção dos metais pesados, as cascas de soja e de semente de algodão poderiam ser adsorventes úteis na remoção de metais, especialmente se se tiver em consideração o seu custo baixo e a disponibilidade elevada destes materiais.
- Vazquez *et al.* (1994) estudaram a adsorção à temperatura ambiente dos catiões metálicos Zn (II), Cu (II), e Pb (II) pela casca de pinheiro bravo pré-tratada com solução acidificada de formaldeído. Eles investigaram a influência das condições do pré-tratamento e do pH da solução na capacidade de adsorção dos catiões pela casca e verificaram que a casca era um excelente adsorvente para a remoção de iões tóxicos das águas contaminadas com uma eficiência comparável à dos adsorventes comercialmente disponíveis, mas com um custo reduzido. Em circunstâncias favoráveis, as fracções do ião adsorvido foram: 85-95% para o Pb (II); 55-85% para o Cu (II) e 51-57% para o Zn (II).

- Periasamy e Namasivayam (1994) estudaram o uso de carvão activado, preparado a partir da casca de amendoim (CA), para a adsorção do Cd (II) numa água residual contaminada. Foi verificado uma remoção de aproximadamente 20 mg/L de Cd (II) por 0,7 g de CA/L de solução aquosa, numa gama de pH entre 3,5-9,5. Um estudo comparativo com carvão activado granulado comercial (CAG) mostrou que a capacidade de adsorção da CA foi 31 vezes superior.
- Vasconcelos e Beça (1994) investigaram a possibilidade de usar a casca de pinheiro para a descontaminação de águas residuais contendo os seguintes metais pesados: Pb (II), Cd (II) e Cr (III). Os autores concluíram que a dimensão das partículas de adsorvente e respectiva quantidade, assim como, o pH da solução e a concentração do ião metálico são factores importantes, que devem ser tidos em consideração. Os investigadores consideram que, em circunstâncias óptimas de operação, a casca do pinheiro pode ser usada com sucesso para resolver os problemas da poluição de águas residuais industriais.
- Orhan e Buyukgungor (1993) usaram restos de folhas de chá, café turco, borras de café, cascas de noz como adsorventes para remover os metais pesados de águas residuais. Estes estudos demonstraram que os adsorventes apresentam um bom potencial de adsorção para o Al (III). As eficiências de adsorção atingidas numa água residual “sintética” contendo os iões metálicos Cr (VI), Cd (II) e Al (III) para o Al (III) foram de 98, 99, 96 e 96% para os resíduos de chá, café turco, borras de café, e casca da noz, respectivamente.

Atendendo à sua disponibilidade elevada e ao seu baixo custo (podendo-se evitar a necessidade de regeneração), outros materiais investigados foram: o algodão (Roberts e Rowland, 1973), restos de nozes (Randall *et al.*, 1974), cascas de amendoim (Randall *et al.*, 1975 e 1978) resíduos de cana-de-açúcar e pele da cebola (Kumar e Dara, 1982), borras de café (Macchi *et al.*, 1986), restos da maçã (Maranon e Sastre, 1991), fibras de lã (Balkose e Baltacioglu, 1992), casca da semente de algodão, palha do arroz, casca de soja (Marshall e Champagne, 1995) e palha do linho (Taylor *et al.*, 1994).

A aplicação à escala industrial destes materiais alternativos poderá, no entanto, ser limitada pelos seguintes factores:

- a inconstância de características e de disponibilidade destes materiais (Guibal, 2004);
- as características das partículas destes materiais podem introduzir limitações hidrodinâmicas e incrustações que dificultam a sua aplicação em colunas de grande escala;
- a necessidade de um pré-tratamento pode fazer com que o processo não seja economicamente atractivo;
- cada adsorvente possui afinidades específicas, podendo dificultar a sua aplicação industrial tendo em conta a heterogeneidade e variabilidade dos efluentes;
- a eficácia do tratamento depende, não só das propriedades do adsorvente ou da substância adsorvida, mas também das condições do processo de adsorção: pH, força iónica, temperatura, tempo de contacto e concentração do adsorvente e do adsorvato. O desenvolvimento das tecnologias de adsorção requer uma investigação mais aprofundada da aplicabilidade de adsorventes alternativos no tratamento de efluentes industriais reais.

Existe pouca informação acerca da reprodutibilidade das condições de adsorção e dos dados de equilíbrio de adsorção. O conhecimento da estabilidade físico-química dos materiais e da reprodutibilidade das condições de adsorção são fundamentais para a sua aplicação a nível industrial. O estudo dos dados de equilíbrio de adsorção, bem como os modelos cinéticos e de transferência de massa são essenciais para prever o comportamento do sistema (Allen *et al*, 2004).

2.2 AMENDOIM

2.2.1. ORIGEM, PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO

Amendoim é a designação de plantas da família das Leguminosas e do género *Arachys*. O amendoim, *Arachis hypogaea*, é uma erva anual prostrada. As suas folhas possuem quatro folíolos ovados e as flores reúnem-se em espigas. O tubo do cálice é alongado, filiforme e os estames são monodelfos. O ovário está inserido num ginóforo que depois de fecundado se alonga extraordinariamente obrigando o ovário a penetrar no solo. Os frutos, vagens, amadurecem no solo, em geral, com quatro sementes.

Foi introduzida pelos portugueses em África, mas é originária da América do Sul. O amendoim é particularmente adaptado a regiões tropicais, subtropicais e temperadas quentes (40 °S a 40 °N) incluindo cerca de 2/3 do território português.

As suas sementes são comestíveis e muito ricas em óleo. Uma parte significativa de amendoins é consumida pelas populações das zonas produtoras na sua alimentação. Nos países importadores o amendoim é, fundamentalmente, uma matéria-prima para extracção de um óleo alimentar e produção de manteiga (4).

A produção anual de amendoim ronda as $3,7 \times 10^7$ toneladas (incluindo a casca), estima-se que a é China responsável por 40%, a Índia por 20% e a Nigéria por 7%. Na Europa são produzidos $2,3 \times 10^4$ toneladas.

Estados Unidos e Argentina são os maiores exportadores, devido à melhor qualidade dos grãos. O Japão e a Europa são os maiores importadores. O amendoim ocupa hoje a quarta posição entre as oleaginosas cultivadas no mundo, ocupando de cerca de 22,5 milhões de hectares.

Dois terços da produção mundial de amendoim são utilizados na produção de óleo de amendoim (8% do total mundial de óleos alimentares). Do restante, a maioria é consumida torrada ou transformada em manteiga de amendoim (principalmente nos E.U.A.).

Da transformação do amendoim resultam, como resíduos, enormes quantidades de cascas e películas (Azevedo *et al.*, 2002).

As cascas, ricas em fibras, lenhina e pentosanos, são aproveitadas para queima, em alimentação animal e em vários materiais.

As películas são maioritariamente descartadas e uma pequena parte usada em rações animais, com um valor de cerca de 15€/tonelada. Sabe-se, no entanto, que estas películas têm na sua constituição diversos polifenóis (ácidos fenólicos, flavonóides e estilbenos) os quais possuem um elevado valor potencial para as indústrias farmacêutica, alimentar e cosmética.

2.2.2. APLICAÇÃO DA CASCA DE AMENDOIM COMO ADSORVENTE

A casca de amendoim é um subproduto agrícola abundante, barato e renovável. Além das já referidas possibilidades de valorização, alguns estudos revelam que este material (com ou sem pré-tratamento) pode ser eficiente na remoção de metais em soluções aquosas por adsorção e/ou permuta iónica (sorção).

Entretanto a investigação realizada nesta área ainda não permitiu produzir/desenvolver comercialmente este adsorvente, como meio filtrante, principalmente porque as suas características químicas e físicas (Tabelas 1 e 2) não se adequam a aplicações em grande escala. Para além disso, na última década, o sucesso das resinas sintéticas em aplicações industriais atrasou o desenvolvimento da investigação na área dos adsorventes naturais, que voltaram novamente a suscitar interesse, não só por motivos económicos mas também numa perspectiva de desenvolvimento sustentável (Brown *et al.*, 2000).

O tratamento de águas residuais com baixas concentrações de metais é um problema de difícil resolução. Nesta situação, os métodos convencionais, como a precipitação, são economicamente desfavoráveis ou tecnicamente complicados (Horacek *et al.*, 1994)

Foi verificado (Brown *et al.*, 2000) que mesmo para baixas concentrações de metais a casca de amendoim é eficaz, ainda que possua uma taxa de remoção inferior à das resinas iónicas convencionais. No entanto, o seu baixo custo torna esta opção bastante atractiva.

Tabela 1 – Características químicas médias da casca de amendoim (em bruto) (Brown *et al.*, 2000).

Composição	Percentagem mássica (%)
Humidade	8-10
Proteínas	6-7
Gordura	1
Fibras	60-70
Celulose	34-45
Lenhina	27-33
Resíduo mineral	2-4

Tabela 2 – Características físicas da casca de amendoim (em bruto) (Brown *et al.*, 2000).

Propriedades	
Massa volúmica	80-112 kg/m ³
Porosidade	61,7%
Solubilidade em H ₂ O	0,74%
Solubilidade em [HCl] = 0,25 mol/L	2,25%
pH	6,68

3. ADSORÇÃO

O fenómeno da adsorção é conhecido desde o séc. XVIII, quando foi observado que uma determinada espécie de carvão retinha nos seus poros grandes quantidades de vapor de água, o qual era libertado depois de submetido a aquecimento (Alves, 2005) mas, a sua aplicação à escala industrial é mais recente e tem vindo a evoluir à medida que o conhecimento sobre esta área tem vindo a ser aprofundado. No entanto, ainda não são de todo compreendidos os mecanismos deste processo, em função das variáveis que contribuem para o desempenho dos adsorventes (McKay, 1996).

Este é, frequentemente, o método mais económico de separação, se as espécies a remover estiverem presentes em concentrações relativamente baixas. A adsorção possui inúmeras aplicações a nível industrial, como sejam (Geda, 2006; Guimarães *et al.*, 2004):

- desumidificação de ar e outros gases;
- remoção de odores e impurezas de gases industriais;
- recuperação de vapores de solventes a partir de misturas diluídas com ar e outros gases;
- fraccionamento de misturas gasosas de hidrocarbonetos;
- remoção de humidade dissolvida em gasolina;
- descoloração de produtos petrolíferos;
- descoloração de soluções aquosas de açúcar;
- remoção de corantes de óleos e xaropes;
- purificação de óleos vegetais e animais.

A adsorção é um processo de interface, que ocorre devido à existência de forças não compensadas na superfície do sólido, entre a superfície de um sólido e uma fase fluida (gasosa ou líquida). Um sólido será tanto melhor adsorvente quanto maior for a sua superfície externa e interna (área total dos poros), sendo esta última a que mais contribui para a sua capacidade de adsorção. Um sólido, poroso, poderá fixar uma ou mais espécies que originalmente se encontravam na fase fluida, espécies essas, denominadas adsorvatos. A fase sólida onde se observa a adsorção designa-se por adsorvente (McKay, 1996).

A adsorção ocorre principalmente no interior dos poros, pois é aí que se concentra a maior área superficial disponível para adsorção. Estes poros podem ser classificados de acordo com os seus diâmetros: os macroporos possuem diâmetros superiores a 50 nm; os mesoporos possuem diâmetros entre 2 a 50 nm; os microporos possuem diâmetros inferiores a 2 nm.

Num processo de adsorção, as moléculas, átomos ou iões dum fluido atingem a superfície do adsorvente onde se ligam por forças de natureza física, mais fracas (podendo o processo ser reversível), ou mesmo através de ligações químicas (processo normalmente irreversível).

Na adsorção física, as forças envolvidas são geralmente do tipo electrostático, podendo ser forças de dispersão de London, dipolo-dipolo, pontes de hidrogénio e ião-dipolo. Neste processo podem-se formar múltiplas camadas de adsorvato sobre a superfície do sólido. Na adsorção física, a individualidade do adsorvato e o adsorvente são preservados. O processo é frequentemente exotérmico, logo favorecido por temperaturas baixas e com um calor de adsorção baixo.

Quando se estabelecem ligações químicas, ainda que não haja a formação de uma nova substância, considera-se uma adsorção química, contrariamente à anterior, é a maioria das vezes irreversível, possui um calor de adsorção elevado (da mesma ordem de grandeza que um calor de reacção), é favorecida por temperaturas mais elevadas, dado que é um processo activado, e forma unicamente uma camada de adsorvato sobre a superfície sólida. Na adsorção química, há transferência ou partilha de electrões, ou uma alteração do adsorvato (Guimarães *et al.*, 2004).

Nos materiais naturais, devido às suas características físicas e químicas específicas, é frequente que, quando utilizados como adsorventes, ocorra simultaneamente permuta iónica, isto é, cada ião removido da solução vai ser trocado por outro/s com a mesma carga. O conjunto dos dois fenómenos é designado por sorção e a extensão relativa de cada um dos fenómenos deve ser investigada para cada sistema em estudo.

De seguida apresentam-se algumas bases teóricas da adsorção, supondo-se que a remoção dos metais pela casca de amendoim seja o principal fenómeno responsável pela sua remoção. De qualquer forma, as bases teóricas a seguir descritas para a adsorção, são na sua maioria aplicáveis quando ocorre simultaneamente permuta iónica.

3.1. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO

A extensão dos processos de adsorção depende de vários factores dos quais se destacam (Geada, 2006; McKay, 1996; (2) e (3)):

- natureza do adsorvente – área específica, porosidade, forças de resistência, densidade, tamanho e distribuição dos poros, grupos de superfície;
- natureza do adsorvato – a adsorção do adsorvato é inversamente proporcional à sua solubilidade no solvente, ou seja, quanto maior a solubilidade mais forte é a ligação do adsorvato/solvente e menos extensa é a adsorção (Regra de Lundelius);
- pH – ao efectuar a ionização das substâncias em solução influencia-se a sua adsorção; o pH pode ter influência sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície, visto o ião hidrogénio ser fortemente adsorvido;
- temperatura – especificamente na adsorção física, que tem características exotérmicas, a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura; na adsorção química, em fase líquida, pequenas variações de temperatura não têm uma influência significativa no processo de adsorção;
- concentração de soluto na solução – a adsorção aumenta com a concentração, uma vez que aumenta a força directriz no processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida;
- presenças de outros solutos que competem para os mesmos centros activos reduzem a adsorção da espécie pretendida;
- interacções específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre aquele e outras substâncias adsorvidas;
- interacções específicas derivadas de ter ocorrido adsorção química.

O estudo do efeito dos diferentes parâmetros que influenciam a adsorção pode ser feito recorrendo à metodologia do desenho factorial. Esta metodologia permite a optimização de sistemas, nomeadamente sistemas complexos influenciados por vários parâmetros, com redução do número de ensaios a realizar (Barker, 1985; Box *et al.*, 1978). Contudo, é necessário ter algum conhecimento prévio do comportamento do sistema para se poder definir quais as variáveis a considerar e em que níveis. Nos últimos anos esta metodologia tem sido muito usada para otimizar e avaliar as interacções entre factores independentes em processos químicos e bioquímicos (Amini *et al.*, 2007).

3.2. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Uma isotérmica de adsorção representa a relação existente no equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvido e a sua concentração na solução, a uma dada temperatura. No equilíbrio, a concentração de soluto em solução mantém-se constante. Existem diversos modelos de equilíbrio, alguns têm uma fundamentação teórica, contudo outros têm uma natureza mais empírica. Em soluções aquosas têm vindo a ser utilizados, com sucesso modelos simples, como os de Langmuir e de Freundlich para representação dos resultados experimentais.

3.2.1. ISOTÉRMICA DE LANGMUIR – MONOCOMPONENTE

Este modelo descreve os sistemas adsorvato/adsorvente em que a extensão da cobertura do adsorvato está limitada a uma monocamada. Embora a isotérmica seja geralmente mais apropriada para a descrição da adsorção química, a equação também pode ser utilizada nalguns sistemas com coberturas moderadamente baixas e pode ser adaptada para descrever o comportamento de sistemas binários (1).

A isotérmica foi formulada na base de um equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase fluida. As suposições implícitas são (Alves, 2005):

- não existe nenhuma interação entre moléculas adsorvidas, assim o calor de adsorção é constante e independente do grau de cobertura;
- cada molécula do adsorvato ocupa somente um centro activo;
- aplica-se a superfícies homogéneas, correspondendo à formação de uma monocamada adsorvida;
- em todos os locais de adsorção a ligação tem a mesma força;
- a adsorção é reversível;
- adsorção é máxima quando a monocamada se encontra saturada de moléculas de adsorvato.
-

No equilíbrio, a isotérmica de Langmuir pode ser apresentada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad [1]$$

Onde:

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de massa de adsorvente, no equilíbrio (mg/g);

Q – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção) (mg/g);

K_L – constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L/mg);

C – concentração de equilíbrio de soluto na fase fluida (mg/L).

3.2.2. ISOTÉRMICA DE FREUNDLICH – MONOCOMPONENTE

Em muitas situações o calor de adsorção diminui quando aumenta a extensão da adsorção. Este declínio no calor de adsorção é logarítmico, implicando que os locais de adsorção estão distribuídos exponencialmente em função da energia de adsorção. Esta isotérmica não indica um limite de adsorção quando a cobertura é suficiente para ocupar uma monocamada ($\theta = 1$). A equação empírica, desenvolvida para superfícies heterogéneas, que descreve tal relação é a isotérmica de Freundlich, dada como:

$$q_e = K_F \cdot C^{(1/n)} \quad [2]$$

onde

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

K_F – constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção, relacionada com a energia de adsorção (mg/g).(L/mg)^(1/n);

C – concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg/L).

n – constante do equilíbrio de adsorção indicadora da afinidade e capacidade de um sistema de adsorvente/adsorvato.

A adsorção é favorável quando $1/n < 1$ ou $n > 1$. Esta constante representa as interações recíprocas das espécies. Valores de n compreendidos entre 2 e 10 representam uma boa adsorção. Os valores experimentais de n são, normalmente, maiores que a unidade (McKay, 1996).

3.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Embora as leis termodinâmicas determinem o estado de equilíbrio de um sistema, a remoção de compostos no tratamento de águas é geralmente controlada pela velocidade de adsorção durante o contacto com o adsorvente.

O estudo da cinética de adsorção no tratamento de águas residuais é importante, visto fornecer informações acerca do mecanismo de remoção, permitindo avaliar a eficiência do processo e prever a velocidade com que um dado poluente é removido da solução.

Diversos factores afectam a cinética de adsorção, tais como, o tamanho das partículas do adsorvente, a temperatura, o pH e a concentração inicial de corante.

Para sólidos porosos, este processo pode ser dividido em quatro etapas fundamentais:

- movimento do soluto do seio da solução até ao filme do líquido superficial que envolve a partícula de adsorvente;
- difusão do soluto através do filme até ao exterior da superfície da partícula de adsorvente, também chamada transferência de massa no filme ou difusão através da camada limite (difusão externa);
- difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do adsorvente para os locais de sorção (difusão interna);
- ligação do soluto à estrutura interna do sólido (adsorção/sorção).

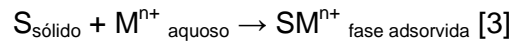
Estas etapas podem ser vistas como um conjunto de resistências em série à transferência de massa, exceptuando o primeiro e o último passo que são extremamente rápidos e, como tal, essa resistência é desprezável no estudo da cinética de adsorção.

Existem modelos matemáticos completos que permitem uma descrição pormenorizada da cinética do sistema em estudo, no entanto, aqui foram apenas considerados dois modelos, dos mais simples, para aplicar ao sistema em estudo, os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem que a seguir se descrevem. Apesar da simplicidade destes modelos, que permite um processamento mais rápido dos dados, pretende-se simultaneamente otimizar as previsões teóricas desses resultados, de forma a poder comparar com outros sistemas ou outras condições de operação (Martins, 2004).

3.3.1. MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren em 1898. Foi o primeiro modelo utilizado para descrever a sorção num sistema líquido/sólido, baseada na capacidade do sólido.

Este modelo considera que um íão de soluto fixado num sítio de adsorção e que a cobertura inicial da superfície do adsorvente é nula. A equação química correspondente é:



onde

S – centro activo na superfície do adsorvente;

M^{n+} - íão metálico.

A equação de pseudo-primeira ordem escreve-se como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad [4]$$

K_1 – constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_t – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg/g).

Integrando a equação 4, com as condições fronteira

$$\begin{cases} t = 0; q_t = 0 \\ t = t; q_t = q_t \end{cases}$$

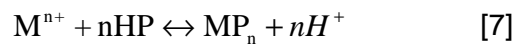
E rearranjando-a, vem:

$$q_t = q_e \times [1 - \exp(-K_1 \times t)] \quad [5]$$

Conhecendo q_e a partir da isotérmica, ou experimentalmente, a constante de pseudo-primeira ordem (K_1) pode ser obtida por ajuste aos dados experimentais (Martins, 2004).

3.3.2. MODELO PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudo-segunda ordem parte do pressuposto de que um adsorvente contém grupos funcionais polares carregados negativamente (aldeídos, ácidos, fenólicos e acetonas), que podem estar envolvidos nas ligações químicas e são responsáveis pela capacidade do adsorvente. A reação pode ser representada em dois passos, como inicialmente proposto por Coleman *et al.* em 1956:



em que

P^- e HP – sítios polares na superfície adsorvente;

M^{n+} - íons de soluto com valência n .

A equação de velocidade de pseudo-segunda ordem baseada na capacidade de sorção de equilíbrio pode ser obtida das reações [6] e [7]. Considerando que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios activos ocupados no adsorvente, a expressão para a velocidade é dada por:

$$\frac{dP_t}{dt} = K_2 \times (P_0 - P_t)^2 \quad [8]$$

$$\frac{dHP_t}{dt} = K_2 \times (HP_0 - HP_t)^2 \quad [9]$$

Em que:

HP_t e P_t – número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t ;

HP_0 e P_0 – número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio.

A velocidade de sorção pode reescrever-se como se segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad [10]$$

K_2 – constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.min);

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_t – quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente no instante t (mg/g).

Integrando a equação (10) para as condições fronteira

$$\begin{cases} t = 0; q_t = 0 \\ t = t; q_t = q_t \end{cases}$$

Obtém-se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = K_2 \times t \quad [11]$$

Esta equação pode ser representada na forma:

$$q_t = \frac{q_e^2 \times K_2 \times t}{1 + q_e \times K_2 \times t} \quad [12]$$

ou

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \times K_2} + \frac{t}{q_e} \quad [13]$$

Onde h_0 representa a velocidade de sorção inicial (quando $t \rightarrow 0$):

$$h_0 = q_e^2 K_2 \quad [14]$$

A partir da equação [13] podem-se determinar ambos os parâmetros, recorrendo a programas de regressão para funções não lineares, em alternativa, a representação gráfica de t/q_t vs t permite determinar q_e e K_2 a partir do declive e da ordenada na origem da recta, não havendo necessidade de conhecer qualquer parâmetro antecipadamente (Martins, 2004).

3.4. ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Na prática, a sorção de metais pesados é mais eficaz quando realizada em colunas de leito fixo do que em reactor perfeitamente agitado. No entanto, os sistemas em coluna não permitem o uso de suspensões e são limitados pela perda de carga provocada pela presença do adsorvente. Em sistemas perfeitamente agitados é possível o uso de suspensões, mas tem a desvantagem das concentrações de soluto à saída poderem ser demasiado elevadas e de poder ocorrer o desgaste e consequente arrastamento de partículas de adsorvente para a saída (Boaventura *et al.*, 2007).

O desenho e a optimização das colunas de leito fixo envolve o emprego de modelos matemáticos que devem ser usados para descrever e prever a curva de ruptura, com o objectivo de transpor os dados para outra escala.

Alguns modelos empíricos propostos na literatura são os de Thomas, Yoon-Nelson e Yan, descrevendo de uma maneira simples o fenómeno de biossorção na coluna de leito fixo. No entanto há que ressaltar a falta de rigor teórico de alguns modelos (Freitas, 2007).

3.4.1. MODELO DE THOMAS

Um dos modelos mais usados é o modelo de Thomas, que data de 1944, e é representado pela seguinte equação (Aksu e Gönen, 2004):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{F}(q_{Th} m - C_0 V_{ef})\right)} \quad [15]$$

onde C_0 (mg L^{-1}) e C são as concentrações do metal à entrada e à saída da coluna, k_{Th} ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de Thomas, F (mL min^{-1}) é o caudal volumétrico, q_{Th} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de biossorção ($=q_L$) e V_{ef} (L) é o volume de solução ou efluente a tratar.

O modelo de Thomas baseia-se numa cinética de reacção de 2ª ordem reversível, assume cinética química de Langmuir para a adsorção-dessorção, inexistência de dispersão axial e um factor de separação constante, aplicando-se para isotérmicas favoráveis e não favoráveis. O modelo é apropriado para processos de adsorção onde as difusões internas e externas não são o passo limitante (Aksu e Gönen, 2004).

3.4.2. MODELO DE YOON-NELSON

O modelo Yoon-Nelson foi desenvolvido para descrever as curvas de ruptura de gases ou vapores em carvão activado (Aksu e Gönen, 2004). Este modelo além de ser mais simples que os restantes modelos, também não necessita de dados relativos às características do adsorbato, tipo de adsorbente e propriedades físicas do sistema. O modelo é expresso pela equação 16.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} t - \tau_{YN} k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} t - \tau_{YN} k_{YN})} \quad [16]$$

onde t (min) é o tempo, k_{YN} (min^{-1}) é a constante cinética de Yoon-Nelson e τ_{YN} (min) o tempo requerido para se atingir 50% de saturação.

3.4.3. MODELO DE YAN

O modelo de Yan (Yan *et al.*, 2001) foi desenvolvido com base no modelo de Bohart-Adams (1920) para descrever as curvas de ruptura de bioadsorção de metais usando *Mucor rouxii* imobilizado. O modelo pode ser expresso pela seguinte equação (Lodeiro *et al.*, 2006):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{0,001 C_0 F}{q_{Ya} m} t \right)^{a_{Ya}}} \quad [17]$$

onde q_{Ya} (mg g^{-1}) é a capacidade de bioadsorção máxima e a_{Ya} é um parâmetro empírico.

Este modelo apresenta a vantagem de prever o comportamento completo das curvas de ruptura com bastante exactidão; no entanto, é difícil de relacionar o parâmetro a_{Ya} com as condições experimentais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais, materiais, reagentes e equipamentos usados para cada um dos diferentes ensaios realizados.

4.1 MATERIAL

Além de material de vidro de uso corrente no laboratório foram ainda utilizados:

- Filtros Fibra de Vidro Albet AC-045-47 de 0,45 μm
- Kit de filtração por vácuo

4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram:

- HCl (p.a.)
- NaOH (p.a.)
- KNO_3 (p.a.)
- HNO_3
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) - Riedel-de-Haën – CAS n.º 10031 – 43 – 3
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) - Fluka Chemika – CAS n.º 13478 – 00 - 7
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) - Riedel-de-Haën – CAS n.º 19154 – 63 - 6

4.3 EQUIPAMENTOS

Neste trabalho foram usados os seguintes equipamentos:

- Balança analítica (Sartorius, BP211D)
- Medidor de pH (Crison, GLP22; eléctrodo: Consort)
- Incubadora termostaticada com agitação orbital (P-Selecta, Hotcold)
- Placa de agitação orbital (P-Selecta, Rotabit)
- Placa de agitação magnética (Velp, Multi 15 Stirrer)
- Placa de agitação magnética (Nahita, Model 690/1)
- Bomba de vácuo (Dinko, D-95)
- Espectrofotómetro absorção atómica (EAA) (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments)

4.4 BIOSORVENTE

4.4.1 PREPARAÇÃO

A casca de amendoim foi moída e classificada granulometricamente, usando um conjunto de peneiros, nas seguintes fracções: 0,250 – 0,355 mm; 0,710 – 1,0 mm e 1,0 – 2,0 mm. Posteriormente, foi lavada com água desionizada para remoção de finos (Oliveira e Paula, 2007).

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO

A amostra utilizada na caracterização da casca de amendoim foi previamente moída em moinho equipado com crivo de 1,0 mm, seguindo-se a determinação dos seguintes parâmetros:

- matéria seca, recorrendo à secagem em estufa com circulação forçada de ar a 65°C;
- proteína bruta, calculada como sendo N Kjeldahl, cuja determinação seguiu a norma da AOAC (1990);
- gordura bruta, doseada por extracção com éter de petróleo, utilizando um sistema Gerhart Soxtherm 2000 Automatic;
- constituintes da parede celular - fibra neutro detergente (NDF - que inclui a hemicelulose, celulose e lenhina), fibra ácido detergente (ADF – que engloba a celulose e lenhina) e a lenhina ácido detergente (ADL) determinados de acordo com Van Soest *et al.* (1991);
- teor em cinzas, pela norma da AOAC (1990).

4.5 PREPARAÇÃO DO MATERIAL DE VIDRO UTILIZADO

Todo o material de vidro usado no trabalho experimental foi lavado com ácido nítrico a 5%.

4.6 CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÓMETRO ABSORÇÃO ATÓMICA

O equipamento foi calibrado, de acordo com o metal, com as seguintes soluções padrão na gama: 0,5 - 10 mg/L para o cobre, 0,2 - 2 mg/L para zinco e 1 - 10 mg/L para o níquel.

4.7 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA

As soluções de metal (cobre, níquel ou zinco) foram preparadas com uma concentração de 10 mg/L. Após a dissolução do sal em água desionizada, o pH foi ajustado, para um valor próximo de 4 usando soluções de ácido clorídrico ou de hidróxido de sódio. O valor de pH foi medido usando um medidor de pH (Crison, GLP22; eléctrodo Consort). Prepararam-se 4 experiências, três com uma massa de aproximadamente 0,2 g de casca de amendoim de diferentes granulometrias e a quarta contendo apenas a solução (ensaio em branco). Para cada um dos matrizes mediu-se 50,00 mL de solução de metal. Posteriormente, os matrizes tapados foram colocados numa placa com agitação orbital (P-Selecta, Rotabit) a 120 rpm, dentro de uma incubadora termostaticada (P-Selecta, Hotcold) à temperatura de 20 °C, durante 14 dias. No final dos ensaios as amostras foram filtradas, determinando-se de seguida a concentração de metal no EAA (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments).

4.8 ENSAIOS CINÉTICOS NUM ADSORVEDOR PERFEITAMENTE AGITADO

Preparou-se uma solução de metal (cobre, níquel ou zinco) com a concentração de 20 mg/L, ajustada a pH 4. Retirou-se uma amostra da solução de 100,00 mL, para determinar a concentração inicial do ensaio. Num gobelé, adicionou-se a 900 mL de solução 4 gramas de biossorvente pesadas rigorosamente. Colocou-se o gobelé numa placa de agitação magnética (Nahita, Model 690/1). Para tempos pré-definidos, retiraram-se amostras de 10,00 mL, durante 180 minutos. As amostras foram filtradas e analisadas no EAA (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments). Realizou-se também um ensaio tri-componente nas mesmas condições experimentais. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (20 °C).

4.9 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NOS SISTEMAS MONO-COMPONENTE

Pesou-se para cada matraz rigorosamente 0,2 gramas de biossorvente e adicionou-se 50,00 mL de solução a 20 mg/L de metal (níquel, cobre ou zinco) tendo-se ajustado a diferentes valores de pH (3, 4, 5 ou 6). Colocaram-se os matrizes tapados numa placa de agitação magnética (Velp, Multi 15 Stirrer), dentro de uma incubadora termostaticada (P-Selecta, Hotcold) a 20 °C. O tempo de contacto foi de 70 minutos para o níquel e zinco e de 180 minutos para o cobre. No final do ensaio as amostras retiradas foram filtradas e analisadas no EAA (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments). Os ensaios foram realizados em duplicado, tendo-se também efectuado um ensaio em branco.

4.10 PLANEAMENTO FACTORIAL PARA O ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FORÇA IÓNICA E DA RAZÃO MASSA BIOSSORVENTE/METAL

Prepararam-se soluções de metal (cobre, níquel ou zinco) com a concentração de 20 mg/L, ajustadas a pH 5. Pesou-se uma determinada massa de biossorvente e de nitrato de potássio (para ajustar a força iónica), de acordo com o planeamento experimental (exposto na secção 5.5) Os ensaios foram realizados em duplicado e efectuaram-se também ensaios em branco. Após as pesagens rigorosas das respectivas massas, adicionou-se 50,00 mL da solução de metal (cobre, níquel ou zinco) e colocaram-se os matrizes tapados numa placa de agitação magnética (Velp, Multi 15 Stirrer), dentro de uma incubadora termostaticada (P-Selecta, Hotcold) a 20 °C. O tempo de contacto foi de 70 minutos para o níquel e zinco e de 180 minutos para o cobre. No final do tempo dos ensaios, as amostras retiradas foram filtradas e analisadas no EAA (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments).

4.11 ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO MONO E TRI-COMPONENTE

Realizaram-se 10 ensaios para cada solução de metal (cobre, níquel ou zinco), sendo um deles o ensaio em branco. Para cada matraz mediu-se 50,00 mL de solução de metal e pesaram-se massas na gama 0,010 - 0,100 g de biossorvente. Seguidamente, colocou-se cada um dos matrizes tapados na placa de agitação magnética (Velp, Multi 15 Stirrer), dentro de uma incubadora termostaticada (P-Selecta, Hotcold) a 20 °C. O tempo de contacto foi de 70 minutos para o zinco e níquel e de 180 minutos para o cobre. No final do ensaio as amostras retiradas foram filtradas e analisadas no EAA (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments). O mesmo procedimento foi repetido para o sistema tri-componente.

4.12 ENSAIOS EM COLUNA MONO E TRI-COMPONENTE

Preparou-se uma solução de cobre com a concentração de 20,90 mg/L, tendo-se ajustado o pH para um valor próximo de 5. Retirou-se uma amostra da solução para determinação da concentração de entrada na coluna. Pesaram-se cerca 10 gramas de biossorvente para um matraz e adicionou-se água desionizada de forma a cobrir todo o material. Procedeu-se à eliminação do ar contido nos poros do sorvente por aplicação de vácuo. De seguida transferiu-se o conteúdo do matraz para o interior da coluna, retirando-se o excesso de água e acondicionando-se de forma a não existirem bolhas de ar. Depois de fechada a coluna deu-se início ao ensaio, ligando-se a bomba peristáltica (Gilson, Miniplus 3) com o caudal de 5 mL/min (posição 30). Amostras de 10 mL foram retiradas de acordo com os tempos de amostragem pré-definidos, mediu-se o pH ao longo do ensaio. As amostras retiradas foram analisadas no EAA (Aanalyst 200, Perkin Elmer Instruments). Repetiu-se este procedimento para o sistema tri-componente, nas mesmas condições experimentais, partindo de concentrações iniciais de 21,30 mg/L de cobre, 21,35 mg/L de níquel e 19,86 mg/L de zinco. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (20 °C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Após a análise da casca de amendoim, em laboratório, obteve-se a seguinte composição, que se enquadra nos valores mencionados na bibliografia (Brown *et al.*, 2000).

Tabela 3 – Valores dos parâmetros da caracterização da casca de amendoim.

Parâmetro	Valor (%)
Matéria seca	96,0
Proteína bruta	5,4
Gordura bruta	0,1
Celulose	44,8
Hemicelulose	5,6
Lenhina	36,1
Cinzas	3,8

5.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NOS SISTEMAS MONO-COMPONENTE

Com o objectivo de seleccionar qual a granulometria da casca de amendoim (CA) que permite obter melhores capacidades de remoção, estudou-se a remoção de cobre, níquel e zinco para as granulometrias de 0,250-0,355, 0,710-1,0 e 1,0-2,0.

Os resultados das capacidades de sorção (Anexo 1), após 14 dias de contacto, são apresentados na Figura 1.

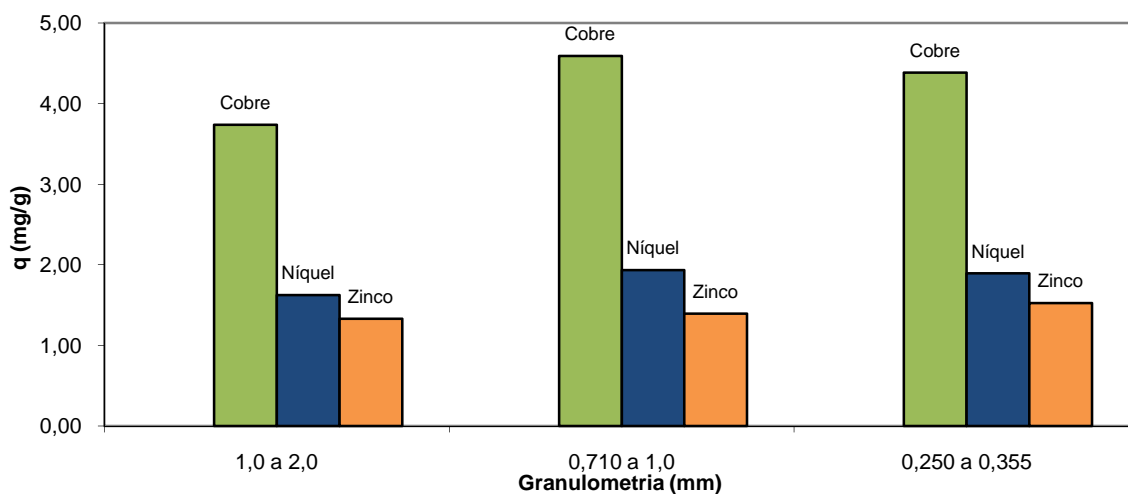


Figura 1 – Capacidade de remoção do cobre, níquel e zinco para as diferentes granulometrias.

Analisando a Figura 1 verifica-se que, independentemente da granulometria usada, o metal que apresentou maior remoção foi o cobre, seguido do níquel e do zinco. Comparando os três metais, observa-se que o níquel e o zinco apresentam cerca de 43% e 30-36%, respectivamente, da capacidade de remoção do cobre. A maior diferença registada entre o níquel e o zinco, 0,54 mg/g (Tabela 4), verificou-se para a granulometria de 0,710-1,0 mm.

Tabela 4 – Valores da capacidade de remoção do cobre, níquel e zinco para as diferentes granulometrias.

Granulometria (mm)	q_e (mg/g)		
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
1,0 a 2,0	3,74	1,63	1,33
0,710 a 1,0	4,59	1,94	1,40
0,250 a 0,355	4,39	1,90	1,53

Os resultados obtidos permitem concluir que as capacidades de sorção não são muito influenciadas pelo tamanho da partícula, apresentando os valores máximos para as granulometrias: 0,710-1,0 mm (cobre e níquel) e 0,250-0,355 mm (zinco). Desta forma, seleccionou-se a granulometria de 1,0-2,0 mm para o trabalho experimental, dado não ser desejável usar fracções muito finas nos ensaios de coluna de leito fixo, pois podem originar perdas de carga demasiado elevadas.

5.3. ESTUDOS CINÉTICOS DOS SISTEMAS MONO E TRI-COMPONENTE EM REACTOR PERFEITAMENTE AGITADO

Este estudo teve como finalidade determinar o tempo de contacto necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de metal e a casca de amendoim, comparar o comportamento da cinética de sorção dos diferentes metais e determinar o modelo cinético (modelo de pseudo-primeira ordem e modelo de pseudo-segunda ordem) que melhor se adequa aos valores experimentais obtidos.

Todos os ensaios foram realizados a pH 4, por corresponder a uma gama óptima citada na bibliografia (Reddad *et al.*, 2002).

Começou-se por avaliar o comportamento isolado de cada metal, realizando-se no final um ensaio com os três metais em simultâneo. Foram também calculados os parâmetros relativos a cada modelo e os respectivos intervalos de confiança a 95 %, o coeficiente de determinação (r^2) e o desvio médio quadrático (S^2), por regressão não linear usando o software Fig P 2.5 da Biosoft.

5.3.1. SISTEMAS MONO-COMPONENTE

Nas Figuras 2 a 4 apresentam-se os resultados experimentais dos estudos cinéticos, que traduzem a variação da quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo para cada um dos sistemas estudados (cobre, níquel e zinco).

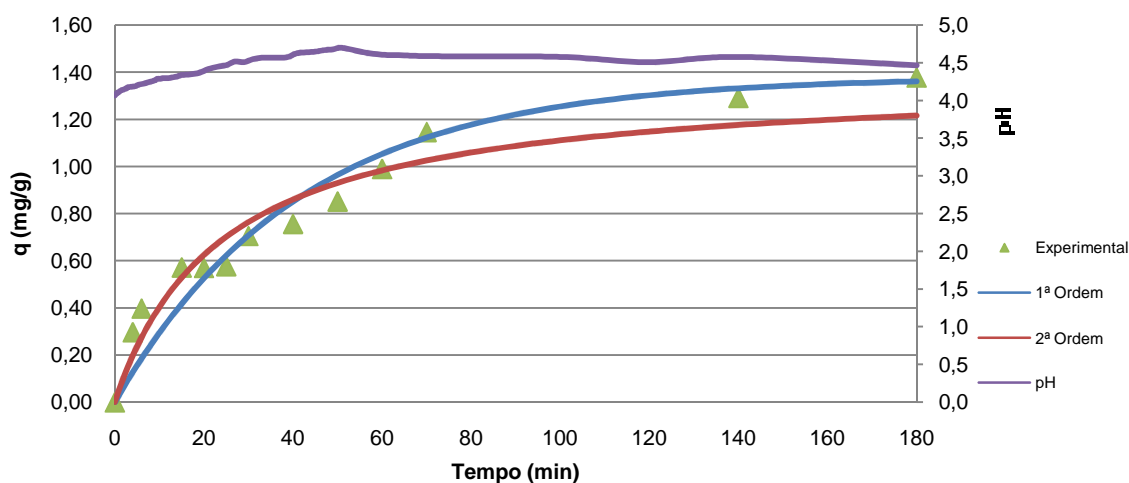


Figura 2 - Ajuste dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Cu(II)/CA ($C_i=17,5$ mg/L, $pH_i=4,07$ e $T=20$ °C).

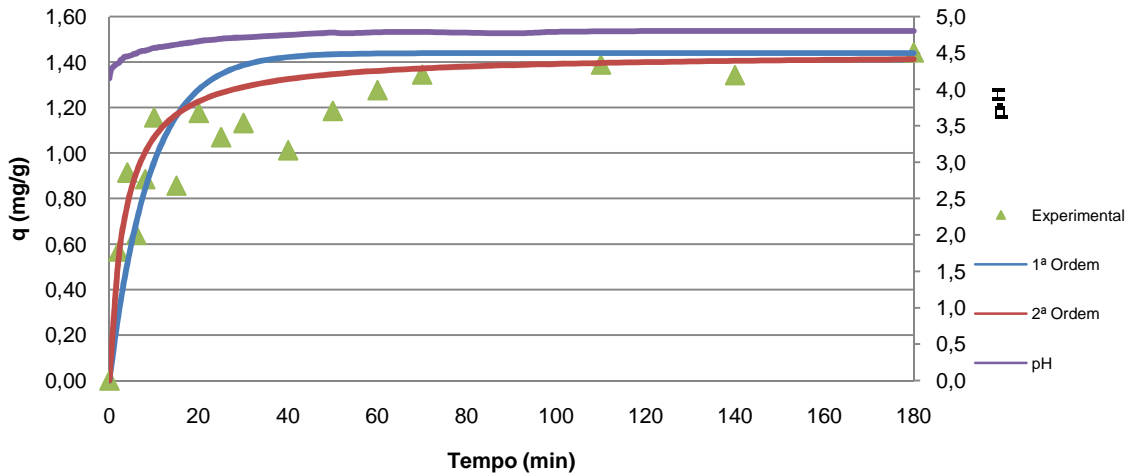


Figura 3 - Ajuste dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Ni(II)/CA ($C_i=21,9$ mg/L, $pH_i=4,15$ e $T=20$ °C).

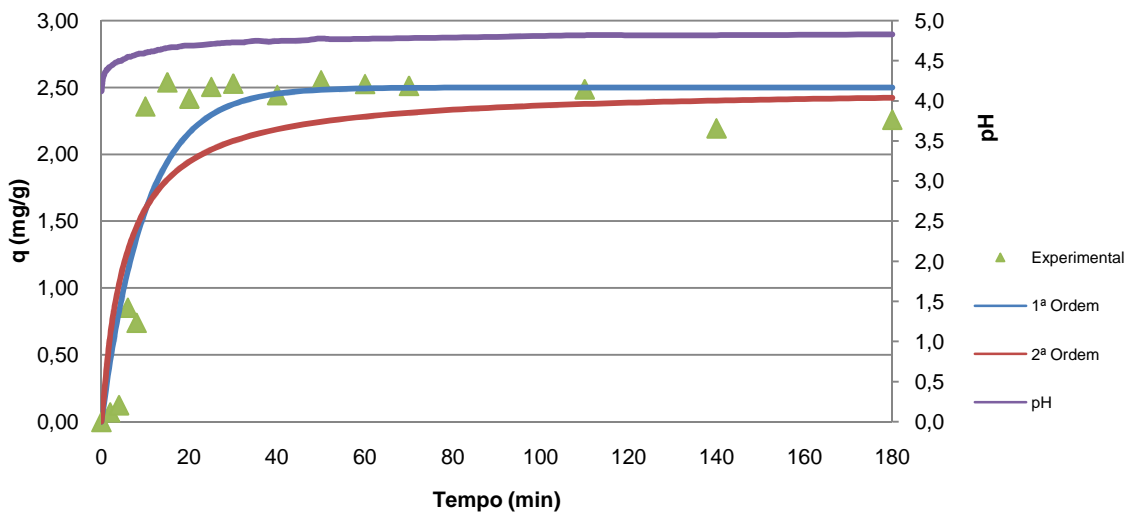


Figura 4 - Ajuste dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Zn(II)/CA ($C_i=21,4$ mg/L, $pH=4,12$ e $T=20$ °C).

O tempo necessário para saturar a casca de amendoim varia entre 20 e 180 minutos, dependendo do metal a remover. O zinco é o metal que apresenta uma cinética mais rápida, necessitando apenas de 20 minutos para atingir o equilíbrio. Para o mesmo adsorvente, Oliveira *et al.* verificaram que nesse período também ocorre a maior parte da remoção de chumbo e cobre.

Nas tabelas 5 e 6 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os ajustes dos modelos foram realizados considerando o q_e igual à capacidade máxima determinada experimentalmente (média dos valores experimentais quando se atinge o equilíbrio).

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Parâmetros Pseudo-Primeira ordem				
Metal	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	S^2	r^2
Cobre	1,38	0,024 ± 0,002	0,0109	0,958
Níquel	1,44	0,11 ± 0,02	0,0505	0,798
Zinco	2,50	0,10 ± 0,02	0,148	0,870

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem.

Parâmetros Pseudo-Segunda ordem				
Metal	q_e (mg/g)	k_2 (min ⁻¹)	S^2	r^2
Cobre	1,38	0,030 ± 0,003	0,00998	0,939
Níquel	1,44	0,14 ± 0,02	0,0206	0,870
Zinco	2,50	0,07 ± 0,02	0,246	0,803

Analisando as Tabelas 5 e 6 verifica-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais do cobre e do zinco é o de pseudo-primeira ordem, dado que apresenta valores mais baixos para o desvio médio quadrático (S^2) e valores mais altos para o coeficiente de determinação (r^2). Relativamente ao níquel, o modelo que melhor descreve os dados experimentais é o modelo de pseudo-segunda ordem, à semelhança do que se verifica para grande parte dos materiais naturais (Aydin *et al.*, 2008).

Verifica-se também que para todos os metais ocorre um aumento do pH (ver Anexo 2), que se deve ao fenómeno de lixiviação (Freitas, 2007). No caso do cobre o pH atinge um valor máximo de 4,70 aos 50 minutos de ensaio, baixando depois até ao valor de 4,47. No caso do níquel e do zinco observa-se um aumento do pH. O níquel atinge o valor de pH máximo de 4,80 aos 120 minutos de ensaio, enquanto o zinco atinge o valor de pH máximo de 4,83 no final do ensaio.

5.3.2. SISTEMA TRI-COMPONENTE

Para além do estudo realizado para cada um dos metais isoladamente, realizou-se também um ensaio com os três metais em simultâneo, com o objectivo de verificar se há alteração no tempo de equilíbrio.

Observa-se pela Figura 5 que as curvas cinéticas são similares às do sistema mono-componente (Figuras 2 a 4).

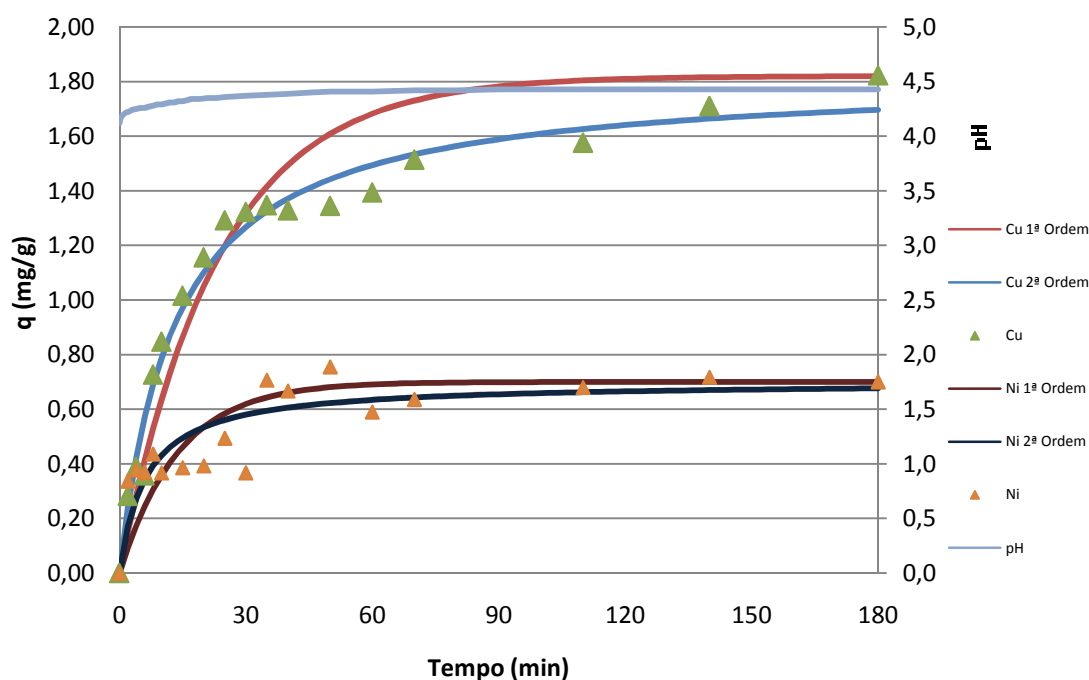


Figura 5 - Ajustes dos modelos de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem aos valores experimentais e variação de pH, para o sistema Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)/CA ($C_i=18,2$ mg/L de Cu(II), 20,6 mg/L de Ni(II) e 15,1 mg/L de Zn(II), $pH_i=4,12$ e $T=20$ °C).

Analisando a Tabela 7 verifica-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem, dado que apresenta valores mais baixos para o desvio médio quadrático (S^2) e um valor mais alto para o coeficiente de determinação (r^2). Como já foi mencionado, os ajustes foram realizados sempre com o valor de q_e experimental. No caso do zinco não foi possível realizar nenhum ajuste, dado não ter sido adsorvido (ver Anexo 2), mostrando a menor afinidade da casca de amendoim para com este metal. A adsorção do zinco é fortemente inibida na presença dos outros catiões.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o sistema tri-componente.

Parâmetros Pseudo 1.^a Ordem				
Metal	q_e (mg/g)	k₁ (min⁻¹)	S²	r²
Cobre	1,82	0,043 ± 0,004	0,027	0,950
Níquel	0,70	0,07 ± 0,01	0,015	0,731
Zinco	Não foi possível ajustar			
Parâmetros Pseudo 2.^a Ordem				
Metal	q_e (mg/g)	k₂ (min⁻¹)	S²	r²
Cobre	1,82	0,042 ± 0,002	0,007	0,976
Níquel	0,70	0,23 ± 0,05	0,010	0,758
Zinco	Não foi possível ajustar			

Comparando os valores das capacidades de remoção do cobre e do níquel, verifica-se que o cobre é preferencialmente removido. Estas observações estão de acordo com o verificado por Pagnanelli *et al.* (2002), que relacionam a remoção específica de cada metal com a sua constante de hidrólise ($\log K_{Cu} = -8,00 > \log K_{Ni} = -9,68$).

5.4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NOS SISTEMAS MONO-COMPONENTE

Com o intuito de verificar qual o valor de pH mais favorável ao processo de sorção, realizaram-se ensaios de equilíbrio para o cobre, níquel e zinco, a diferentes valores de pH (Anexo 3).

A figura 6 mostra a influência dos valores de pH seleccionados para o estudo (3, 4, 5 e 6) na capacidade de remoção do cobre, níquel e zinco. A respectiva comparação apresenta-se na tabela 8.

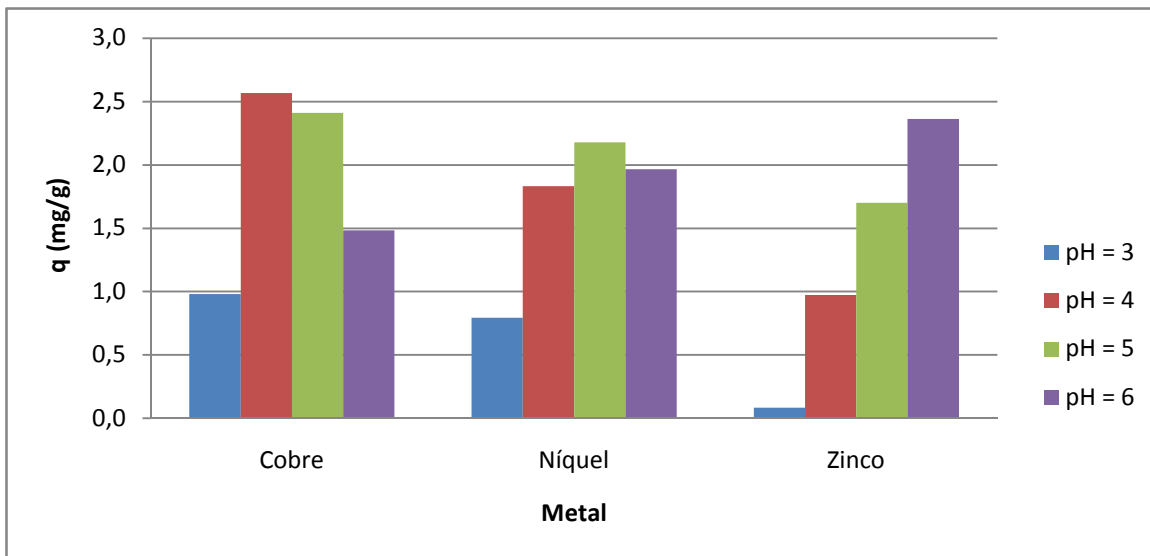


Figura 6 – Comparação da capacidade de sorção para o Cu(II), Ni(II) e Zn(II) a diferentes valores de pH.

Tabela 8- Comparação da capacidade de sorção para o Cu(II), Ni(II) e Zn(II) a diferentes valores de pH.

pH	q (mg/g)		
	Cobre	Níquel	Zinco
3	1,0	0,8	0,1
4	2,6	1,8	1,0
5	2,4	2,2	1,7
6	1,5	2,0	2,4

Analisando a Figura 6 e a Tabela 8, verifica-se que para o cobre e do níquel o valor de pH óptimo se situa entre 4 e 5. Já para o zinco, este intervalo situa-se entre 5 e 6, tal como verificado por Aydin *et al.* (2008). Desta forma, seleccionou-se o valor de pH 5 para os estudos posteriores.

5.5. PLANEAMENTO FACTORIAL

A metodologia de resposta de superfície consiste num grupo de técnicas empíricas desenvolvidas para a avaliar a relação existente entre diferentes parâmetros. O planeamento central composto (CCD) é uma metodologia de resposta de superfície, frequentemente utilizada para optimização dos processos, permitindo obter uma relação polinomial quadrática entre os parâmetros do tipo (Montegoney, 1997):

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad [18]$$

onde Y é a variável de resposta, b_0 é a ordenada na origem, b_i são os efeitos lineares, b_{ii} os efeitos quadráticos, b_{ij} os efeitos das interações e x as variáveis do modelo codificadas.

A qualidade do ajuste do modelo foi verificada através do coeficiente de determinação (R^2) e a significância estatística foi verificada através do teste-F. O nível de significância utilizado foi p-value inferior a 0,05. Para este efeito foi utilizada a aplicação informática JMP “The Statistic Software (versão 5)”.

5.5.1. NIVEIS DOS PARÂMETROS EM ESTUDO

Este estudo incidiu sobre os sistemas mono-componente. Os níveis dos factores – força iónica (F.I.) e concentração de adsorvente (C_{ads}) foram fixados conforme indicado na Tabela 9. Os ensaios foram realizados a pH 5.

Tabela 9 – Níveis dos factores para os sistemas

Variáveis	Valores codificados				
	-1,414	-1	0	1	1,414
Força iónica (mg/L) [F.I.]	0,001	0,018	0,059	0,100	0,117
Concentração adsorvente (mg/L) [C_{ads}]	0,34	2,00	6,00	10,00	11,66

Para o estudo de 5 níveis para 2 factores, de acordo com o desenho composto central expandido, são necessários 10 ensaios (com réplica), dois dos quais dizem respeito ao ponto central.

5.5.2. Análise da variância para o modelo global

A análise da variância para o modelo quadrático, correspondente ao sistema Cu(II)/CA, é apresentada na Tabela 10. O elevado valor da razão F e a baixa probabilidade (p -value $< 0,0001$) indicam a elevada significância do modelo. O coeficiente de determinação indica que cerca de 14 % do total das variações não são explicadas pelo modelo. A falta de ajuste para o modelo não é significativa, dado que o p -value=0,6113.

Tabela 10 – Análise da variância (ANOVA) para o sistema Cu (II)/CA.

Fonte de variação	ν	SS	DQM	Razão F	p -value	
Modelo	5	68,71	13,74	17,19	<0,0001	$R^2=0,860$
Erro	14	11,19	0,799			
Total	19	79,90				
Falta de ajuste	3	1,639	0,5462	0,6289	0,6113	
Erro Puro	11	9,555	0,8685			
Erro Total	14	11,19				

Tal como se verificou para o sistema Cu(II)/CA, o modelo para os sistemas Ni(II)/CA (Tabela 11) e Zn(II)/CA (Tabela 12) também apresenta elevada significância, indicando um bom ajuste do modelo quadrático aos resultados experimentais. Nestes casos o coeficiente de determinação apresenta valores de 0,914 e 0,853, para o cobre e níquel, respectivamente. Para estes metais a falta de ajuste para o modelo é significativa, uma vez que o p -value é inferior a 0,05.

Tabela 11 – Análise da variância (ANOVA) para o sistema Ni(II)/CA.

Fonte de variação	ν	SS	DQM	Razão F	p -value	
Modelo	5	125,4	25,08	29,72	<0,0001	$R^2=0,914$
Erro	14	11,81	0,8436			
Total	19	137,2				
Falta de ajuste	3	8,176	2,725	8,248	0,0037	
Erro Puro	11	3,635	0,3304			
Erro Total	14	11,81				

Tabela 12 – Análise da variância (ANOVA) para o sistema Zn(II)/CA

Fonte de variação	ν	SS	DQM	Razão F	p -value	
Modelo	5	64,35	12,87	16,25	<0,0001	$R^2=0,853$
Erro	14	11,09	0,7921			
Total	19	75,44				
Falta de ajuste	3	9,519	3,173	22,24	<0,0001	
Erro Puro	11	1,570	0,143			
Erro Total	14	11,09				

5.5.3. Análise da variância por factor

A análise da variância (ANOVA) por factor foi empregue para a determinação das variáveis que são significativas no processo de sorção. Para p -value menor que 0,05 considera-se que os os efeitos são significativamente diferentes de zero, com um nível de confiança de 95%.

Nas tabelas 13, 14 e 15 são referidos os coeficientes do polinómio de segundo grau e a respectiva análise da variância para os diferentes sistemas.

Analisando a tabela 13, verifica-se que os parâmetros que mais significado apresentam no processo de sorção do cobre (II) são os de primeira ordem (força iónica e a concentração de adsorvente) e o efeito quadrático da força iónica.

Tabela 13 – Coeficientes estimados e ANOVA por factor para o sistema Cu(II)/CA

Fonte de variação	Coeficiente	Erro	SS	Razão F	p -value
b_0	14,76	0,4471			
F.I.	0,6122	0,2235	5,9958	7,5002	0,0160
C_{ads}	-1,7176	0,2235	47,202	59,044	<0,0001
F.I.- C_{ads}	0,02125	0,3161	0,003612	0,0045	0,9474
F.I.-F.I.	-1,2563	0,2957	14,429	18,0490	0,0008
C_{ads} - C_{ads}	-0,2275	0,2957	0,4732	0,5919	0,4545

A força iónica, como efeito de primeira ordem e de segunda ordem, é o parâmetro que provoca alteração na resposta, para o sistema Ni(II)/CA (Tabela 14).

Tabela 14 – Coeficientes estimados e ANOVA por factor para o sistema Ni(II)/CA

Fonte de variação	Coeficiente	Erro	SS	Razão F	p-value
b_0	24,57	0,4592			
F.I.	2,400	0,2296	92,19	109,3	<0,0001
C_{ads}	-0,2018	0,2296	0,6517	0,7725	0,3943
F.I.- C_{ads}	0,5625	0,3247	2,531	3,000	0,1052
F.I.-F.I.	-1,787	0,3038	29,19	34,60	<0,0001
C_{ads} - C_{ads}	-0,4969	0,3038	2,257	2,676	0,1242

Analisando a tabela 15 referente ao sistema Zn(II)/CA, verifica-se que os parâmetros mais importantes são a força iónica e a concentração de adsorvente, dado que apresentam os valores de p-value mais baixos. No entanto, o efeito quadrático da força iónica é também significativo.

Tabela 15 – Coeficientes estimados e ANOVA por factor para o sistema Zn(II)/CA

Fonte de variação	Coeficiente	Erro	SS	Razão F	p-value
b_0	14,80	0,4450			
F.I.	1,536	0,2225	37,74	47,65	<0,0001
C_{ads}	-0,9640	0,2225	14,87	18,77	0,0007
F.I.- C_{ads}	0,2563	0,3147	0,5253	0,6632	0,4291
F.I.-F.I.	-0,7834	0,2943	5,612	7,085	0,0186
C_{ads} - C_{ads}	0,3716	0,2943	1,2623	1,594	0,2274

5.5.4. Superfícies de resposta

O modelo de segunda ordem obtido para o cobre, eliminando os parâmetros que não são significativos, fica:

$$q = 14,76 + 0,6122 \left(\frac{F.I. - 0,059}{0,041} \right) - 1,7176 \left(\frac{C_{ads} - 6,0000}{4,0019} \right) - 1,2563 \left(\frac{F.I. - 0,059}{0,041} \right)^2 \quad [19]$$

Utilizando o modelo anterior traçou-se o diagrama de superfície (Figura 7) da capacidade de sorção em função da concentração de adsorvente e da força iônica. A capacidade de sorção aumenta com a diminuição da concentração de adsorvente. Relativamente à força iônica, observa-se a existência de um valor máximo de capacidade de sorção, a cerca de 0,6 mol/L.

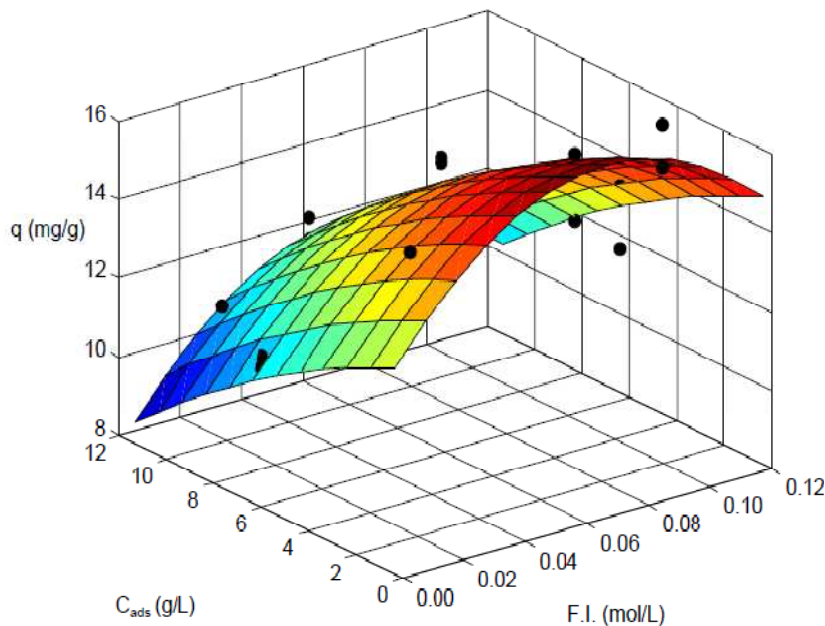


Figura 7 – Superfície de resposta para o sistema Cu(II)/CA.

Para o sistema Ni(II)/CA, como apenas a força iônica apresenta significado estatístico, a equação obtida é:

$$q = 24,57 + 2,400 \left(\frac{F.I. - 0,059}{0,041} \right) - 1,787 \left(\frac{F.I. - 0,059}{0,041} \right)^2 \quad [20]$$

Na figura 8 é visível a forte influência da força iônica e a pouca influência da concentração do adsorvente.

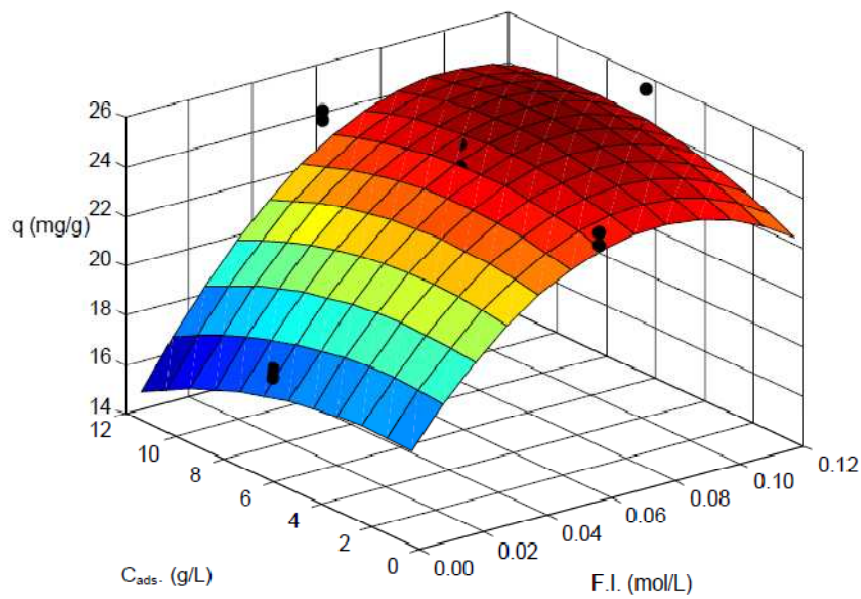


Figura 8 – Superfície de resposta para o sistema Ni(II)/CA

O Sistema Zn(II)/CA, pode ser representado pelo seguinte modelo:

$$q = 14,80 + 1,536 \left(\frac{F.I. - 0,059}{0,041} \right) - 0,9640 \left(\frac{C_{ads} - 6,0000}{4,0019} \right) - 0,7834 \left(\frac{F.I. - 0,059}{0,041} \right)^2 \quad [21]$$

Pela análise da figura 9 observa-se uma forte influência da força iônica e da concentração da casca de amendoim na resposta do sistema.

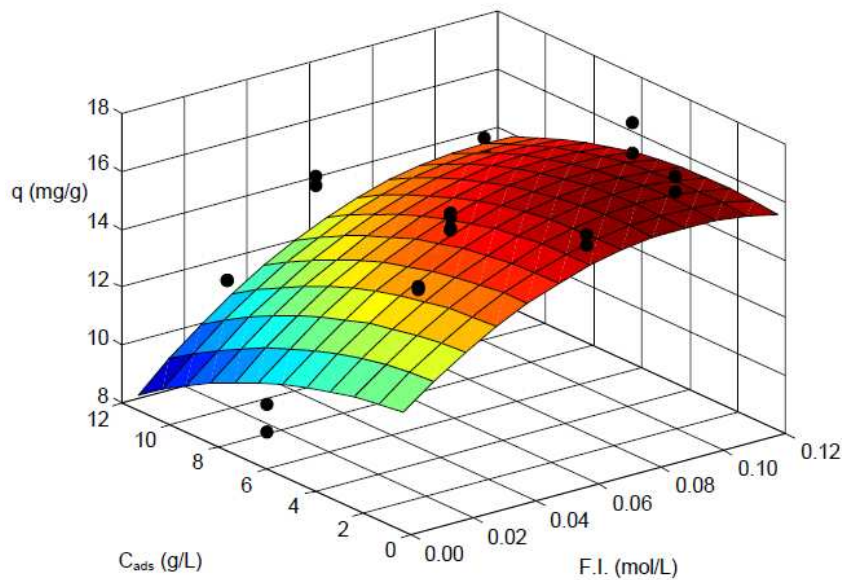


Figura 9 – Superfície de resposta para o sistema Zn(II)/CA.

A partir dos resultados obtidos verificou-se um aumento da capacidade de biossorção com a diminuição da concentração da casca de amendoim e uma forte influência da força iônica, apresentando um máximo de biossorção na gama 0,08-0,10 mol/L.

5.6. ISOTÉRMICAS

Uma isotérmica de equilíbrio representa a relação entre a quantidade de metal adsorvido e a concentração de metal em solução, em equilíbrio, a uma temperatura constante.

Foram realizadas isotérmicas para os sistemas Cu(II)/CA, Ni(II)/CA e Zn(II)/CA, à temperatura de 20 °C e pH próximo de 5. Realizou-se também um ensaio para o sistema contendo os três metais, de forma a estudar o comportamento destes em conjunto. O tempo de contacto utilizado para garantir que é atingido o estado de equilíbrio, foi o determinado nos ensaios cinéticos: 180 min para o cobre e 70 min para o níquel e zinco. Os resultados experimentais relativos às isotérmicas de equilíbrio são apresentados no Anexo 4. Os diferentes pontos experimentais foram obtidos variando a massa de casca de amendoim, e mantendo a concentração inicial do metal constante. Contudo realizaram-se alguns ensaios em que se variou a concentração inicial, os quais se afastam nitidamente da tendência dos restantes, sugerindo a ocorrência de permuta iónica (por esse motivo não foram considerados nos ajustes).

Dado o formato das isotérmicas de equilíbrio, apenas foi possível ajustar o modelo de Freundlich aos resultados experimentais, determinando-se os respectivos parâmetros e os correspondentes intervalos de confiança a 95 %, o coeficiente de determinação (r^2) e o desvio médio quadrático (S^2). Os ajustes das curvas foram realizados usando funções não lineares, recorrendo ao software Fig.P 2.98 da BIOSOFT.

5.6.1. ISOTÉRMICAS MONO-COMPONENTE

As isotérmicas de equilíbrio obtidas para o cobre, níquel e zinco são apresentadas nas figuras 10 a 12.

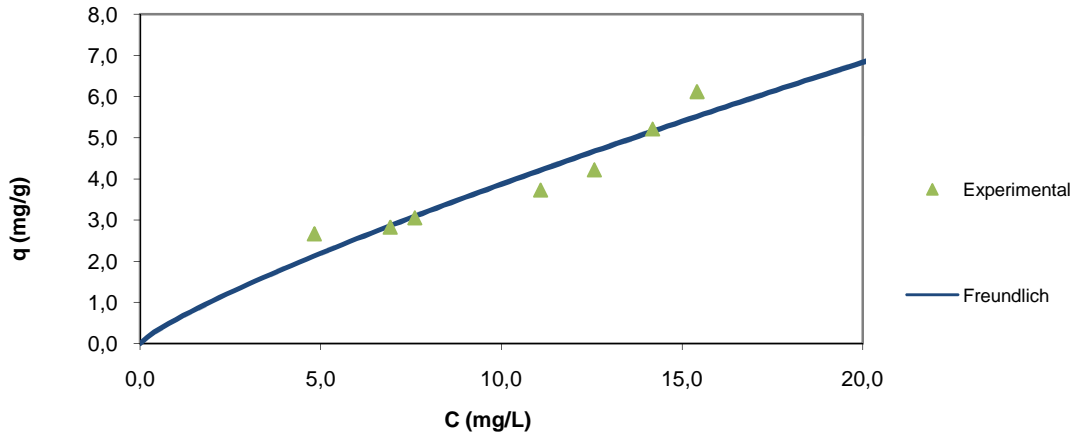


Figura 10 – Ajuste do modelo de Freundlich aos valores experimentais para o sistema Cu(II)/CA.

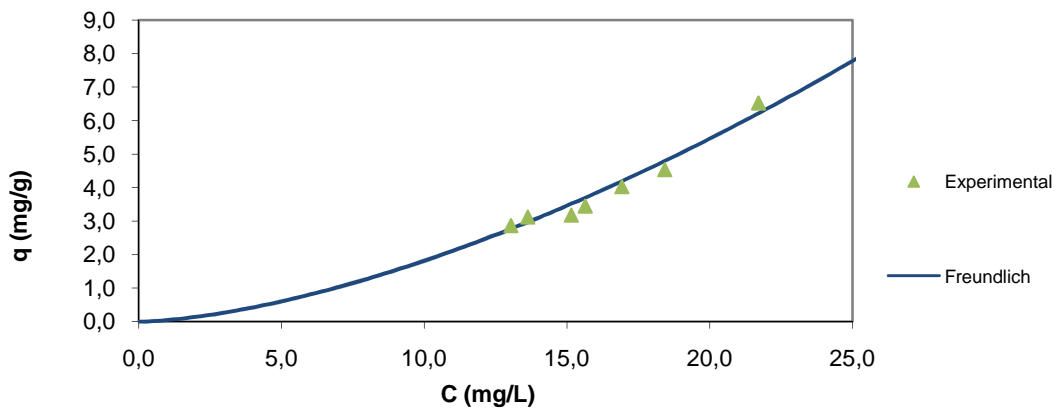


Figura 11 – Ajuste do modelo de Freundlich aos valores experimentais para o sistema Ni(II)/CA.

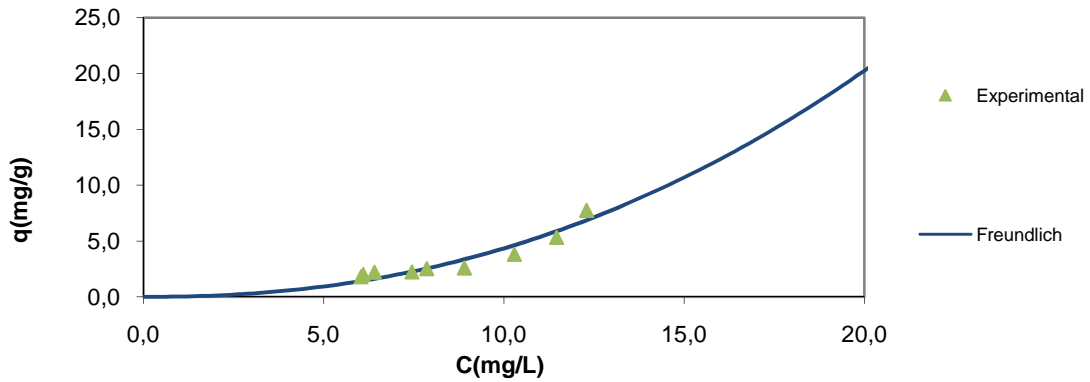


Figura 12 – Ajuste do modelo de Freundlich aos valores experimentais para o sistemas Zn(II)/CA.

Na tabela 16 são indicados os valores dos parâmetros para o modelo de Freundlich. Da análise da variância e do coeficiente de determinação, verifica-se que a isotérmica de Freundlich se ajusta bem aos dados experimentais.

O parâmetro n é um parâmetro empírico, que indica que para valores de $n > 1$ o metal é favoravelmente adsorvido. Como se verifica pelos valores de n determinados, apenas o cobre é favoravelmente adsorvido nas condições experimentais utilizadas. A constante k , que está relacionada com a capacidade de biossorção, como seria de esperar, apresenta o valor mais elevado para o cobre e o mais baixo para o zinco.

Tabela 16 – Parâmetros da Isotérmica de Freundlich nos sistemas mono-componente.

Metal	Parâmetros Mono-componente			
	n	$k \text{ (mg/g)(L/mg)}^{(1/n)}$	S^2	r^2
Cobre	$1,2 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	0,182	0,955
Niquel	$0,63 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,02$	0,0636	0,984
Zinco	$0,45 \pm 0,06$	$0,026 \pm 0,018$	0,395	0,962

O ião mais ácido - Cu(II) - é menos afectado pela presença de outros metais menos ácidos - Zn(II) e Ni(II) - influenciando negativamente a sua remoção (Pagnanelli *et al.*, 2002).

5.6.2. ISOTÉRMICA TRI-COMPONENTE

Para o sistema tri-componente apenas foi possível ajustar a isotérmica de Freundlich aos valores experimentais do cobre. Na figura 13 observa-se a menor afinidade da casca de amendoim para o níquel e o zinco, em presença do cobre. A isotérmica de Freundlich não descreve os valores experimentais do níquel nem do zinco. Supõe-se que este facto pode ser explicado pela combinação de dois factores: baixos valores de remoção e heterogeneidade dos materiais naturais.

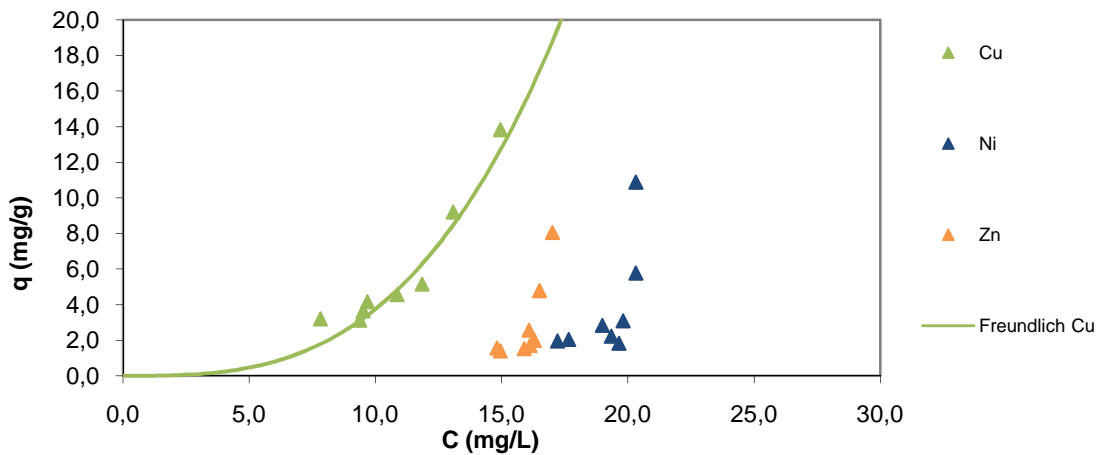


Figura 13 – Isotérmica de Freundlich e os valores experimentais para o sistema tri-componente.

O facto do valor de n , para o cobre, no sistema tri-componente ser inferior ao verificado no sistema mono-componente, pode ser explicado pela existência de competição com os restantes metais pelos centros de ligação existentes na superfície do adsorvente.

Tabela 17 – Parâmetros da Isotérmica de Freundlich no sistema tri-componente.

Metal	Parâmetros Tri-componente			
	n	$k \text{ (mg/g)(L/mg)}^{(1/n)}$	S^2	r^2
Cobre	$0,33 \pm 0,03$	$0,0035 \pm 0,0025$	0,694	0,964
Níquel	Não foi possível ajustar			
Zinco	Não foi possível ajustar			

5.6.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS ISOTÉRMICAS MONO E TRI-COMPONENTE

Através da figura 14 observa-se que o decréscimo da capacidade de bioadsorção para o sistema tri-componente, apenas se verifica para concentrações de equilíbrio superiores a 12 mg/L.

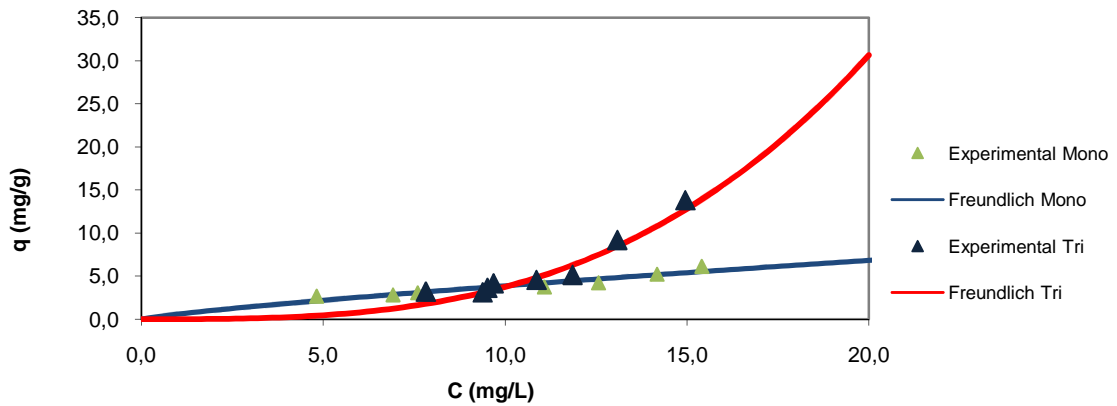


Figura 14 – Comparação dos sistemas mono e tri-componente para o Cu(II).

Para os sistemas mono e tri-componente com níquel e zinco, a comparação dos valores experimentais que se apresentam nas figuras 15 e 16, indiciam uma redução da remoção destes metais no sistema tri-componente. No entanto, não é possível fazer uma análise fundamentada dado os valores não apresentarem a mesma tendência.

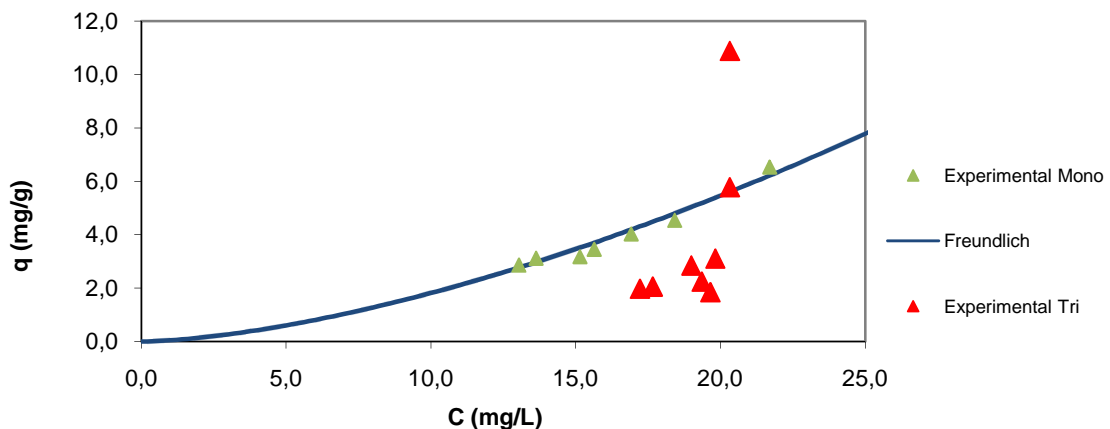


Figura 15 – Comparação dos sistemas mono e tri-componente para o Ni(II).

Remoção de Metais Usando Casca de Amendoim

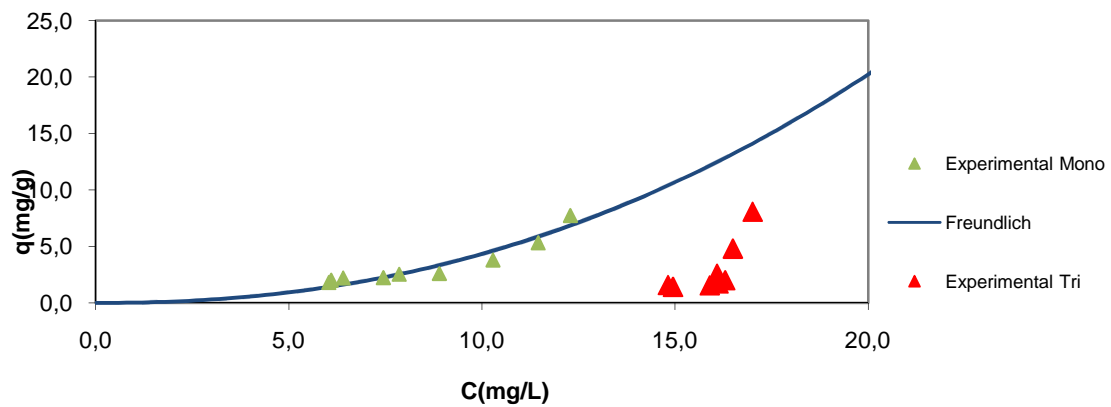


Figura 16 – Comparação dos sistemas mono e tri-componente para o Zn(II)

5.7. ENSAIOS EM COLUNA MONO E TRI-COMPONENTE

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios em coluna de leito fixo para os sistemas mono-componente - cobre - e tri-componente - cobre-níquel-zinco (Anexo 5). Foram ajustados três modelos empíricos - Yoon-Nelson, Thomas e Yan - aos resultados experimentais para descrever a dinâmica de sorção.

De acordo com o discutido no ponto 5.3, os ensaios em coluna foram realizados a pH 5 e à temperatura de 20 °C. O caudal utilizado foi de 5 mL/min.

De acordo com a figura 17, o tempo de ruptura, correspondente ao ponto em que o metal aparece na corrente de saída da coluna com a concentração de 2,0 mg/L (limite de descarga das águas residuais de tratamento de superfícies estabelecidos na Portaria nº 1030/93), ocorreu no intervalo entre os 80 e os 90 minutos.

Na mesma figura observa-se a existência de uma longa cauda na fase final da curva de ruptura, que poderá estar relacionada quer com uma elevada resistência interna à transferência de massa (Figueiredo, 2002), quer com a ligação do metal a centros activos com menor afinidade pelo cobre (Freitas, 2007). O tempo necessário para saturar a coluna é superior a 400 min.

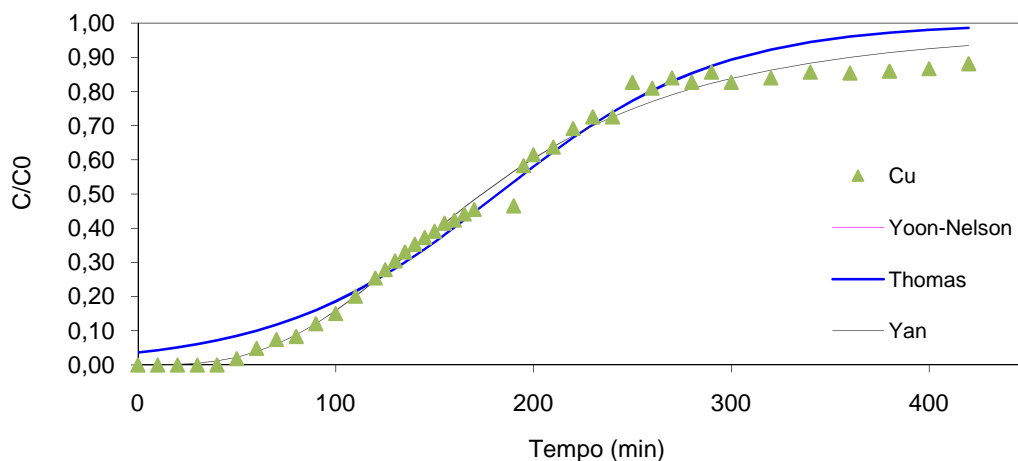


Figura 17 – Valores experimentais e os respectivos ajustes para os ensaios em coluna do sistema mono-componente Cu(II)/CA.

A figura 18 apresenta as curvas de ruptura para o sistema tri-componente (cobre, níquel e zinco) e os ajustes dos modelos de coluna. Verifica-se afinidade da biomassa pelo cobre, com as saídas prematuras do níquel e do zinco, o que está de acordo com as observações relativas ao estudo de equilíbrio do mesmo sistema.

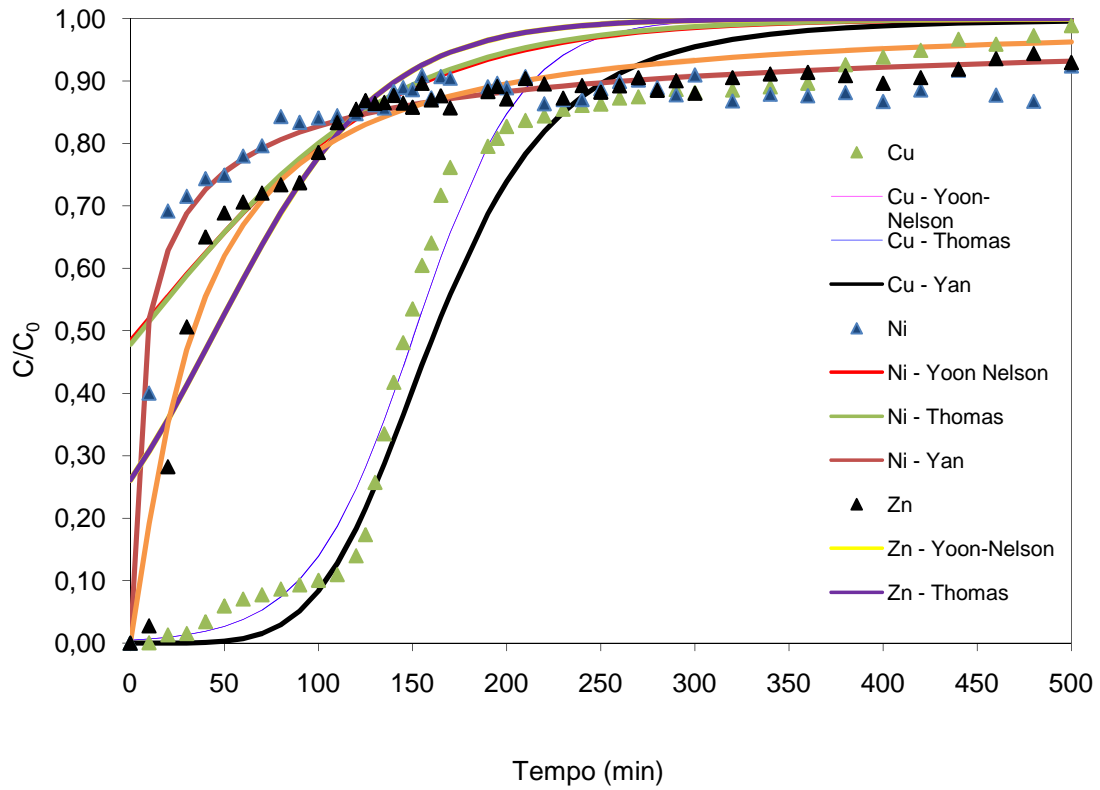


Figura 18 – Valores experimentais e os respectivos ajustes para os ensaios em coluna do sistema tri-componente do sistema Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)/CA.

Os parâmetros referentes aos ajustes dos modelos Yoon-Nelson, Thomas e Yan, para os sistemas mono e tri-componente, estão sumariados nas tabelas 18, 19 e 20, respectivamente.

Tabela 18 – Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson nos sistemas mono e tri-componente.

Metal	$k_{YN} (\text{min}^{-1})$	$\tau_{YN} (\text{min})$	S^2	r^2
Cobre Mono-Componente	$0,0180 \pm 0,0009$	182 ± 3	0,0029	0,978
Cobre Tri-componente	$0,035 \pm 0,003$	151 ± 2	0,0049	0,979
Niquel Tri-componente	$0,014 \pm 0,003$	5 ± 14	0,012	0,580
Zinco Tri-componente	$0,023 \pm 0,003$	45 ± 6	0,010	0,835

Tabela 19 – Parâmetros do modelo de Thomas nos sistemas mono e tri-componente.

Metal	$k_{TH} (\text{mL/mg.min})$	$q_{TH} (\text{mg/g})$	S^2	r^2
Cobre Mono-Componente	$0,86 \pm 0,04$	$1,90 \pm 0,03$	0,003	0,978
Cobre Tri-componente	$1,66 \pm 0,14$	$1,61 \pm 0,02$	0,005	0,979
Niquel Tri-componente	$0,69 \pm 0,12$	$0,07 \pm 0,14$	0,012	0,588
Zinco Tri-componente	$1,15 \pm 0,15$	$0,45 \pm 0,06$	0,010	0,835

Tabela 20 – Parâmetros do modelo de Yan nos sistemas mono e tri-componente.

Metal	a_y	$q_{ya} (\text{mg/g})$	S^2	r^2
Cobre Mono-Componente	$3,01 \pm 0,09$	$1,81 \pm 0,02$	0,00095	0,991
Cobre Tri-componente	$4,96 \pm 0,34$	$1,59 \pm 0,02$	0,0036	0,981
Niquel Tri-componente	$0,64 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$	0,0011	0,953
Zinco Tri-componente	$1,20 \pm 0,06$	$0,33 \pm 0,02$	0,0018	0,961

Analisando os parâmetros relativos aos três modelos, apresentados nas tabelas anteriores, e correspondente representação gráfica, verifica-se que estes descrevem adequadamente a curva de ruptura experimental para o cobre nos sistemas mono e tri-componente, sendo o melhor ajuste obtido para o modelo de Yan. Para os restantes metais, este modelo foi também o que melhor se ajustou aos valores experimentais, dado que é o que apresenta os valores mais baixos de variância e o melhor coeficiente de determinação.

Comparando o tempo necessário para remover de 50% do cobre (τ_{YN}) nos sistemas tri-componente e mono-componente, verifica-se uma diminuição de 31 min, possivelmente devido à competição dos metais existentes na solução pelos mesmos centros de ligação.

A diminuição na capacidade de sorção do cobre quando está em presença do zinco e do níquel foi de 0,29 mg/g e 0,22 mg/g, determinadas pelo modelo de Thomas e Yan, respectivamente.

A saída prematura do níquel e do zinco é confirmada pelas baixas capacidades de sorção. É de referir que estes dois metais, embora apresentem neste caso um mecanismo de remoção praticamente idêntico, o zinco apresenta uma capacidade de remoção superior à do níquel.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONCLUSÕES

O objectivo principal deste trabalho foi avaliar a possibilidade de utilização de um resíduo agrícola – casca de amendoim – como bioissorvente na remoção de metais pesados – cobre (II), níquel (II) e zinco (II) – em solução aquosa.

Seleccionou-se a granulometria de 1,0-2,0 mm para o trabalho experimental, dado não ser desejável usar fracções muito finas nos ensaios de coluna de leito fixo por provocarem perdas de carga demasiado elevadas.

Nos ensaios cinéticos mono-componente o tempo necessário para saturar a casca de amendoim varia entre 20 e 180 minutos, dependendo do metal a remover. O zinco é o metal que apresenta uma cinética mais rápida, necessitando apenas de 20 minutos para atingir o equilíbrio. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais do cobre e do zinco é o de pseudo-primeira ordem. Relativamente ao níquel, o modelo que melhor descreve os dados experimentais é o modelo de pseudo-segunda ordem.

O ensaio cinético com os três metais em simultâneo permitiu verificar que não há alteração no tempo de equilíbrio e que as curvas cinéticas são similares às do sistema mono-componente. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem. No caso do zinco não foi possível realizar nenhum ajuste, dado ter sido muito pouco adsorvido, mostrando a menor afinidade da casca de amendoim para com este metal. Comparando os valores das capacidades de remoção do cobre e do níquel, verifica-se que o cobre é preferencialmente removido.

Do estudo da influência do pH para o cobre, níquel e zinco, conclui-se que o cobre e o níquel apresentam um valor de pH óptimo entre 4 e 5. No caso do zinco, este intervalo situa-se entre 5 e 6. Desta forma, foi seleccionado o valor de pH 5 para os estudos posteriores.

O planeamento factorial incidiu sobre os sistemas mono-componente sendo os factores de estudo a força iónica (F.I.) e concentração de adsorvente (C_{ads}). Em todos os sistemas é visível a forte influência da força iónica e uma menor influência da concentração do adsorvente na remoção do metal. Foi também determinado um modelo matemático para cada um dos sistemas.

Nas isotérmicas de equilíbrio, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais. A análise dos parâmetros do modelo, n e k , indicam que o cobre é o metal mais favoravelmente sorvido.

Para o sistema tri-componente apenas foi possível ajustar a isotérmica de Freundlich aos valores experimentais do cobre. Observa-se a menor afinidade da casca de amendoim para o níquel e o zinco, em presença do cobre. O facto do valor de n , para o cobre, no sistema tri-componente ser inferior ao verificado no sistema mono-componente, pode ser explicado pela existência de competição com os restantes metais pelos centros de ligação existentes na superfície do adsorvente.

Ajustaram-se três modelos empíricos - Yoon-Nelson, Thomas e Yan - aos resultados experimentais em coluna de leito fixo para os sistemas mono-componente contendo cobre e tri-componente contendo cobre-níquel-zinco, para descrever a dinâmica de sorção, sendo o modelo de Yan aquele que melhor se ajustou. No caso do sistema tri-componente (cobre-níquel e zinco) verifica-se a preferência da biomassa pelo cobre, com as saídas prematuras do níquel e do zinco,

O tempo de ruptura, correspondente ao limite de descarga das águas residuais de tratamento de superfícies estabelecidos na Portaria nº 1030/93, ocorreu no intervalo entre os 80 e os 90 minutos. O tempo necessário para saturar a coluna foi superior a 400 min.

Estes resultados sugerem a possibilidade da aplicação deste material no tratamento de águas residuais contaminadas com metais.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a influência da temperatura no processo de adsorção para os diferentes sistemas metal/sorvente.

Testar a aplicação de outros modelos mais complexos, quer nos ensaios de equilíbrio tri-componente quer nos ensaios em reactor perfeitamente agitado.

Avaliação do desempenho do bioissorvente em estudo com diferentes tipos de pré-tratamento.

Realização de estudos cinéticos, de equilíbrio e em coluna usando efluentes reais.

Realização de estudos à escala industrial complementados com a respectiva avaliação económica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aksu, Z. e Gönen, F. "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves", *Process Biochemistry* 39, 5, 599-613, 2004.

Allen, S.J., McKay, G. e Porter, J.F. "Adsorption isotherm models for basis dye adsorption by peat in single and binary component systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322-333, 2004.

Alves, C. "Tratamento de águas de abastecimento", Publindústria, Edições Técnicas, 2005.

Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Daneshi, A. "Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*", *Journal of Hazardous Materials* 154, 694-702, 2007.

AOAC - Association of Official Analytical Chemistry, 1990. *Official Methods of Analysis*, 14th ed., vol.1, AOAC, Washington DC, USA, 684.

Ávila, L., e Farinha, C. "Remoção de Corantes Têxteis utilizando Resíduos Agrícolas como Adsorventes", Trabalho de investigação desenvolvido no âmbito da disciplina de Laboratórios de Tecnologia Ambiental III, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2006.

Aydın H., Bulut Y. e Yerlikaya Ç. "Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents", *Journal of Environmental Management*, 87, 37-45, 2008.

Azevedo A., Veríssimo P., Figueiredo P., Mendes B. e Oliveira, J. S "Propriedades Anti-oxidantes de Extractos Ricos em Proantocianidinas Obtidos a Partir de Películas de Amendoim", Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, 2002.

Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M, e Adrien, D.D. "A Review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals", *Water Research*, 33,11, 2469-2479, 1999.

Balkose, D. e Baltacioglu, H. "Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers", J. Chem. Technol. Biotechnol., 54, 393-7, 1992.

Barker, T.B. "Quality by experimental design", Marcel Dekker, Inc., 384, 1985.

Boaventura R., Vilar V., Loureiro J. e Botelho C. "Continuous biosorption of Pb/Cu, and Pb/Cd in fixed-bed column using algae Gelidium and granulated agar extraction algal waste", Journal of Hazardous Materials 154, 1173-1182, 2007.

Box, G.E.P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S. "Statistics for experimenters. An introduction to design data analysis, and model building", John Wiley & Sons, 1978.

Braukmann, B. "Industrial solution amenable to biosorption", CRC Press, 1990.

Brown, P. Jefcoat, I., Atly, P., Dana, G. e Graham, E. "Evaluation of adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution", Advances in Environmental Research, 4, 19-29, 2000.

Coleman R.L., McClung A.C. e Moore D.P. "Formations constants for Cu (II) - peat complexes", Science, 123, 330-331, 1956.

Dean, J., Bosqui, F. e Lanouette, K. "Removing heavy metals from wastewater" Environment Science Technology, 6, 518-524, 1972.

Figueiredo S.A. "Remoção de Corantes Têxteis em Solução Aquosa Usando Materiais Naturais Contendo Quitina", Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2002.

Freitas, O. "Eliminação de lões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas", Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2007.

Geadá, O. "Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas da Produção de Milho", Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.

Guibal E. "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review", *Separation and Purification Technology*, 38, 1, 43-74, 2004.

Guimarães, M., Ribeiro, M., Silva, C. "Tecnologias da Engenharia Química II – Adsorção", Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2004.

Han J.S., "Stormwater filtration of toxic heavy metal ions using lignocellulosic materials; selection process, fiberization, chemical modification, and mat formation", Ext. Abstr. 2nd Inter. Reg. Conf. Environment-Water, Lausanne, Presses Polytechn, Univ. Romandes, 1999.

Horacek, J., Soukupova, L., Puncochar, M., Slezak, J., Drahos, J., Yoshida, K. e Tsutsumi, A., "Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals", *J. Hazard. Materials*, 37, 69-76, 1994.

Lee, S. e Yang, J. "Removal of copper in aqueous solution by apple wastes", *Separation Science and Technology* 32, 1371-1387, 1997.

Lodeiro, P., Herrero, R. e Vicente M. "The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column", *Journal of Hazardous Materials* 137, 1, 244-253, 2006.

Kumar P. e Dara S.S. "Utilization of agricultural wastes for decontaminating industrial/domestic wastewaters from toxic metals", *Agric. Wastes*, 4, 213-23, 1982.

Kumar U., "Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review", *Scientific Research and Essay*, 1, 2, 33-37, 2006.

Macchi G., Marani D. e Tirivanti, G., "Uptake of mercury by exhausted coffee grounds", *Environ. Technol. Lett.*, 7, 431-44, 1986.

Maranon E. e Sastre H., "Heavy metal removal in packed beds using apple wastes", *Bioresource Technol.*, 38, 39-43, 1991.

Marshall, E. e Champagne, E. "Agricultural By products as Adsorbents for Metal Ions in Laboratory Prepared Solutions and in Manufacturing Wastewater", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, 30, 2, 241-261, 1995.

Martins, R., "Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas", Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004.

McKay, G., "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters", CRC Press, 1996.

Montgomery DC., *Response Surface methods and other approaches to process optimization*. In: Montgomery DC, editor. *Design and analysis of experiments*. New York, John Wiley and Sons, 427-510, 1997.

Netzer, A. e Hughes, D. "Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon", *Water Research Vol. 18*, 927-933, 1984.

Oliveira F. e Paula, J. "Remoção de metais pesados usando resíduos agrícolas", Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2007.

Oliveira, F., Paula, J., Freitas, O., Figueiredo, S. "Copper and Lead removal by peanut hulls: equilibrium and kinetic studies", *Desalination (Aceite para publicação)*.

Orhan Y. e Buyukgungor H. "Removal of Heavy Metals by Using Agricultural Wastes", *Water Science and Technology*, 28, 2, 247-255, 1993.

Pagnanelli F., Esposito A. e Veglio F. "Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems", *Water Research*, 36, 4095-4105, 2002.

Randall J.M., Hautala, E. e Waiss A.C. "Removal and recycling of heavy metal ion from agricultural byproducts", *Proc. 4th Mineral Waste Utilization Symp.*, Chicago, USA, 1974.

Randall J.M., Reuter F.W. e Waiss A.C. "Removal of cupric ions from solution by contact with peanut skins", *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1563-71, 1975.

Randall, J.M., Hautala, E. e Waiss A.C. "Binding of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins", *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 379-89, 1978.

Reddad Z., Gerente C., Andres Y. e Cloirec P. "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies", *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2067-2073, 2002.

Reed, B. e Arunachalam, S. "Removal of lead and cadmium from aqueous waste streams using granular activated carbon (GAC) columns", *Environmental progress* Vol.13, 60-64, 1994.

Roberts, E.J. e Rowland, S.P. "Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen containing chemically modified cotton", *Environ. Sci. Technol.*, 7, 552-5, 1973.

Taylor D.T., Edyvean R.G.J. e Johnson D.J. "Investigations Into the Use of Linseed Flax Straw for the Removal of Metals From Waste Water", *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, Published by Institute of Chemical Engineers, Rugby, England, 116-118, 1994.

Van Soest, P.J., Robertson, J.B., Lewis, B.A., 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *J. Dairy Sci.*, 74, 3583-3597.

Vasconcelos L.A. e Beca C.G.G. "Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution", *Eur. Water Poll. Control*, 4, 41-51, 1994.

Vazquez G., Antorrena G., Gonzalez J. e Doval M.D. "Adsorption of Heavy Metal Ions by Chemically Modified Pinus Pinaster Bark", *Bioresource Technology*, Biomass, Bioenergy, Biowastes, Conversion Technologies, Biotransformation, 48, 3, 251-255, 1994.

Yan, G., Viraraghavan, T. e Chen, M. "A new model for heavy metal removal in a biosorption column", *Adsorption Science and Technology* 19, 25-43, 2001.

REFERÊNCIAS DA INTERNET

- (1) www.separationprocesses.com (6/09/2008)
- (2) <http://web.njit.edu/~hsieh/ene670/adsorptn.html> (6/09/2008)
- (3) www.enme.umd.edu/~bharish/Intro.doc (6/09/2008)
- (4) [www.infopedia.pt/\\$amendoim](http://www.infopedia.pt/$amendoim) (6/09/2008)
- (5) www.deq.ufpe.br/.../Processos%20Químicos%20de%20Tratamento%20de%20Efluentes/Fundamentos%20de%20Adsorcao.doc (6/09/2008)

8. ANEXOS

ANEXO 1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NOS SISTEMAS MONO-COMPONENTE

Tabela 21 – Valores da massa de adsorvente, pH, concentração e quantidade adsorvida nos ensaios do estudo da influência da granulometria.

Metal	Granulometria (mm)	m ads (g)	pH _{inicial}	pH _{Final}	C (ppm)	Desvio (%)	q (mg/g)
Cu	1 a 2	0,2008	3,99	5,03	4,699	1,1	3,737
	0,710 a 1	0,2014		5,83	1,210	2,2	4,593
	0,250 a 0,355	0,2029		6,81	1,913	1,1	4,386
	Branco	0,0000		4,18	9,708	0,2	
Ni	1 a 2	0,2024	4,03	5,93	3,478	0,5	1,625
	0,710 a 1	0,2014		6,11	2,258	1,2	1,936
	0,250 a 0,355	0,2007		6,39	2,447	1,5	1,896
	Branco	0,0000		4,26	10,056	0,6	
Zn	1 a 2	0,2016	4,02	5,90	2,045	4,8	1,332
	0,710 a 1	0,2012		6,03	1,804	4,8	1,395
	0,250 a 0,355	0,2034		6,64	1,210	1,7	1,525
	Branco	0,0000		4,32	7,415	1,5	

ANEXO 2. ESTUDOS CINÉTICOS DOS SISTEMAS MONO E TRI-COMPONENTE EM REACTOR PERFEITAMENTE AGITADO

Tabela 22 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Cu(II)/CA.

Tempo (min)	T (°C)	V _{am} (mL)	f.d.	V _{corrigido} (ml)	C _{cu} (ppm)	%	C _{cu} (ppm)	ΣC _{i-1}	q _{cu} (mg/g)
0	19	100	20	900	0,938	2,9	17,5		0,000
2	19	10	10	890	1,672	1,6	15,6	0,156	0,428
4	19	10	10	880	1,735	1,9	16,2	0,318	0,297
6	19	10	10	870	1,686	1,5	15,7	0,475	0,398
8	19	10	10	860	1,541	2,3	14,4	0,619	0,692
10	19	10	10	850	1,503	0,5	14,0	0,759	0,768
15	19	10	10	840	1,602	0,4	15,0	0,909	0,572
20	19	10	10	830	1,603	3,9	15,0	1,059	0,570
25	19	10	10	820	1,599	3,1	14,9	1,208	0,577
30	19	10	10	810	1,532	1,3	14,3	1,351	0,705
40	19	10	10	800	1,505	2,1	14,0	1,491	0,756
50	19	10	10	790	1,454	1,9	13,6	1,627	0,851
60	19	10	10	780	1,379	2,0	12,9	1,756	0,990
70	19	20	10	760	1,293	3,3	12,1	1,997	1,146
110	19	10		750	Volume insuficiente de amostra				
140	19	10	1	740	12,273	0,6	11,5	0,115	1,790
180	19	10	1	730	11,772	0,9	11,0	0,225	1,876

Nota: Os valores a cinzento não foram considerados nos ajustes por serem díspares dos restantes.

Tabela 23 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Ni(II)/CA.

Tempo (min)	T (°C)	V _{amostra} (mL)	f.d.	V _{corrigido} (ml)	C _{Ni} (ppm)	%	C _{Ni} (ppm)	ΣC _{i-1}	q _{Ni} (mg/g)
0	19	100	20	900	1,096	11,4	21,9		0,000
2	19	10	20	890	0,970	2,9	19,4	0,194	0,567
4	19	10	20	880	0,891	2,7	17,8	0,388	0,914
6	19	10	20	870	0,954	3,1	19,1	0,566	0,640
8	19	10	20	860	0,897	1,8	17,9	0,757	0,885
10	19	10	10	850	1,666	0,3	16,7	0,936	1,157
15	19	10	10	840	1,809	1,2	18,1	1,103	0,857
20	19	10	10	830	1,655	0,7	16,6	1,284	1,176
25	19	10	10	820	1,707	0,9	17,1	1,449	1,070
30	19	10	10	810	1,676	1,0	16,8	1,620	1,133
40	19	10	10	800	1,736	0,9	17,4	1,788	1,013
50	19	10	5	790	3,297	1,8	16,5	1,961	1,185
60	19	10	5	780	3,203	1,1	16,0	2,126	1,277
70	19	20	5	760	3,131	1,3	15,7	2,446	1,345
110	19	10	5	750	3,084	1,1	15,4	2,603	1,389
140	19	10	5	740	3,134	0,5	15,7	2,757	1,343
180	19	10	5	730	3,025	0,9	15,1	2,914	1,443

Tabela 24 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Zn(II)/CA.

Tempo (min)	T (°C)	V _{amostra} (mL)	f.d.	V _{corrigido} (ml)	C _{Zn} (ppm)	%	C _{Zn} (ppm)	ΣC _{i-1}	q _{Zn} (mg/g)
0	19	100	20	900	1,070	5,8	21,4		0,000
2	19	10	20	890	1,054	4,3	21,1	0,211	0,072
4	19	10	20	880	1,042	8,6	20,8	0,419	0,125
6	19	10	20	870	0,876	8,4	17,5	0,594	0,854
8	19	10	20	860	0,902	8,6	18,0	0,775	0,741
10	19	10	10	850	1,050	6,1	10,5	0,880	2,358
15	19	10	10	840	0,965	6,6	9,7	0,976	2,538
20	19	10	10	830	1,023	4,0	10,2	1,079	2,417
25	19	10	10	820	0,981	8,6	9,8	1,177	2,504
30	19	10	10	810	0,969	3,6	9,7	1,274	2,528
40	19	10	10	800	1,011	5,3	10,1	1,375	2,444
50	19	10	5	790	1,911	3,0	9,6	1,470	2,554
60	19	10	5	780	1,940	5,9	9,7	1,567	2,526
70	19	10	5	770	1,954	3,8	9,8	1,665	2,512
110	19	10	5	760	1,981	2,2	9,9	1,764	2,486
140	19	10	5	750	2,289	1,2	11,4	1,878	2,194
180	19	10	5	740	2,220	3,1	11,1	1,989	2,259

Tabela 25 – Valores dos parâmetros envolvidos no estudo cinético do sistema Tri-componente/CA.

Tempo (min)	T (°C)	V _{am} (mL)	f.d	V _{corrigido} (ml)	C _{Zn} (ppm)	C _{Ni} (ppm)	C _{Cu} (ppm)	ΣC _{i-1}	q _{Zn} (mg/g)	ΣC _{i-1}	q _{Ni} (mg/g)	ΣC _{i-1}	q _{Cu} (mg/g)
0	19	100	10	900	15,1	20,6	18,2		0,000		0,000		0,000
2	19	10	10	890	14,3	19,1	17,0	0,143	0,177	0,191	0,337	0,170	0,283
4	19	10	10	880	13,6	18,9	16,5	0,279	0,326	0,380	0,377	0,335	0,389
6	19	10	10	870	14,3	18,9	16,7	0,422	0,170	0,569	0,368	0,502	0,358
8	19	10	10	860	13,8	18,6	15,0	0,561	0,283	0,756	0,435	0,651	0,727
10	19	10	10	850	13,8	19,0	14,4	0,698	0,296	0,945	0,367	0,795	0,847
15	19	10	10	840	14,1	18,9	13,6	0,839	0,232	1,134	0,386	0,931	1,016
20	19	10	10	830	14,2	18,8	12,9	0,981	0,201	1,322	0,392	1,060	1,157
25	19	10	10	820	15,5	18,3	12,3	1,136	-0,070	1,505	0,493	1,183	1,292
30	19	10	10	810	15,0	19,0	12,1	1,285	0,038	1,695	0,367	1,304	1,322
35	19	10	10	800	15,4	17,3	12,0	1,439	-0,043	1,868	0,706	1,424	1,347
40	19	10	10	790	15,4	17,5	12,1	1,593	-0,049	2,043	0,666	1,545	1,328
50	19	10	10	780	16,0	17,0	12,0	1,753	-0,159	2,213	0,755	1,665	1,345
60	19	10	10	770	16,3	17,9	11,8	1,916	-0,219	2,392	0,590	1,783	1,394
70	19	10	10	760	15,9	17,6	11,1	2,075	-0,150	2,568	0,636	1,894	1,514
110	19	10	10	750	15,7	17,4	10,8	2,232	-0,109	2,742	0,679	2,002	1,576
140	19	10	10	740	16,0	17,2	10,1	2,392	-0,157	2,914	0,717	2,103	1,711
180	19	10	10	730	16,0	17,3	9,5	2,552	-0,168	3,087	0,700	2,198	1,823

ANEXO 3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NOS SISTEMAS MONO-COMPONENTE

Tabela 26 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da influência do pH nos sistemas mono-componente.

Metal	pH	Amostra	pH _{ajustado}	m _{ads} (g)	f.d.	C (ppm)	%	C (ppm)	q (mg/g)
Cobre	3	1	3,07	0,20528	10	1,702	2,5	17,0	0,9
		2		0,20272		1,674	2,1	16,7	1,0
		B		---		2,088	2,3	20,9	---
	4	1	4,00	0,20643	10	0,904	4,5	9,0	2,5
		2		0,20375		0,885	2,5	8,9	2,6
		B		---		1,948	0,7	19,5	---
	5	1	5,08	0,20305	10	0,965	3,3	9,7	2,4
		2		0,20168		0,941	2	9,4	2,4
		B		---		1,929	1,1	19,3	---
	6	1	5,99	0,20119	10	0,966	1,8	9,7	1,4
		2		0,20711		0,863	2,1	8,6	1,6
		B		---		1,521	3,6	15,2	---
Níquel	3	1	3,02	0,20177	10	1,604	0,7	16,0	0,8
		2		0,20164		1,598	5,3	16,0	0,8
		B		---		1,921	5,1	19,2	---
	4	1	4,03	0,20612	10	1,206	7,1	12,1	1,7
		2		0,20486		1,135	7,3	11,4	1,9
		B		---		1,923	5,3	19,2	---
	5	1	5,13	0,20128	10	1,065	9,2	10,7	2,1
		2		0,20491		0,984	9,3	9,8	2,3
		B		---		1,910	3,6	19,1	---
	6	1	6,05	0,20608	10	1,087	6,5	10,9	1,9
		2		0,20270		1,085	1,4	10,9	2,0
		B		---		1,890	3,1	18,9	---
Zinco	3	1	3,08	0,20130	10	1,367	0,9	13,7	0,1
		2		0,20176		1,365	2,4	13,7	0,1
		B		---		1,400	9,3	14,0	---
	4	1	4,03	0,20313	10	0,900	5,5	9,0	1,0
		2		0,20131		0,913	2,2	9,1	1,0
		B		---		1,300	8,7	13,0	---
	5	1	5,02	0,20306	10	0,700	3,7	7,0	1,7
		2		0,20491		0,712	4,5	7,1	1,7
		B		---		1,400	8,1	14,0	---
	6	1	6,00	0,20320	10	0,623	1,6	6,2	2,4
		2		0,20231		0,660	1,2	6,6	2,3
		B		---		1,600	3,4	16,0	---

ANEXO 4. ISOTÉRMICAS

Tabela 27 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Cu(II)/CA.

Ensaio	C _i (ppm)	m _{ads} (g)	f.d.	C (ppm)	%	C _{cu} (ppm)	q (mg/g)
B	20	0,00000	10	1,686	0,9	16,9	--
1	20	0,01184	10	1,541	2,9	15,4	6,1
2	20	0,02570	10	1,418	5,6	14,2	5,2
3	20	0,05080	10	1,257	4,8	12,6	4,2
4	20	0,07751	10	1,108	3,7	11,1	3,7
5	20	0,15153	10	0,760	1,3	7,6	3,1
6	20	0,17575	10	0,692	5,9	6,9	2,8
7	20	0,22583	5	0,964	1,1	4,8	2,7
8	10	0,10230	5	0,523	8,3	2,6	7,0
9	10	0,10214	5	0,475	7,1	2,4	7,1

Nota: Os pontos a cinzento foram excluídos do ajuste por serem díspares dos restantes.

Tabela 28 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Ni(II)/CA.

Ensaio	C _i (ppm)	m _{ads} (g)	f.d.	C (ppm)	%	C _{Ni} (ppm)	q (mg/g)
B	20	0,00000	10	2,316	0,5	23,2	--
1	20	0,01118	10	2,170	3,1	21,7	6,5
2	20	0,05223	10	1,842	4,8	18,4	4,5
3	20	0,07745	10	1,692	4,6	16,9	4,0
4	20	0,10903	10	1,564	2,5	15,6	3,4
5	20	0,12596	10	1,515	4,5	15,2	3,2
6	20	0,15263	10	1,363	2,0	13,6	3,1
7	20	0,17661	10	1,304	1,6	13,0	2,9
8	10	0,10140	5	1,247	0,7	6,2	8,3
9	10	0,10405	5	0,965	6,2	4,8	8,8

Nota: Os pontos a cinzento foram excluídos do ajuste por serem díspares dos restantes.

Tabela 29 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Zn(II)/CA.

Ensaio	C _i (ppm)	m _{ads} (g)	f.d.	C (ppm)	%	C _{Zn} (ppm)	q (mg/g)
B	20	0,00000	10	1,421	2,0	14,2	0,0
1	20	0,01239	10	1,229	4,5	12,3	7,7
2	20	0,02583	10	1,146	1,0	11,5	5,3
3	20	0,05161	10	1,029	2,4	10,3	3,8
4	20	0,10284	10	0,890	2,0	8,9	2,6
5	20	0,12560	10	0,786	2,8	7,9	2,5
6	20	0,15178	10	0,745	3,0	7,5	2,2
7	20	0,17676	10	0,641	1,5	6,4	2,2
8	20	0,20229	10	0,610	6,4	6,1	2,0
9	20	0,22696	5	1,208	2,1	6,0	1,8
10	10	0,10391	5	0,592	6,1	3,0	5,4
11	10	0,10687	5	0,552	3,0	2,8	5,4

Nota: Os pontos a cinzento foram excluídos do ajuste por serem díspares dos restantes.

Tabela 30 - Valores dos parâmetros envolvidos no estudo da isotérmica do sistema Tri-componente.

Ensaio	C _i (ppm)	m _{ads} (g)	f.d.	C _{Cu} (ppm)	%	C _{Ni} (ppm)	%	C _{Zn} (ppm)	%	q _{Cu} (mg/g)	q _{Ni} (mg/g)	q _{Zn} (mg/g)
B	20	0,00000	10	22,3	4,7	26,1	1,1	21,3	2,4	0,0	0,0	0,0
1	20	0,02665	10	15,0	5,2	20,3	1,1	17,0	1,8	13,8	10,9	8,1
2	20	0,05019	10	13,1	3,4	20,3	1,4	16,5	1,4	9,2	5,8	4,8
3	20	0,10149	10	11,9	6,9	19,8	0,4	16,1	1,9	5,2	3,1	2,6
4	20	0,12537	10	10,9	2,6	19,0	5,3	16,3	2,8	4,6	2,8	2,0
5	20	0,15127	10	9,7	6,8	19,4	2,6	16,1	1,3	4,2	2,2	1,7
6	20	0,17555	10	9,5	6,7	19,7	3,3	15,9	4,2	3,6	1,8	1,5
7	20	0,20638	10	9,4	4,5	17,7	2,3	14,8	2,9	3,1	2,0	1,6
8	20	0,22598	10	7,8	1,4	17,2	0,7	15,0	2,7	3,2	2,0	1,4
9	10	0,10100	5	4,5	7,5	10,9	2,0	9,7	1,6	8,8	7,5	5,8
10	10	0,10287	5	4,6	6,0	10,5	4,0	9,1	0,6	8,6	7,6	5,9

Nota: Os pontos a cinzento foram excluídos do ajuste por serem díspares dos restantes.

ANEXO 5. ENSAIOS EM COLUNA

Tabela 31 – Valores da evolução do pH e das concentrações ao longo do tempo para o ensaio em coluna do sistema Cu(II)/CA.

Ensaio	t (min)	pH	Ccu (mg/L)
1	0	5,23	0,00
2	10	5,44	0,00
3	20	5,33	0,00
4	30	5,18	0,00
5	40	5,08	0,00
6	50	5,04	0,39
7	60	5,00	1,01
8	70	4,95	1,56
9	80	4,89	1,75
10	90	4,81	2,52
11	100	4,78	3,15
12	110	4,74	4,21
13	120	4,71	5,31
14	125	4,65	5,83
15	130	4,63	6,36
16	135	4,60	6,90
17	140	4,58	7,39
18	145	4,56	7,80
19	150	4,53	8,18
20	155	4,51	8,67
21	160	4,51	8,86
22	165	4,49	9,23
23	170	4,47	9,51
24	175	4,45	9,73
25	180	4,43	12,19
26	190	4,41	12,86
27	200	4,40	13,32
28	210	4,38	14,45
29	220	4,35	15,18
30	230	4,34	15,18
31	240	4,33	17,29
32	250	4,31	16,93
33	260	4,30	17,55

Remoção de Metais Usando Casca de Amendoim

34	270	4,29	17,29
35	280	4,27	17,91
36	290	4,26	17,29
37	300	4,25	17,55
38	320	4,23	17,91
39	340	4,21	17,86
40	360	4,19	17,96
41	380	4,18	18,11
42	400	4,19	18,42

Tabela 32 – Valores da evolução do pH e das concentrações ao longo do tempo para o ensaio em coluna tri-componente.

Ensaio	t (min)	pH	C _{Zn} (mg/L)	C _{Ni} (mg/L)	C _{Cu} (mg/L)
1	0	4,86	0,00	0,00	0,00
2	10	4,57	0,55	8,55	0,50
3	20	4,48	5,61	14,77	1,46
4	30	4,40	10,06	15,28	3,47
5	40	4,35	12,91	15,88	5,36
6	50	4,29	13,68	16,00	7,76
7	60	4,25	14,03	16,65	9,87
8	70	4,21	14,31	17,00	11,78
9	80	4,18	14,58	18,00	13,23
10	90	4,16	14,64	17,80	14,64
11	100	4,14	15,60	17,95	15,42
12	110	4,13	16,55	18,03	16,12
13	120	4,12	16,98	18,10	16,77
14	125	4,11	17,25	18,50	16,94
15	130	4,11	17,16	18,40	17,00
16	135	4,10	17,19	18,29	17,10
17	140	4,09	17,41	18,30	17,26
18	145	4,09	17,17	18,86	17,34
19	150	4,08	17,04	18,99	17,80
20	155	4,08	17,80	18,92	17,85
21	160	4,07	17,27	19,41	18,09
22	165	4,07	17,40	18,64	17,96
23	170	4,06	17,02	19,37	18,05
24	190	4,05	17,54	19,31	18,13
25	195	4,05	17,70	19,02	17,88
26	200	4,05	17,30	19,14	18,00
27	210	4,04	17,95	18,98	18,07
28	220	4,03	17,78	19,37	18,15
29	230	4,03	17,33	18,44	18,22
30	240	4,03	17,73	18,58	18,50
31	250	4,02	17,52	18,95	18,35
32	260	4,01	17,72	19,20	18,44
33	270	4,01	17,98	19,25	18,66
34	280	4,01	17,58	18,99	18,55

Remoção de Metais Usando Casca de Amendoim

35	290	4,00	17,88	18,74	18,34
36	300	4,00	17,48	19,42	18,79
37	320	3,99	17,98	18,53	18,99
38	340	3,99	18,10	18,76	19,13
39	360	3,98	18,15	18,71	19,60
40	380	3,98	18,04	18,82	20,00
41	400	3,98	17,80	18,51	19,88
42	420	3,97	17,98	18,91	19,76
43	440	3,97	18,25	19,58	19,90
44	460	3,97	18,58	18,73	20,50
45	480	3,97	18,75	18,52	19,99
46	500	3,97	18,46	19,73	20,90