



**Politécnico  
Castelo Branco**  
Escola Superior Agrária

# **Utilização de resíduos de casca de ovo para a remoção de crómio total presente em soluções aquosas**

**Ana Carolina Pereira Tomás**

**Orientadora:**

**Professora Doutora Maria da Conceição Mesquita dos Santos**

Relatório de Estágio apresentado à Escola Superior de Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de licenciado em Biotecnologia Alimentar, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria da Conceição Mesquita dos Santos, Professora Adjunta do Instituto Politécnico de Castelo Branco.

**Julho de 2025**



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço à Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco, por me ter acolhido ao longo destes anos e por ter contribuído para o meu desenvolvimento académico/profissional. Agradeço em especial, à minha orientadora de estágio, professora doutora Conceição Mesquita, pela disponibilidade, orientação, paciência e apoio técnico-científico ao longo de todo o processo.

Agradeço também à Engenheira Lena do laboratório de águas residuais pela colaboração e acompanhamento durante a realização experimental deste trabalho, e à professora Cristina Canavarro por toda a disponibilidade e apoio durante o tratamento dos dados experimentais.

Não posso deixar de agradecer ao meu pai por ter sempre acreditado em mim e aos meus amigos, familiares e colegas que me apoiaram nos momentos mais difíceis, além de torceram por mim ao longo desta etapa.

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de crómio total em meios aquosos, utilizando resíduos de casca de ovo (CO) como adsorvente e comparando o seu desempenho ao carvão ativado comercial (CAC). Procurou-se contribuir para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais que sejam economicamente viáveis e ambientalmente eficazes. Foram realizados ensaios laboratoriais descontínuos para estudar o efeito do pH, da concentração inicial de crómio, da massa de adsorvente e do tempo de contacto.

Os resultados mostraram que o CAC apresentou melhor desempenho em meio ácido (pH = 2), com uma remoção máxima de 93% após 3 horas de contacto com 3 g de adsorvente em 100 mL. A sua maior capacidade de adsorção foi de 9,43 mg/g com 0,2 g de material em 100 mL após 5 horas. Por outro lado, a CO apresentou um comportamento heterogéneo em relação ao pH, não sendo possível definir uma faixa ideal, tendo-se para os ensaios subsequentes, utilizado o valor de pH=5,0. A sua capacidade máxima de adsorção foi de apenas 0,27 mg/g após 3 horas, com 1 g de adsorvente em 100 mL. Os ensaios foram realizados com uma solução de concentração inicial igual a 25 mg/L de crómio.

Concluiu-se que, nas condições testadas, a CO não foi eficaz na remoção de crómio. Contudo, recomenda-se a continuação do estudo, avaliando outros parâmetros como a temperatura, granulometria e a ativação superficial, para explorar o potencial de melhoria deste material adsorvente.

## Palavras-chave

Adsorção; Carvão ativado; Crómio total; Resíduos de casca de ovo; Soluções aquosas



## **Abstract**

The present study aimed to evaluate the total chromium adsorption capacity in aqueous media using eggshell waste (CO) as adsorbent, comparing its performance with commercial activated carbon (CAC), in an attempt to contribute to the development of wastewater treatment technologies that are economically viable and environmentally effective. Batch laboratory tests were performed to study the effect of the pH, initial chromium concentration, adsorbent mass and contact time. The results showed that CAC presented better performance in acidic media (pH = 2), with a maximum removal of 93% after 3 hours of contact with 3 g of adsorbent in 100 mL. Its highest adsorption capacity was 9,43 mg/g with 0,2 g of material (in 100 mL) after 5 hours. On the other hand, CO presented a heterogeneous behavior in relation to the pH, and it was not possible to define an ideal range, for subsequent tests, a pH of 5,0 was used. Its maximum adsorption capacity was only 0,27 mg/g after 3 hours, with 1 g of adsorbent in 100 mL. The tests were performed with a solution that had an initial concentration of 25 mg/L of chromium.

It was concluded that, under the conditions tested, CO was not effective in removing chromium. However, it is recommended that the study be continued, evaluating other parameters such as temperature, particle size and surface activation, to explore the potential for improvement of this adsorbent material.

## **keywords**

Adsorption; Activated carbon; Chromium total; Eggshell Residues; Aqueous solutions



# Índice

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Abstract.....	VI
Índice de figuras.....	X
Índice de tabelas.....	XII
Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos.....	XIII
Lista de símbolos.....	XIV
1. Introdução .....	1
2. Adsorção de metais pesados.....	2
2.1. Metais pesados– Crómio.....	2
2.2. Mecanismos de remoção de crómio presente em soluções aquosas.....	4
2.3. Materiais adsorventes.....	7
3. Material e métodos .....	8
3.1. Reagentes, materiais e equipamentos utilizados.....	8
3.2. Metodologias analíticas .....	9
3.3. Procedimento experimental - Ensaios de adsorção.....	11
3.4. Tratamento dos resultados experimentais.....	15
4. Resultados e discussão.....	16
4.1. Caracterização físico-química dos materiais adsorventes.....	16
4.2. Ensaios de adsorção.....	18
4.2.1 Efeito da variação do pH inicial da solução na remoção de crómio.....	18
4.2.2. Efeito da concentração inicial de adsorvato na remoção de crómio.....	24
4.2.3. Efeito da massa de adsorvente na remoção de crómio total.....	29
4.2.4. Efeito do tempo de contacto na remoção de crómio.....	34
5. Considerações finais.....	37
6. Referências bibliográficas.....	38
Anexos.....	44

Anexo I. Procedimentos experimentais para a determinação de ferro (Fe), sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) nos adsorventes, tal como a curva de

calibração obtida para a determinação do ferro com a respetiva equação de linearização.....	45
Anexo II. Resultados preliminares para a determinação do pH ótimo para o processo de adsorção.....	46
Anexo III. Resultados do teste da ANOVA para a regressão linear.....	48

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> – Agitador orbital com os recipientes contendo a solução sintética de crómio e os materiais adsorventes.....	12
<b>Figura 2</b> – Filtração das amostras.....	12
<b>Figura 3</b> – Variação do valor de pH final em função do pH inicial da solução de crómio na presença da CO (a) e do CAC (b), após dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.....	20
<b>Figura 4</b> – Relação entre a CE inicial da solução de crómio e a CE final, na presença de CAC, após dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100 mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.....	21
<b>Figura 5</b> – Efeito do pH inicial da solução de crómio sobre a concentração final da solução, na presença de CAC, após dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100 mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.....	22
<b>Figura 6</b> – Percentagem de remoção (%) de crómio total com CO e CAC, em função da variação do pH inicial após um tempo de contacto às 3h. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100 mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.....	23
<b>Figura 7</b> – Capacidade de adsorção (qt) com CO e CAC em função da variação do pH inicial da solução de crómio após 24h de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100 mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.....	24
<b>Figura 8</b> – Relação entre CE inicial da solução de crómio e a CE final, para dois intervalos de tempo, na presença de CO (a) e para o CAC (b). Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....	26
<b>Figura 9</b> – Relação entre as concentrações inicial e final de crómio na solução, na presença de CO (a) e CAC (b) ao longo de dois intervalos de tempo. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....	27
<b>Figura 10</b> – Efeito da variação da concentração inicial de crómio sobre capacidade de adsorção (qt), para dois intervalos de tempo, na presença de CO (a) e CAC (b). Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de	

solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....28

**Figura 11** – Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a condutividade elétrica (C.E) final da solução com a CO (a) e o CAC (b), para dois tempos de contacto. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....31

**Figura 12** – Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a concentração final de crómio total na solução para a CO (a) e para o CAC (b) em dois intervalos de tempo. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....32

**Figura 13** – Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a percentagem (%) de remoção de crómio da solução com o CAC, para dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....33

**Figura 14** – Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a capacidade de adsorção (qt) do CAC, para dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....34

**Figura 15** – Efeito do tempo de contacto sobre a concentração final do crómio total na solução com CAC. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.....36

**Figura 16** – Efeito do tempo de contacto sobre a percentagem (%) de remoção de crómio total na presença de CAC. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.....36

**Figura 17** – Efeito do tempo de contacto sobre a capacidade de adsorção (qt) do CAC. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.....37

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Emissões mundiais de alguns metais para a atmosfera, água e solo (1000 t/ano) (Adaptado de Reis, 2016).....	3
<b>Tabela 2</b> - Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de remoção de metais (Adaptado de Moreira, 2010).....	4
<b>Tabela 3</b> - Características físico-químicas da casca de ovo (CO) e do carvão ativado comercial (CAC) utilizadas nos ensaios experimentais.....	17
<b>Tabela 4</b> - Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados, a diferentes valores de pH inicial da solução de crómio. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.....	19
<b>Tabela 5</b> - Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados para diferentes valores de concentração inicial de crómio total na solução. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....	25
<b>Tabela 6</b> - Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados, para diferentes valores iniciais de massa de adsorvente. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.....	29
<b>Tabela 7</b> – Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados, para os diferentes tempos de contacto testados. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.....	35

## Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos

C	Cinza
CAC	Carvão ativado comercial
CAG	Carvão ativado granular
C.E	Condutividade elétrica
CO	Casca de ovo
EAA-chama	Espetroscopia de absorção atômica com chama
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
fig.	Figura
H	Humidade
MV	Matéria volátil
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Re(%)	Percentagem de remoção
rpm	Rotação por minuto
VP	Valor paramétrico
VLE	Valor limite de emissão

## Lista de símbolos

$\emptyset$	Diâmetro
$C_0$	Concentração inicial
$C_f$	Concentração final de crómio na solução
$C_t$	Concentração residual de crómio na fase líquida no tempo t
Ca	Cálcio
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
$(Ca_3(PO_4)_2)$	Fosfato de cálcio
Cd	Cádmio
-C=O	Carbonilo
-COOH	Ácido carboxílico
$CO_2$	Dióxido de carbono
Cr	Crómio
$CrO_4^{2-}$	Cromato
$Cr_2O_7^{2-}$	Dicromato
Cu	Cobre
Fe	Ferro
HCl	Ácido clorídrico
$HCrO_4^-$	Hidrogeno Cromato
Hg	Mercúrio
$HNO_3$	Ácido nítrico
K	Potássio
M	Massa
Mg	Magnésio
$MgCO_3$	Carbonato de magnésio
Na	Sódio
-NH <sub>2</sub>	Amino
Ni	Níquel
-OH	Álcool/Hidroxila
Pb	Chumbo
qt	Capacidade de adsorção
T0	Tempo zero do ensaio

V	Volume
Zn	Zinco



# 1. Introdução

Ao longo dos anos, a elevada taxa de urbanização e o intenso desenvolvimento industrial e agrícola têm resultado numa crescente degradação da qualidade dos recursos naturais, nomeadamente, através da descarga de grandes volumes de resíduos (líquidos, sólidos e gasosos) sem o adequado tratamento (Moreira *et al.*, 2018; Vinaud, 2018). De entre estes, a contaminação dos recursos hídricos constitui uma preocupação crescente devido à importância da água como recurso essencial, não só para a manutenção da vida na Terra, como também para todas as atividades humanas.

Os recursos hídricos têm sido submetidos a uma pressão crescente, promovida, não apenas pela introdução de substâncias poluentes, mas também pelas alterações que têm sido introduzidas, de forma direta ou indireta, nos mecanismos que controlam e regulam o ciclo hidrológico natural, nomeadamente, as alterações climáticas. Assim, os problemas que afetam os recursos hídricos estão relacionados, por um lado, com o aumento crescente da procura e do consumo e, por outro lado, com a degradação progressiva da qualidade das massas de água, como resultado da produção de quantidades cada vez maiores de efluentes que têm sido descarregados no meio hídrico sem um adequado tratamento.

Um dos principais problemas de qualidade dos recursos hídricos prende-se com a necessidade de encontrar mecanismos que minimizem a sua contaminação por diversas substâncias antropogénicas, entre as quais se encontram os metais pesados. Estes elementos químicos, quando presentes em concentrações superiores aos limiares de toxicidade, são prejudiciais à fauna e à flora aquáticas, bem como ao Homem, podendo a sua presença inviabilizar a utilização dos recursos hídricos para a produção de água para consumo humano, irrigação agrícola e, eventualmente, para utilização em outras atividades. Assim, a remoção eficaz destes elementos das fontes de contaminação, entre as quais se encontram as águas residuais, em particular as de origem industrial, constitui um dos graves problemas ambientais que afetam os países industrializados.

Os processos convencionais (coagulação-floculação, precipitação química, eletroquímico, filtração por membranas, permuta iónica, etc.) para remoção de metais pesados apresentam custos elevados devido, por um lado, aos elevados consumos de eletricidade e, por outro lado, à utilização de elevadas quantidades de reagentes, com conseqüente produção de lamas químicas, para as quais é igualmente necessário encontrar formas de eliminação adequadas (Castro, 2022). Por essa razão, têm sido exploradas novas tecnologias para a redução/eliminação destes poluentes, como é o caso do processo da adsorção.

A adsorção, no caso das soluções aquosas, baseia-se na interação de uma substância numa interface solução-sólido. O material sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente, e a substância adsorvida é o adsorvato. Este processo tem evidenciado ser bastante vantajoso, uma vez que combina uma boa eficiência de remoção dos poluentes com custos de implementação e operação bastante mais reduzidos face aos processos convencionais (Santos, 2023). De facto, este processo está associado a uma menor produção de lamas de natureza química e/ou biológica, a menores custos de exploração, à possibilidade de poderem ser regenerados os materiais adsorventes utilizados no processo e, ainda, à possibilidade de recuperação dos elementos adsorvidos (por exemplo metais pesados) (Reis, 2016).

No entanto, os trabalhos que têm sido apresentados no domínio da aplicação desta tecnologia também têm mostrado que a eficiência do processo é influenciada por vários fatores, em particular pela natureza do adsorvente, o tipo de adsorvato, o pH do efluente a tratar, entre outros.

Assim, este trabalho teve como objetivo explorar o potencial adsorvente de um material de baixo custo, resíduos de casca de ovo, na remoção de crómio presente em soluções aquosas, utilizando ensaios experimentais descontínuos em laboratório, para diferentes valores de pH, de concentrações de metal, de massa de resíduo e de tempos de contacto. Com os resultados obtidos

pretende-se contribuir para um melhor conhecimento da capacidade de adsorção do resíduo em estudo e dos fatores que podem afetar o rendimento desta tecnologia na remoção de crómio presente em soluções aquosas.

## 2. Adsorção de Metais pesados

### 2.1 Metais Pesados - Crómio

Ao nível das águas superficiais, a poluição química pode introduzir alterações nos ecossistemas aquáticos, provocando perda de habitats e de biodiversidade. Por outro lado, os poluentes podem acumular-se ao longo da cadeia trófica, podendo atingir os seres humanos através do consumo de espécies aquáticas, de água potável ou mesmo em resultado de atividades recreativas (Castro, 2022; Taborda, 2009). A libertação destes poluentes para o meio ambiente pode ocorrer a partir de fontes quer pontuais quer difusas, sendo exemplo das primeiras a descarga de efluentes de origem industrial, agrícola ou urbana e das segundas, as escorrências a partir de solos agrícolas e/ou redes rodoviárias.

Como referido anteriormente, de entre estes poluentes químicos, os metais pesados constituem-se como um grupo de substâncias que apresentam grandes preocupações ambientais devido ao seu carácter tóxico, persistente e bioacumulável, podendo a contaminação por estes elementos apresentar potenciais efeitos nocivos para o Homem, como por exemplo efeitos cancerígenos, tóxicos, malformações, mutações genéticas ou até mesmo podem causar a morte (Castro, 2022; Ribeiro, 2017; Silva, 2012)

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogéneo de elementos, geralmente ao grupo de metais com uma densidade atómica superior a  $5 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, uma densidade 5 vezes superior à da água. Hoje em dia também se utiliza, embora de forma não consensual, para designar metais com número atómico superior a 20. Embora não seja um termo muito preciso, é facilmente reconhecido e associado a elementos como o cádmio (Cd), o crómio (Cr), o cobre (Cu), o mercúrio (Hg), o níquel (Ni), o zinco (Zn) e chumbo (Pb), elementos esses que, normalmente, também estão associados a problemas de poluição e toxicidade.

O crómio, elemento em estudo, apresenta-se na tabela periódica com o símbolo Cr, com um número atómico de 24 e massa atómica de  $51.996 \text{ g/mol}$ . Este elemento possui uma densidade de  $7.19 \text{ g/cm}^3$ , um ponto de fusão de  $1907^\circ\text{C}$  e de ebulição de  $267^\circ\text{C}$ . É um elemento metálico de cor acinzentada, brilhante, duro e quebradiço, ocorrendo no estado sólido na crosta terrestre. Este elemento é o décimo terceiro elemento mais comum na crosta terrestre, embora também seja encontrado naturalmente nas águas naturais em concentrações vestigiais (Ribeiro, 2017).

Na Tabela 1, mostram-se as emissões mundiais de alguns destes elementos para os diferentes compartimentos ambientais, podendo-se constatar que embora o solo seja o meio recetor mais importante para estes elementos, é imediatamente seguido pelo recurso água e, por último, o compartimento ambiental ar.

**Tabela 1** - Emissões mundiais de alguns metais para a atmosfera, água e solo (1000 t/ano) (Adaptado de Reis, 2016).

ELEMENTO	SOLO	ÁGUA	AR
Cádmio	22	9,4	7,6
Chumbo	796	138	332
Cobre	954	112	35
<b>Crómio</b>	896	142	30
Mercúrio	8,3	4,6	3,6
Níquel	325	113	56
Zinco	1372	226	132

A contaminação da água com crómio está normalmente associada à descarga de efluentes provenientes, geralmente, de indústrias de extração de minério, fábricas de cerveja e destilarias, indústrias de produção de biocidas e de lâmpadas elétricas, indústria de plásticos, companhias de eletricidade, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria, entre outras (Taborda, 2009).

Apesar de se apresentar em vários estados de oxidação, desde  $Cr^{2+}$  a  $Cr^{6+}$ , as suas formas mais comuns são a trivalente ( $3^+$ ) e a hexavalente ( $6^+$ ) (Da Silva Ries e Da Silveira, 2019). Na forma hexavalente, o crómio é utilizado nas indústrias de fabrico de tintas, corantes, explosivos, papel e em processos de anodização de alumínio, galvanização e decapagem de metais, enquanto que na forma de crómio trivalente é sobretudo utilizado nas indústrias de curtumes, cerâmica, vidro, entre outros (Da Silva Ries e Da Silveira, 2019). De acordo com estes autores, na sua forma trivalente, o crómio é considerado um elemento essencial para os seres vivos, atuando na regulação dos níveis de glucose e colesterol no sangue. Castro (2022) acrescenta ainda que é indispensável para o normal funcionamento de algumas proteínas necessárias para o normal funcionamento dos seres vivos. Embora a quantidade necessária deste elemento para a nutrição humana não esteja ainda perfeitamente estabelecida, estima-se que a dose diária recomendável se situe à volta de  $40 \mu\text{g/Kg}$  (Castro, 2022), verificando-se que uma carência de crómio trivalente poderá levar ao aparecimento de doenças como diabetes, insuficiência renal e mau funcionamento do sistema nervoso (Martins, 2004).

Na forma sua forma hexavalente, este elemento é nocivo aos seres vivos, incluindo o Homem, sendo considerado pela *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (EPA) um dos poluentes ambientais mais tóxicos, com alto potencial carcinogénico e mutagénico (Da Silva Ries & Da Silveira, 2019; Martins, 2004) causando danos no fígado e nos rins, hemorragias internas e alterações no sistema respiratório (Castro, 2022). De acordo com a autora, esta maior toxicidade, parece estar associada ao facto de o crómio hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) apresentar uma maior biodisponibilidade, devido à sua facilidade para atravessar as membranas celulares, o que determina que se torne mais tóxico do que o  $Cr^{3+}$ . Numa pessoa adulta, estima-se que a dose oral letal para o crómio hexavalente se situe entre  $50\text{-}70 \text{ mg (cromato solúvel) /Kg}$  (Castro, 2022).

Dado o impacto deste elemento químico na saúde do Homem, em particular na sua forma hexavalente, a União Europeia estabeleceu através da Diretiva (UE) 2020/2184, de 16 de dezembro de 2020, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, um Valor Paramétrico (VP) de  $50 \mu\text{g/L}$  para o crómio total presente nas águas para consumo humano. Este valor foi transposto

para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei n.º 69/2023, de 21 de agosto, que estabelece o regime jurídico da qualidade da água destinada ao consumo humano.

Com vista à proteção dos recursos hídricos, a EPA estabeleceu igualmente para as normas de descarga de águas residuais, um Valor Limite de Emissão (VLE) de 2 mg/L para o crómio total (Cr total) e de 0,05 mg/L para o crómio hexavalente. Em Portugal, de acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto, o VLE para o Cr total é igualmente de 2,0 mg Cr/L, embora para o crómio hexavalente esse valor seja o dobro do estipulado pela EPA, isto é, 0,1 mg/L de Cr<sup>6+</sup>.

## 2.2 Mecanismos de Remoção de crómio presente em soluções aquosas

Os efluentes gerados pelas diferentes atividades deverão cumprir os VLE previstos na legislação antes de serem descarregados nos meios recetores naturais. Para tal, estes têm que na maioria das vezes, ser sujeitos a um tratamento adequado, o qual inclui uma sequência de processos de natureza física, química e/ou biológica, a qual varia com o tipo de contaminantes presentes e respetiva concentração.

Os métodos convencionais para diminuição da concentração de crómio e de outros metais pesados em águas residuais envolvem, geralmente, precipitação química, troca iónica, processos de separação por membranas, etc. Na Tabela 2, apresentam-se algumas das vantagens e desvantagens dos métodos convencionais no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

**Tabela 2** - Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de remoção de metais (Adaptado de Moreira, 2010).

Método	Vantagens	Desvantagens
Evaporação	Obtenção de efluente puro	Requer fonte de energia
		Custo elevado
		Produção de lamas
Osmose inversa	Obtenção de efluente puro	Altas pressões
		Custo elevado
Oxidação-redução	Mineralização	Requer agentes químicos
		Sensível ao clima (sistemas biológicos)
Permuta iónica	Eficiente	Sensível a presença de partículas
	Possível recuperação do metal	Resinas de custo elevado
Precipitação química e filtração	Simples Baixo custo	Para elevadas concentrações
		Separação difícil
		Pouco eficiente
		Produção de lamas (tóxicas)
Tratamento eletroquímico	Possibilita a recuperação de metais	Para elevadas concentrações
		Custo elevado
		Produção de lamas

Como referido anteriormente, estes métodos apresentam como principais desvantagens a utilização de reagentes químicos dispendiosos, a produção de grandes quantidades de lamas tóxicas e, muitas vezes, uma ineficiente capacidade de remoção destes elementos face aos limites exigíveis pela legislação (Ribeiro, 2017). Um outro processo que tem sido utilizado na remoção de metais pesados a partir de águas naturais e/ou residuais é a adsorção em carvão ativado comercial (CAC), devido à sua elevada eficiência em atrair para o interior dos seus poros e para a sua superfície iões, em particular catiões, presentes em soluções aquosas (Moreira, 2010; Senthil Kumar *et al.*, 2010). No entanto, também neste caso se verifica que o uso de CAC tem, progressivamente, representado custos cada vez mais elevados.

Todos estes fatores, aliados à necessidade de encontrar tecnologias mais baratas e sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas com metais pesados, têm levado à procura de materiais adsorventes alternativos, mais económicos, de forma a garantir menores custos de investimento e de operação, em particular materiais que valorizam resíduos e/ou subprodutos provenientes da indústria, numa lógica de economia circular (Viana, 2018; DGA-CE, 2016).

A adsorção é um processo físico-químico que envolve o contacto entre um sólido e um fluido (gasoso ou líquido) e a transferência de um ou mais solutos (adsorvatos) presentes no fluido (gás ou líquido) para a superfície do sólido (adsorvente) (Mendes, 2013). Esta interação soluto/sólido está associada à presença de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido (adsorvente) que atraem para a sua superfície moléculas/átomos em solução na fase fluída (Reis, 2016). Num processo de adsorção, as moléculas, átomos ou iões presentes na solução aquosa atingem a superfície do adsorvente, onde se ligam por forças de natureza física, mais fracas (podendo o processo ser reversível), ou através de ligações químicas (processo normalmente irreversível). A adsorção física envolve forças relativamente fracas, do tipo Van der Waals (Santos, 2018). De acordo com os mesmos autores, na adsorção química há transferência ou partilha de eletrões, isto é, está associada à formação de ligações covalentes, a qual pode ocorrer a partir de grupos funcionais, espécies químicas inorgânicas que estejam presentes na superfície do adsorvente, como catiões ou aniões.

Um dos fatores mais relevantes para o correto funcionamento deste processo de tratamento é a escolha do material adsorvente, devendo-se procurar materiais que apresentem, não só elevada seletividade e capacidade de adsorção para o elemento a remover da solução, mas também propriedades químicas e térmicas estáveis em soluções aquosas, principalmente reduzida solubilidade de forma a garantir a manutenção, ao longo do tempo, da quantidade inicial de adsorvente e das suas propriedades. Será igualmente importante, como já referimos, que apresente baixo custo. No entanto, vários autores têm referido que a eficiência do processo de adsorção depende de vários fatores relacionados, quer com as características do material adsorvente, quer com aspetos referentes ao adsorvato a remover, dos quais se destacam os seguintes (Castro, 2022; Geada, 2006; Marto, 2013, Santos, 2018):

- **Elevada área superficial específica** esta característica constitui um dos fatores importantes a considerar na seleção do adsorvente, dado que o processo é sobretudo um fenómeno de superfície e, por isso, a sua eficiência será proporcional a essa área por unidade de massa de adsorvente (Marto, 2013, Reis, 2016; Ribeiro, 2017). Esta área superficial específica aumenta com a diminuição da granulometria e com o aumento da porosidade. De acordo com Marto (2013), um material adsorvente mais poroso oferece, em geral, uma maior área superficial específica e, por isso, uma maior superfície de contacto e uma maior diversidade de poros para que o metal se ligue.
- **Concentração inicial e natureza do adsorvato**, em geral, verifica-se que a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente aumenta com a concentração inicial do ião metálico a adsorver, uma vez que aumenta a força diretriz no processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida até ser atingido um equilíbrio

(Castro, 2022). Também a natureza do adsorvato, nomeadamente a sua maior ou menor solubilidade no solvente, afeta a eficiência do processo, verificando-se que a adsorção do adsorvato tende a ser inversamente proporcional à sua solubilidade no solvente, ou seja, quanto maior a solubilidade do elemento na solução aquosa, menos extenso é o processo de adsorção.

- **Presença de outros solutos (iões) em solução** também interferem com o processo de adsorção, na medida em que há uma maior competição entre eles para os sítios ativos (grupos funcionais) à superfície do adsorvente, contribuindo assim para uma menor adsorção da espécie desejada.
- **pH da solução inicial**, este parâmetro é responsável pelo grau de ionização das substâncias em solução e, por isso, tem uma forte influência no processo de adsorção. De facto, o pH da solução pode influenciar significativamente a especiação iónica de alguns tipos de metais, além de que à medida que se aumenta o pH, há uma diminuição da solubilidade dos complexos metálicos, o que impõe limitações ao intervalo de pH viável para o estudo da adsorção. Conforme o pH, diferentes espécies metálicas podem ocorrer em solução, as quais apresentam diferentes afinidades para os sítios ativos presentes no material adsorvente. No caso dos metais pesados, como o crómio, as soluções com pH ácido parecem favorecer a solubilidade destes elementos, enquanto condições de maior alcalinidade tendem a conduzir à precipitação química dos iões metálicos. Em contrapartida, o pH de uma solução determina a concentração relativa de iões  $H^+$  e  $OH^-$ , que pode também influenciar negativamente a eficiência do processo de adsorção, na medida em que condições que favoreçam maior concentração de protões ( $H^+$ ), valores baixos de pH, podem originar competição entre estes iões e os iões metálicos a remover da solução, para os sítios ativos do adsorvente. Para além da ionização das substâncias em solução, o pH também afeta diretamente a dissociação dos grupos funcionais presentes à superfície do adsorvente, alterando a carga superficial do adsorvente, os quais representam os sítios ativos do material adsorvente e que são responsáveis pela atração do ião metálico em solução para a essa superfície (Castro, 2022; Santos, 2018). Assim, o pH afeta tanto a especiação iónica do adsorvato presente na solução aquosa, como o comportamento químico do material adsorvente utilizado. Assim, no processo de adsorção de iões metálicos é importante que se estabeleça na solução um valor de pH que favoreça a solubilidade/disponibilidade do metal para ser adsorvido.
- **Tempo de contacto**, de acordo com Castro (2022) a remoção de metais pesados das águas depende significativamente do tempo de contacto entre o adsorvente e os iões metálicos, verificando-se que, geralmente, a captação do adsorvato é rápida nos instantes iniciais de contacto, mas torna-se progressivamente mais lenta até se atingir o equilíbrio. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de, inicialmente, os sítios ativos para ligação à superfície do adsorvente estarem livres (Santos, 2018; Castro, 2022), embora a maioria dos autores concorde que, em geral, a eficiência de adsorção tende a aumentar com o tempo de contacto até um determinado valor, a partir do qual, ou já não aumenta a quantidade de metal removido ou pode mesmo verificar-se o processo inverso, o elemento adsorvido começa a liberta-se novamente para a solução (Reis, 2016).
- **Agitação**, manter a solução em agitação permanente durante o processo de adsorção constitui um fator essencial para melhorar a eficiência do mesmo, na medida em que se melhora significativamente a probabilidade de contacto entre o adsorvente e o adsorvato.
- **Temperatura**, embora não tenha sido objeto do presente estudo, alguns autores referem que a temperatura também pode interferir com o processo de adsorção, na medida em que pode contribuir para alterar as características químicas do adsorvente, a solubilidade do

adsorvato na solução aquosa e, ainda, as propriedades físicas do fluido (Castro, 2022). O aumento da adsorção de íões metálicos com a temperatura pode ser explicado pela dissociação de espécies químicas presentes no adsorvente, o que faz com que haja mais sítios livres para a fixação dos íões metálicos, ou pela diminuição do calor de adsorção, o que facilita a remoção dos íões ligados aos sítios ativos do material adsorvente, os quais são depois ocupados pelo íão metálico. Por outro lado, um aumento da temperatura da solução diminuirá a viscosidade da solução aquosa, facilitando assim a mobilidade e difusão do adsorvato para a superfície do adsorvente. No entanto, Marto (2013) e Santos (2018), referem que a influência da temperatura dependerá do sistema específico (tipo de fluido, de adsorvente e de adsorvato) e, sobretudo, do tipo de adsorção (química ou física) predominante. De acordo com os referidos autores, em geral, a adsorção química é favorecida por temperaturas mais altas em comparação com a adsorção de natureza física.

- **Razão sólido-líquido (Massa de adsorvente/volume da solução)**, constitui, do mesmo modo, um fator que é reconhecido como podendo influenciar a eficiência do processo de adsorção. De facto, a influência da quantidade de adsorvente utilizado no processo de adsorção para remover um metal de uma solução, resulta do facto de que um aumento da quantidade de sólido proporciona um maior número de centros ativos para que o metal da solução se ligue. Assim, é conseguida uma maior remoção de metal da solução com a utilização de uma maior massa de adsorvente, o que equivale a uma menor razão líquida sobre sólido (L/S). No entanto, alguns autores referem que, em geral, para uma dada concentração de metal, existe um ponto em que, o aumento da quantidade de adsorvente (menor L/S) já não determina um aumento na quantidade de metal removido (Marto, 2013).

## 2.3 Materiais adsorventes

Há vários materiais que têm sido utilizados como adsorventes à escala industrial, sendo que um dos mais comuns, como referido anteriormente, é o carvão ativado comercial devido à sua elevada área superficial específica que pode variar entre 200 e 1000 m<sup>2</sup>/g (Bandeira, 2007; Claudino, 2003). Porém, nos últimos anos, devido a questões de ordem económica e também ambiental, têm-se vindo a intensificar a realização de trabalhos de investigação que têm como objetivo encontrar materiais alternativos ao carvão ativado e que estejam disponíveis em grandes quantidades e sejam mais económicos (Maleki *et al.*, 2015). Esses trabalhos têm procurado, sobretudo, avaliar a capacidade de adsorção de materiais naturais (argilas, turfa, zeólitos etc.) (e/ou de resíduos de origem diversa (bagaço de cana-de-açúcar, carolo de milho, casca de arroz, casca de coco, cascas e caroços de vários frutos, ramos, folhas e cepo de diferentes espécies de árvores, entre elas, o eucalipto, cascas de crustáceos, lamas residuais, serradura, etc.). Todos estes materiais oferecem, como grande vantagem, a possibilidade da valorização de resíduos que, de outra forma, teriam muitas vezes, como destino final aterros sanitários, com conseqüente impacto ambiental (Abbaszadeh *et al.*, 2016; Bouaziz *et al.*, 2015; Gautam *et al.*, 2014; Maaloul *et al.*, 2017; Rangabhashiyam *et al.*, 2018; Romero-Cano *et al.*, 2016).

Também o estudo de cascas de ovo para este fim tem vindo a aumentar nos últimos anos, uma vez que as cascas demonstraram ser capazes de remover alguns íões metálicos da solução (Pinheiro, 2021; Guru e Dash, 2014). Estima-se em aproximadamente 1 trilião de unidades o consumo anual mundial de ovos, o que se reflete também diretamente na quantidade de resíduos de casca de ovo que, em 2018, se estimava estar com uma produção anual mundial de aproximadamente 8,55 milhões de toneladas (Kanani *et al.*, 2020; Waheed *et al.*, 2020). Esta elevada produção de resíduos pode trazer também alguns desafios relacionados com a sua gestão dado que, em geral, têm como destino final os aterros sanitários representando um elevado custo financeiro e um impacto negativo sobre o meio ambiente (Kanani *et al.*, 2020; Othman *et al.*, 2020; Saparuddin *et al.*, 2020).

Assim, a valorização dos resíduos de casca de ovo contribuirá para minimizar os problemas ambientais associados a estes resíduos, podendo constituir a sua transformação num material adsorvente de baixo custo, uma potencial alternativa de valorização. De facto, têm surgido vários estudos que têm mostrado que a casca do ovo é um material promissor para a remoção de metais pesados, corantes orgânicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e produtos farmacêuticos (Guru e Dash, 2014; Pettinato *et al.*, 2015; Pramanpol e Nitayapat, 2006; Silva *et al.*, 2015; Mittal *et al.*, 2016).

A natureza porosa dos resíduos de casca de ovo e a sua constituição em carbonato de cálcio (De Oliveira Zonato *et al.* 2022) torna este material atrativo para ser utilizado como potencial adsorvente. Estima-se que a casca de ovo contenha entre 7000 - 17000 poros (Stadelman e Newkirk, 1995 citado por Abatan *et al.*, 2020), conferindo-lhe uma elevada área superficial específica, característica que, como já referido, constitui um dos fatores mais importantes a considerar na seleção de um adsorvente devido ao facto de o processo de adsorção ser sobretudo um fenómeno de superfície. No entanto, a utilização de alguns destes materiais pode também oferecer algumas limitações devido, por exemplo, à potencial variabilidade em termos de disponibilidade temporal, eventual necessidade de um pré-tratamento, o que poderá tornar o processo menos atrativo. Por outro lado, alguns destes materiais utilizados como adsorventes podem possuir afinidades específicas, o que poderá dificultar a sua aplicação na prática dado que muitas vezes as soluções aquosas a tratar, no caso efluentes, são soluções que apresentam grande heterogeneidade em termos de composição.

### 3. Material e Métodos

Vários fatores podem interferir com o mecanismo de remoção de metais pesados presentes em meios aquosos pelo processo de adsorção. Porém, no presente trabalho apenas se teve como objetivo comparar a cinética de adsorção do ião metálico em estudo (cromio) por dois materiais: resíduos de casca de ovo (CO) e carvão ativado comercial em pó (CAC), em função da variação de um dos seguintes fatores: pH da solução inicial, concentração inicial do metal, quantidade de material adsorvente em solução e tempo de contacto entre o material adsorvente e a solução de cromio. Nenhum dos materiais em estudo foi sujeito a qualquer tipo de metodologia de ativação para aumentar a sua capacidade natural de adsorção.

Os resíduos de CO foram gentilmente cedidos pelo estabelecimento de restauração “*Amicini*”, localizado na cidade de Castelo Branco, enquanto o CAC, foi adquirido à empresa NORIT, com a referência *Norit®GAC1240*. A escolha deste carvão, deve-se ao facto de possuir características que o tornam útil na remoção de alguns poluentes presentes em meios líquidos (águas naturais e águas residuais de origem diversa) à escala real, permitindo assim estabelecer uma comparação com os resultados obtidos com a casca de ovo.

O estudo decorreu no Laboratório de Águas e Águas Residuais (LAAR) da Escola Superior Agrária de Castelo Branco (ESACB), entre Março e Julho 2024.

Neste capítulo apresentam-se os reagentes, materiais e equipamentos utilizados no presente trabalho e descrevem-se as metodologias laboratoriais usadas para a preparação e caracterização dos materiais estudados e para a avaliação dos parâmetros que caracterizam o processo de adsorção.

#### 3.1. Reagentes, materiais e equipamentos utilizados

Os ensaios de adsorção foram realizados com recurso à preparação de soluções sintéticas de cromio, preparadas a partir da dissolução em água ultrapura, do sal de dicromato de potássio

(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (VWR, 99,9% de pureza), em quantidade necessária para produzir uma solução com a concentração pretendida. Quando necessário, foram utilizadas soluções, disponíveis no LAAR, de ácido clorídrico (HCl, 0,01 a 1 M) e de hidróxido de sódio (NaOH, 0,01 a 1M) para ajustar o pH das soluções de crómio.

Na realização dos diferentes ensaios utilizou-se diverso material de uso corrente como cápsulas de porcelana e de quartzo, vários materiais de vidro e de plástico (polietileno) (e.g. erlenmeyers, copos de precipitação, balões volumétricos aferidos, provetas, etc.). Para diminuir qualquer risco de contaminação, todos estes materiais foram lavados com detergente, enxaguados com água da torneira e imersos numa solução de ácido clorídrico (HCl, 0,5) durante 24 horas. Após este período, todo o material foi passado abundantemente por água destilada e colocado a secar em estufa regulada a 30°C. Para além deste material foram ainda usados filtros de celulose com porosidade 1,2 µm da marca Whatman.

No que se refere aos equipamentos utilizados, para moer e crivar mecanicamente a casca de ovo, utilizou-se um moinho de martelos (marca Polymix, modelo PX-MFC 90D) equipado com um crivo de malha de 1 mm. Em todas as pesagens, utilizou-se uma balança analítica (marca Sartorius, modelo AX224). O acerto do pH das soluções de crómio usadas, foi feito recorrendo ao medidor de pH da marca Crison, modelo micro pH 2002, enquanto que para a medição dos valores de condutividade elétrica (CE) se utilizou condutivímetro de bancada da marca WTW, modelo inolab Cond Level 1.

Para garantir a agitação constante durante os diferentes ensaios realizados, utilizou-se um agitador mecânico orbital (marca VWR). Na quantificação da concentração de crómio total, quer nos materiais utilizados quer nas soluções iniciais e, após o término dos ensaios, utilizou-se um espectrofotómetro de absorção atómica com chama (EAA) (Thermo Scientific iCE 3500), cujo limite de deteção para o elemento metálico em estudo (crómio total) é de 0,02 mg Cr/L. Foram ainda utilizadas estufas, muflas e excicadores. Na produção de água ultrapura, utilizou-se um equipamento da marca Millipore, modelo Milli Q Academic.

### 3.2. Metodologias analíticas

Para a caracterização físico-química dos materiais adsorventes utilizados no presente trabalho, após a moagem e crivagem, determinaram-se os seguintes parâmetros: teor de humidade, teor de cinzas, matéria volátil e teores totais de ferro (Fe), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na). Todos os ensaios foram efetuados em duplicado para cada amostra, tendo-se procurado garantir que a diferença absoluta entre os resultados dos duplicados sobre a mesma amostra não fosse superior a 5 % (Guia RELACRE, n.º 13, 2000).

Para determinar o **teor de humidade** de cada um dos adsorventes, recorreu-se ao método gravimétrico de acordo com a norma EN 14774-1:2009 (Vieira, 2012), o qual se baseia na perda de massa das amostras numa atmosfera com condições controladas de temperatura (105 ± 2°C) e durante um determinado período de tempo até se obter uma massa constante. O teor de humidade foi calculado através da seguinte expressão:

$$H(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$

onde:

m<sub>1</sub> – massa da cápsula sem amostra, após a secagem a 105 ± 2°C (tara) (g);

m<sub>2</sub> – massa da cápsula com amostra, antes de secagem a 105 ± 2°C (g);

m<sub>3</sub> – massa da cápsula com amostra, após a secagem a 105 ± 2°C (g).

O **teor de matéria volátil** representa toda a parte da matéria que se liberta na forma de gases, quando a amostra é sujeita a temperaturas acima 550 °C. No presente trabalho seguiu-se a norma EN 15148:2009 (Vieira, 2012), a qual tem como princípio analítico sujeitar a amostra contida num cadinho de quartzo, previamente tarado, a uma temperatura de 550±5°C numa mufla, durante 24 horas. À saída da mufla os cadinhos foram colocados num excicador e, posteriormente pesados. Utilizou-se nesta determinação uma massa de amostra de 2 g. O cálculo da matéria volátil foi realizado através da seguinte expressão:

$$MV(\%) = \left( \frac{m_{MV1} - m_{MV2}}{m_{MV1} - m_{MV}} \times 100 - H \right) \left( \frac{100}{100 - H} \right)$$

em que:

- $m_{MV}$ : massa do cadinho após ir à mufla a 550±5°C (tara) (g);
- $m_{MV1}$ : massa do cadinho + amostra, antes da calcinação a 550±5°C (g);
- $m_{MV2}$ : massa do cadinho + amostra, após a calcinação a 550±5°C (g);
- H: Teor de humidade (%)

Em relação ao **teor de cinzas (C)**, resíduo de natureza inorgânica que permanece após incineração de uma determinada quantidade de amostra e que resulta da volatilização dos compostos orgânicos e de alguns compostos inorgânicos a uma determinada temperatura foi calculado a partir do conhecimento do valor da matéria volátil.

A condutividade elétrica (CE) e o pH natural dos materiais adsorventes estudados, foram medidos numa solução obtida pelo contacto com água destilada, em permanente agitação a 150 rpm, durante 24 h. Pesou-se 0,5g (base seca) de amostra para um frasco de plástico e juntou-se um volume de 45 mL de água destilada. Após a agitação, as amostras foram filtradas através de um filtro de fibra de vidro, com recurso a uma bomba de vácuo. Em seguida, colocou-se o filtrado num copo de precipitação e, sob agitação magnética, mediu-se a CE através do condutímetro anteriormente referido, procedendo-se à leitura após estabilização do aparelho durante cerca de 10 segundos.

O pH natural de cada um dos materiais adsorventes foi medido no mesmo extrato que se utilizou para a determinação da CE, também sob agitação magnética, utilizando o potenciómetro anteriormente referido. Para ambas as determinações procedeu-se previamente à calibração dos equipamentos.

Relativamente à determinação do pH e da CE de todas as soluções de crómio utilizadas nos ensaios de adsorção, os métodos utilizados são os descritos no manual de métodos padronizados para análise de águas e de águas residuais (APHA-AWWA-WEF, 2005). Na medição do pH utilizou-se o método potenciométrico (SMEWW 4500-H+B), tendo-se calibrado diariamente o eléctrodo com recurso soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0 da marca Fluka. A CE foi medida por eletrometria de acordo com método SMEWW 2510 B, tendo as medições sido realizadas à temperatura ambiente, no entanto a sonda utilizada disponha de um sensor de temperatura, através do qual o equipamento realiza automaticamente a correção dos valores de condutividade medidos para a temperatura de 20°C.

A quantificação do ferro total (Fe), sódio total (Na), cálcio total (Ca), magnésio total (Mg) e potássio total (K), foi realizada através da espectroscopia de absorção atómica com chama (EAA-chama), utilizando o espectrofotómetro já referido. A concentração de ferro total na CO e no CAC foi determinada por digestão ácida, de acordo com o método da água régia (*Aqua regia*), o qual consiste numa mistura altamente oxidante que é feita pela combinação de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>; 65%) e ácido clorídrico concentrado (HCl; 37%), numa na proporção de 1:3, respetivamente. O sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) total foram determinados através da

metodologia de extração por solução clorídrica. Ambos os procedimentos experimentais estão descritos no Anexo I. No anexo I, encontra-se ainda, uma curva de calibração obtida para a determinação do ferro total, com a respetiva equação de linearização.

A determinação da concentração de crómio total nas soluções aquosas de crómio utilizadas nos diferentes ensaios foi igualmente realizada através de espectroscopia de absorção atómica com chama (EAA-chama) de acordo com o método SMEWW 311B. No final dos ensaios, essa quantificação foi determinada após filtração das amostras, como explicaremos mais à frente. A reta de calibração para a determinação da concentração de crómio total presente na solução aquosa sintética de crómio, foi obtida medindo a absorvância, a um comprimento de onda de 357,9 nm, de cinco soluções-padrão cuja concentração em crómio total era conhecida. A reta de calibração para ser aceite, tem que ter uma boa relação linear entre a intensidade do sinal e a concentração das soluções-padrão, isto é, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) da referida reta deverá ser superior a 0,995 (Guia RELACRE, nº 13, 2000).

Devido a possíveis flutuações de sensibilidade do equipamento, realizaram-se curvas de calibração para cada dia de trabalho. Sempre que necessário, procedeu-se à diluição da amostra de forma a obter concentrações na gama da curva de calibração. A Figura 1 do Anexo I mostra um exemplo de reta de calibração, e da respetiva equação, para a determinação da concentração de ferro total nas soluções aquosas utilizadas nos ensaios de adsorção (Anexo I: Figura 1 – Esquema representativo de uma curva de calibração de ferro).

### 3.3. Procedimento experimental - Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados colocando em contacto, separadamente, cada um dos materiais adsorventes com uma solução aquosa de crómio. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em triplicado e/ou quadruplicado conforme a disponibilidade de material no laboratório e com controlos de modo a avaliar erros que pudessem ocorrer aleatoriamente.

A diferença entre uma das soluções de controlo e as soluções de amostra é o facto de as primeiras não conterem material adsorvente, isto é, são soluções que continham só metal e água ultrapura (utilizando-se igual concentração de metal e tempo de amostragem), permitindo assim verificar se, durante o período de tempo em que decorre cada ensaio, se ocorre alguma variação na concentração do contaminante na ausência de material adsorvente. Utilizou-se ainda, uma outra solução de controlo, a qual continha apenas material adsorvente e água ultrapura. Ambas as soluções de controlo permitem avaliar o potencial efeito, quer do metal quer do material adsorvente, na variação do pH e da CE da solução aquosa ao longo do tempo, permitindo assim uma melhor avaliação do efeito da introdução dos materiais adsorventes no processo de adsorção.

Em todos os ensaios, a CO e o CAC mantiveram-se em suspensão no interior de frascos de plástico rolhados, por meio de um agitador orbital (Figura 1), operando a uma velocidade de rotação constante (150 rpm) durante todo o período de tempo em que decorreu cada ensaio. Esta agitação impediu também a existência de zonas mortas no interior do frasco.



**Figura 1** - Agitador orbital com os recipientes contendo a solução sintética de cromo e os materiais adsorventes.

Com exceção do ensaio em que se avaliou o efeito da variação da massa inicial de adsorvente, a relação líquido-sólido foi igualmente um parâmetro constante em todos os outros ensaios, pelo que nos ensaios em que se variou o tempo de contacto, foram colocados frascos de polietileno em número suficiente, para permitir retirar amostras em triplicado e/ou quadruplicado para posterior análise do contaminante para cada tempo de contacto pré-definido.

Para todos os ensaios, analisou-se a concentração inicial do metal antes de adicionar o material adsorvente às soluções amostra, correspondendo à concentração ao tempo zero do ensaio (T<sub>0</sub>), tendo-se igualmente medido em cada recipiente o pH e CE (valores ao tempo zero, T<sub>0</sub>). O mesmo procedimento foi utilizado para as soluções de controlo. No fim de cada ensaio, determinou-se a concentração residual de cromo total em solução, o pH e a CE nos filtrados.

No âmbito de todo o trabalho experimental, é necessário garantir que todas as soluções a analisar não contêm adsorvente, pelo que no final de cada ensaio, as soluções sobrenadantes foram separadas do adsorvente por filtração, através de papel de filtro da marca Whatman, com porosidade de 1,2 µm (Figura 2), sendo de imediato determinado no filtrado o pH, CE e a concentração residual de cromo total em solução.



**Figura 2** - Filtração das amostras.

Para estimar a capacidade de adsorção do elemento selecionado por cada um dos materiais adsorventes, o plano experimental incluiu ensaios em fluxo descontínuo “batch” realizados em quatro etapas. A primeira consistiu num ensaio prévio que permitisse identificar o pH com melhores resultados no processo de adsorção para o elemento em estudo e para cada um dos materiais adsorventes selecionados, de modo a selecionar esse pH para as etapas seguintes.

Assim, na determinação do pH potencialmente mais adequado à adsorção do crómio, realizou-se um ensaio prévio, separadamente para cada material adsorvente, cujas condições iniciais foram as seguintes:

- Massa de resíduo de CO ou de CAC ( $\phi < 1$  mm) = 0,2g/100 mL ou 2 g/L
- Volume inicial da solução aquosa de crómio = 100 mL
- Concentração da solução inicial de crómio = 100 mg Cr/L
- Agitação constante a 150 rpm
- Tempo de contacto = 24 Horas
- Valores iniciais do pH da solução aquosa de crómio = 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 e 12,0.

A escolha dos valores de pH a testar neste ensaio prévio foi determinada de modo a permitir avaliar a capacidade de adsorção dos materiais selecionados desde um ambiente fortemente ácido a um fortemente alcalino, passando por um ambiente neutro (7,0  $\pm$  0,5). Este ensaio permitiu verificar que para o CAC o valor de pH=2,0 foi o que determinou a percentagem de remoção mais elevada e que a mesma tende a diminuir com o aumento do pH. Relativamente à CO, este primeiro ensaio não permitiu definir de forma assertiva qual o melhor intervalo de pH para a remoção deste elemento por este material (Anexo II, Tabela 1).

Considerando que estes resultados também podiam estar associados à pequena massa de adsorvente utilizada no primeiro ensaio, foi conduzido um novo ensaio em que foram testadas, para a mesma concentração de crómio (100 mg/L), duas novas massas de adsorvente: 0,5g/100mL de solução de crómio e 1g/100mL de solução de crómio. Por outro lado, os resultados do primeiro ensaio também mostraram que, para um valor de pH = 12, nenhum dos adsorventes evidenciou qualquer capacidade de adsorção, pelo que neste segundo ensaio, apenas se testou o efeito do pH numa gama de valores que variou entre 2 e 10, mantendo-se todas as outras condições iniciais.

Para a casca de ovo, o processo continuou a mostrar-se heterogéneo e, por isso, não foi possível definir uma faixa assertiva de pH para a remoção deste metal. Para o CAC verificou-se um comportamento semelhante ao observado no primeiro ensaio (Anexo II, Tabelas 2 e 3).

Tendo em conta que uma concentração de crómio de 100 mg/L possa exceder a capacidade de adsorção da casca de ovo e, mais uma vez, na tentativa de encontrar um pH ótimo de adsorção para o material, realizou-se um novo ensaio em que se testou a capacidade de adsorção da casca de ovo para uma solução de crómio agora com uma concentração de apenas 25 mg/L, na presença de 1 g de adsorvente/100 mL de solução de crómio, variando o pH entre 4 e 8. Neste ensaio o tempo de contacto variou entre 3 horas e 24 horas.

Com base nos resultados obtidos no terceiro ensaio e na bibliografia consultada (Chou *et al.*, 2023; Gurav e Samant., 2021) o valor de pH de 5,0 valores foi considerado o que se mostrou mais favorável ao processo de adsorção pela casca de ovo (CO) e, por isso, foi o pH escolhido para ser utilizado nos demais ensaios, enquanto que para o CAC se utilizou o valor de pH = 2,0, como referido anteriormente.

Após a seleção do pH mais favorável ao processo de adsorção para cada um dos materiais em estudo, a segunda etapa de ensaios teve como objetivo analisar a capacidade de adsorção da CO

e do CAC, em função da concentração inicial de crómio. Para isso, foram realizados ensaios em que se fez variar a concentração deste metal entre 0 e 25 mg/L, procurando-se não só testar concentrações que se aproximassem dos valores reais encontradas na maioria dos efluentes (<10 mg/L) (Babel e Kurniawan, 2003; Monser e Adhoum, 2002), como também outras que excedessem esse valor e que podem ocorrer em alguns efluentes provenientes de aterros de resíduos industriais e de outras indústrias. O pH das soluções foi ajustado para o valor que mostrou resultados mais interessantes relativamente à capacidade de adsorção dos materiais estudados. Assim, as condições iniciais deste ensaio foram as seguintes:

- Massa de resíduo de CO ou de CAC ( $\phi < 1$  mm) = 1g/100 mL ou 10 g/L
- Volume inicial da solução aquosa de crómio = 100 mL
- pH da solução inicial = 5,0 para a CO; = 2,0 para o CAC
- Agitação constante a 150 rpm
- Tempo de contacto = 3 e 5 Horas
- Concentrações iniciais de crómio testadas = 0,0 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 25,0 mg/L

Na terceira etapa de ensaios procurou-se analisar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes, em função de diferentes massas de CO e de CAC, para uma concentração fixa de crómio. Assim, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa inicial dos referidos materiais entre 0 e 3 g/100mL. Também neste ensaio o pH das soluções foi ajustado para o valor que mostrou resultados mais interessantes relativamente à capacidade de adsorção dos materiais estudados. As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

- Volume inicial da solução aquosa de crómio = 100 mL
- Concentração da solução inicial de crómio = 25 mg Cr/L
- pH da solução inicial = 5,0 para a CO; = 2,0 para o CAC
- Agitação constante a 150 rpm
- Tempo de contacto = 3 e 5 Horas
- Massas de CO ou de CAC testadas ( $\phi < 1$  mm) = 0,0; 0,2; 0,5; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 g/100mL ou 0,0; 2,0; 5,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 g/L

Com o objetivo de identificar o tempo de contacto necessário entre o adsorvente (CO ou CAC) e o adsorvato (crómio) para se atingir um estado de equilíbrio, isto é, um estado a partir do qual os mecanismos de remoção deixaram de ser significativos, fez-se variar o tempo de contacto entre a solução de crómio e os materiais adsorventes entre 0 e 1440 minutos. Neste ensaio não só o pH das soluções foi ajustado para o valor que mostrou resultados mais interessantes relativamente à capacidade de adsorção dos materiais estudados, como também se utilizou a massa de adsorvente que resultou numa maior capacidade de adsorção, para uma determinada concentração de crómio. Assim, as condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

- Massa de resíduo de CO ou de CAC ( $< 1$  mm) = 3g/100mL ou 30 g/L
- Volume inicial da solução aquosa de crómio = 100 mL
- Concentração da solução inicial de crómio = 25 mg Cr/L

- pH da solução inicial = 5,0 para a CO; = 2,0 para o CAC
- Agitação constante a 150 rpm
- Tempos de contacto testados = 0; 30; 60; 90; 120; 180; 240; 300 e 1440 minutos.

Ao final de cada intervalo de tempo, as amostras foram filtradas e analisadas para determinar o pH, CE e concentração residual de crómio total.

### 3.4. Tratamento dos resultados experimentais

O tratamento estatístico dos dados obtidos nas experiências laboratoriais, foi conduzido com o auxílio do software Microsoft Excel, utilizando a ferramenta de Análise de dados disponível no suplemento “Data Analysis Toolpak”.

Para os parâmetros avaliados ao longo do tempo em todos os ensaios, nomeadamente, pH, condutividade elétrica, concentração de crómio, percentagem de remoção (% remoção) e a capacidade de adsorção (qt), procedeu-se inicialmente à análise das estatísticas descritivas, com destaque na média e desvio-padrão, de modo a caracterizar a dispersão e a centralidade dos dados.

Posteriormente, foram construídos gráficos de dispersão entre variáveis independentes e dependentes, e ajustadas regressões lineares simples para investigação de possíveis relações de dependência entre os parâmetros. As equações das retas foram ajustadas automaticamente pelo Excel, com obtenção dos valores de R<sup>2</sup> (coeficiente de correlação total) e dos declives, permitindo interpretar tanto a qualidade do ajuste quanto a direção e magnitude da influência entre variáveis, tendo-se elaborado uma tabela com todos esses resultados.

Para além disso, foi também realizada a análise de regressão completa através da ferramenta de regressão linear disponível no suplemento “Análise de dados” do Excel, a partir da qual se determinou o valor de p-value (probabilidade limite associada à estatística de teste da regressão linear) associado à significância da decisão. Este teste permitiu validar a existência de uma correlação estatisticamente significativa entre os parâmetros estudados. Adotou-se um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), sendo consideradas significativas as relações com p-value  $\leq 0,05$ . Quando aplicável, foram também identificadas tendências com significância marginal (p-value  $\leq 0,20$ ), como suporte à interpretação exploratória dos dados.

A partir das concentrações encontradas, foi calculada a capacidade de adsorção de cada material para o elemento, ou seja, a remoção mássica de metal por massa de resíduo utilizado (mg de elemento/g de adsorvente), de acordo com a equação:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \times V$$

Onde,

C<sub>0</sub>: Concentração inicial de crómio na solução (mg/L);

C<sub>t</sub>: Concentração residual de crómio na fase líquida no tempo t (mg/L);

V: Volume de solução utilizado (L);

M: Massa de material adsorvente utilizado (g).

Através dos resultados obtidos foi ainda possível determinar a percentagem (%) de remoção de crómio total através da seguinte equação:

$$Re(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100$$

Onde,

Re: remoção de crómio (%);

C<sub>0</sub>: Concentração inicial de crómio na solução (mg/L.);

C<sub>f</sub>: concentração final de crómio na solução (mg/L).

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização físico-química dos materiais adsorventes

O carvão ativado (CA) é um adsorvente amplamente utilizado, composto principalmente por carbono (cerca de 85–95%) e pequenas quantidades de elementos inorgânicos ligados à sua matriz carbonácea (Fischer *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2016; Claudino, 2003). Apresenta uma elevada área superficial associada à sua grande porosidade, estrutura interna altamente desenvolvida e diversos grupos funcionais oxigenados na superfície, os quais conferem ao material propriedades químicas específicas que influenciam diretamente sua capacidade adsorvente (Guillarducci *et al.*, 2006). A composição funcional da superfície é determinada principalmente pela incorporação de heteroátomos, como oxigénio, nitrogénio e enxofre, provenientes tanto da matéria-prima quanto de modificações introduzidas durante a preparação ou tratamentos subsequentes (Dias *et al.*, 2007). Dentre esses, o oxigénio é o mais relevante, pois forma uma variedade de grupos funcionais oxigenados que controlam características como carga superficial, hidrofobicidade e a distribuição e quantidade de eletrões ao longo da sua estrutura (Dias *et al.*, 2007; Silva, 2012). Os grupos funcionais podem ser classificados conforme seu caráter ácido ou básico. Em superfícies ácidas, predominam estruturas como carboxílicos, fenóis, carbonilos, anidridos carboxílicos e peróxidos cíclicos. Por outro lado, superfícies básicas são obtidas por tratamento térmico em atmosfera inerte a temperaturas superiores a 700 °C, e são caracterizadas pela presença de estruturas como cromenos e piranos (Silva, 2012). Guillarducci *et al.* (2006) acrescenta ainda, que podem ser encontrados grupos hidroxila.

A casca de ovo (CO) tem ganho destaque devido à sua ampla disponibilidade como resíduo alimentar e à sua composição química favorável. Constituída maioritariamente por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, cerca de 94%), contém também aproximadamente 4% de matéria orgânica (essencialmente proteína), 1% de fosfato de cálcio (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) e 1% de carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>) (Latif *et al.*, 2021; Santos, 2018; Vieira *et al.*, 2017). Quando o CaCO<sub>3</sub> é sujeito a tratamentos térmicos transforma-se em CaO (Óxido de cálcio) e há a libertação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Santos, 2018). Do ponto de vista estrutural, a casca de ovo de galinha é uma biocerâmica natural, formada pela deposição sequencial de camadas ao redor da albumina no sistema reprodutor da ave, sendo a sua função servir de barreira contra patógenos e garantir o cálcio necessário a formação do esqueleto do embrião. Possui uma estrutura policristalina organizada e porosa, composta globalmente por 5 camadas: a camada mamilar (interna e sem poros), a camada paliçada (intermediária e espessa, rica em poros) e a cutícula (externa e fina, sem poros), além disso possui também as membranas (interna e externa) e a camada vertical cristalina (Vieira *et al.*, 2017; Sharma *et al.*, 2025; Oliveira *et al.*, 2009; Santos, 2018). A adsorção ocorre principalmente através de interações com grupos funcionais presentes na superfície da casca, como os grupos hidroxila (-OH) e carboxílico (-COOH) (Sharma *et al.*, 2025). Manyatshe e Sibali (2025), afirmam que além desses grupos, o adsorvente possui também os grupos amino (-NH<sub>2</sub>) e Carbonilo (C=O).

No presente estudo procedeu-se a uma breve caracterização físico-química dos materiais utilizados como adsorventes, apresentando-se os resultados obtidos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Características físico-químicas da casca de ovo (CO) e do carvão ativado comercial (CAC) utilizadas nos ensaios experimentais.

Características	Concentração	
	CO	CAC
Condutividade elétrica ( $\mu\text{S/cm}$ )	70,1	32,7
pH em água	9,6	9,2
Humidade (%)	0,4	3,7
Matéria volátil (%)	3,5	93,0
Cinzas (%)	96,5	7,0
Cálcio (mg/kg)	298 513,0	4251,4
Magnésio (mg/kg)	3950,2	561,9
Sódio (mg/kg)	1719,3	429,6
Potássio (mg/kg)	411,0	101,1
Ferro (mg/kg)	19,9	2822,9

Os baixos valores de condutividade elétrica (C.E) apresentados pelos dois materiais adsorventes utilizados no presente trabalho evidenciam que, para períodos de contacto inferiores a 30 minutos, são materiais pouco solúveis em soluções aquosas, aspeto particularmente importante no processo de adsorção, dado que, como já referido anteriormente, a quantidade de adsorvente influencia a eficiência do processo de adsorção. Se o adsorvente tender a dissolver-se na solução aquosa, verifica-se uma diminuição progressiva da quantidade de adsorvente presente no meio e, consequentemente, um menor número de centros ativos para que o adsorvato em solução se ligue ao material adsorvente. Relativamente ao pH, ambos os materiais evidenciam um carácter alcalino, apresentando valores de pH, respetivamente de 9,6 e 9,2.

O teor de humidade de um material adsorvente além de influenciar a própria massa (quantidade) envolvida no processo, influencia também a polaridade (tipo de carga à superfície) do adsorvente (Abatan *et al.*, 2020), aspeto que condiciona fortemente a adsorção dos elementos a remover, na medida em que o processo envolve, sobretudo, forças atrativas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato em solução (Reis, 2016). Os resultados obtidos mostram que ambos os materiais apresentam baixas percentagens de humidade (Tabela 3) e que os valores encontrados estão de acordo com os referidos na literatura por outros autores. De facto, para a CO vários autores referem percentagens de humidade que variam entre 0,2% e 1,2% (Ajala *et al.*, 2018; Al-awwal e Ali, 2015; Bedoya e Valencia, 2020; Bhaumik *et al.*, 2011; Marto, 2013), enquanto que para CAC a percentagem de humidade referida varia entre 1% e 10% (Almeida *et al.*, 2023; Brum *et al.*, 2008; Heylmann *et al.*, 2021; Soonmin e Kabbashi, 2021).

No que diz respeito à composição dos materiais adsorventes (Tabela 3), constatou-se que CAC apresentava um elevado teor de matéria volátil (93%) e, conseqüentemente, um baixo valor de cinzas (7%), valores acima dos referenciados por alguns autores que apresentaram teores de matéria volátil entre 1 e 41% (Almeida *et al.*, 2023; Soonmin e Kabbashi, 2021). De facto, o teor de matéria volátil obtido para o CAC não era expectável que fosse tão elevado já que o processo de produção deste material envolve uma queima controlada de vários tipos de matérias de origem vegetal, a uma temperatura variando entre 800 °C a 1000 °C, levando à perda de matéria volátil durante esse processo.

No entanto, a CO é constituída, quase na sua totalidade, por material de natureza mineral, como evidencia o seu baixo valor de matéria volátil (3,5%), valor que está em conformidade com o referido por outros autores (Ahmad *et al.*, 2021; Bayu *et al.*, 2022). De facto, a casca de ovo tem como principal constituinte o sal mineral carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) que pode variar entre 90% e 95% (Marto, 2013).

Ao nível da análise elementar, verificou-se que para a CO o elemento maioritário foi o cálcio (Ca<sup>2+</sup>), seguido do magnésio, com valores de 298 513 mg/kg e 3 950 mg/kg, respetivamente. Já para o CAC, constatou-se que, embora o cálcio tenha sido também o elemento maioritário, o segundo elemento presente em maior quantidade foi agora o ferro (Tabela 3).

## 4.2. Ensaios de adsorção

Esta secção do trabalho procura analisar os resultados obtidos durante os diferentes ensaios de adsorção em que se procurou avaliar o efeito de vários parâmetros sobre a eficiência do processo: pH, concentração de adsorvato, massa de adsorvente e o tempo de contacto.

### 4.2.1. Efeito da variação do pH inicial da solução na remoção de crómio

O pH é um dos fatores que apresenta maior influência no processo de adsorção, pois interfere diretamente com o grau de ionização dos metais em solução e com a carga da superficial do adsorvente, podendo assim influenciar a afinidade de um para o outro. Esta influência deve-se à competição dos iões do metal e iões H<sup>+</sup> presentes na solução, pelos sítios ativos na superfície do material adsorvente. Quando o pH aumenta verifica-se que a maior parte dos grupos funcionais carregam-se negativamente, tendo por isso maior capacidade para atrair iões em solução com carga positiva (Mohan e Pittman, 2006; Viana, 2018). Por outro lado, à medida que o pH da solução aquosa se torna mais ácido, verifica-se que os grupos funcionais à superfície do adsorvente tendem a adquirir carga positiva e, por isso, é um meio mais favorável à adsorção de espécies ionizadas carregadas negativamente presentes em solução. Assim, o pH da solução é um fator crucial no processo de adsorção, pois determina o tipo de carga dos grupos funcionais ativos à superfície do adsorvente, favorecendo ou não a remoção do adsorvato em solução.

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos em função da variação do pH inicial da solução, para dois intervalos de tempo e para uma concentração inicial de crómio total de 25 mg/L.

**Tabela 4** - Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados, a diferentes valores de pH inicial da solução de cromo. Condições experimentais: concentração inicial teórica de cromo total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL ou 10 g/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.

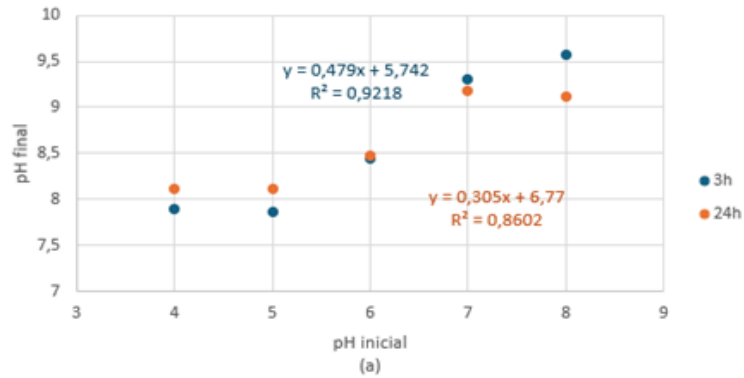
Tempo (h)	pH inicial	pH final	CE inicial ( $\mu\text{S/cm}$ )	CE final ( $\mu\text{S/cm}$ )	[Cr final] (mg/L)	% de remoção	qt (mg/g)	
<b>CO</b>								
<b>3</b>	4	7,89 $\pm$ 0,13	357,33 $\pm$ 45,54	427,33 $\pm$ 27,02	26,27 $\pm$ 3,63	0,97 $\pm$ 1,68	0,02 $\pm$ 0,04	
	5	7,87 $\pm$ 0,1	317,67 $\pm$ 5,51	431,00 $\pm$ 21	21,28 $\pm$ 0,44	6,55 $\pm$ 1,93	0,15 $\pm$ 0,04	
	6	8,45 $\pm$ 0,2	386,33 $\pm$ 14,74	398,33 $\pm$ 14,15	23,27 $\pm$ 5,09	7,83 $\pm$ 13,57	0,18 $\pm$ 0,31	
	7	9,30 $\pm$ 0,04	373,67 $\pm$ 1,15	381,33 $\pm$ 5,86	23,00 $\pm$ 1,10	1,49 $\pm$ 2,58	0,03 $\pm$ 0,06	
<b>24</b>	8	9,57 $\pm$ 0,05	466,67 $\pm$ 5,13	454,33 $\pm$ 4,93	20,45 $\pm$ 3,03	11,88 $\pm$ 10,43	0,27 $\pm$ 0,24	
	4	8,12 $\pm$ 0,02	383,25 $\pm$ 4,79	445,25 $\pm$ 12,09	30,01 $\pm$ 1,73	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0	
	5	8,11 $\pm$ 0,04	358,00 $\pm$ 4,00	445,25 $\pm$ 5,68	29,9 $\pm$ 1,69	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0	
	6	8,48 $\pm$ 0,03	394,50 $\pm$ 4,04	420,25 $\pm$ 3,77	26,3 $\pm$ 2,71	0,91 $\pm$ 1,83	0,02 $\pm$ 0,04	
<b>24</b>	7	9,18 $\pm$ 0,02	399,50 $\pm$ 1,29	400,25 $\pm$ 4,03	23,4 $\pm$ 2,09	6,23 $\pm$ 5,23	0,15 $\pm$ 0,13	
	8	9,11 $\pm$ 0,39	487,75 $\pm$ 1,26	476,50 $\pm$ 8,89	27,79 $\pm$ 0,52	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0	
	<b>CAC</b>							
	<b>3</b>	2	2,53 $\pm$ 0,02	2983,33 $\pm$ 140,48	1577,00 $\pm$ 38,31	11,05 $\pm$ 0,80	63,19 $\pm$ 2,67	1,90 $\pm$ 0,08
4		8,74 $\pm$ 0,28	88,53 $\pm$ 1,03	93,63 $\pm$ 4,28	15,56 $\pm$ 0,86	48,17 $\pm$ 2,87	1,45 $\pm$ 0,09	
5		9,07 $\pm$ 0,05	99,73 $\pm$ 2,47	107,63 $\pm$ 2,89	20,10 $\pm$ 1,20	33,06 $\pm$ 4,01	0,99 $\pm$ 0,12	
<b>24</b>	2	2,89 $\pm$ 0,09	2852,50 $\pm$ 115,87	1242,00 $\pm$ 60,08	10,35 $\pm$ 0,41	65,52 $\pm$ 1,38	1,97 $\pm$ 0,04	
	4	9,33 $\pm$ 0,21	85,00 $\pm$ 5,21	102,78 $\pm$ 6,17	11,83 $\pm$ 0,47	60,59 $\pm$ 1,56	1,82 $\pm$ 0,05	
	5	9,04 $\pm$ 0,12	101,15 $\pm$ 1,98	119,48 $\pm$ 3,54	13,76 $\pm$ 1,52	54,16 $\pm$ 5,06	1,63 $\pm$ 0,15	

Para a CO (fig.3a, Tabela 4), observou-se que o pH final da solução, independentemente do tempo de contacto, aumentou sempre em relação ao inicial, sendo esse aumento maior para o valor de pH inicial igual a 4 e menor o valor de pH inicial igual a 8. De facto, o declive da reta de regressão linear (que matematicamente indica a taxa de variação da variável dependente em relação à variável independente, ou seja, indica de quanto a variável dependente pode mudar por cada unidade de mudança da variável independente) obtida sugere que, para cada unidade a mais no valor de pH inicial da solução, resulta num aumento de 0,5 unidades ao fim de um tempo de contacto de 3h e de 0,3 unidades após 24h de contacto. Também os elevados valores obtidos para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (que estaticamente representa a proporção da variância da variável dependente que é explicada pela variável independente) evidenciam uma forte dependência entre as variáveis em estudo (pH inicial vs. pH final da solução), sendo essa dependência superior para um tempo de contacto de 3h ( $R^2 = 0,9218$ ). Os resultados obtidos mostram ainda uma tendência para os valores finais de pH estabilizarem entre 7,5–10, independentemente do valor inicial de que se partiu.

Para o CAC (fig.3b, Tabela 4), revelou-se um comportamento semelhante para os valores iniciais de pH igual a 4 e 5. Efetivamente, os resultados obtidos para estes dois casos mostram um aumento do pH final em relação ao inicial. Contudo, para uma solução cujo valor inicial de pH era de 2, verificou-se que o pH, no final do ensaio, se manteve praticamente constante para os dois períodos de contacto testados. Também, para este material adsorvente, observou-se novamente uma forte relação entre as duas variáveis, com a variância do pH final a ser explicada em cerca de 90% pelo valor de pH inicial, com esta dependência a ser ligeiramente melhor, mais uma vez, às 3h.

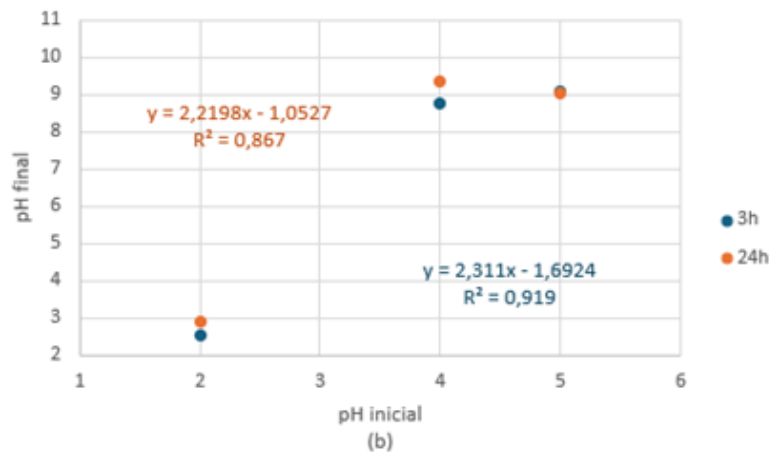
Os valores para os *p-value* obtidos (fig.3 a e b), para o tempo de contacto às 3 e às 5 horas, mostram que apenas para o ensaio com casca de ovo se observou uma relação estatisticamente

significativa entre o pH inicial da solução e o seu valor de pH final, isto é, para este adsorvente o pH inicial mostrou ser um fator mais determinante sobre o pH final, do que no caso do CAC.



$p\text{-value}$  (3h) = 0,01 < 0,05

$p\text{-value}$  (24h) = 0,02 < 0,05



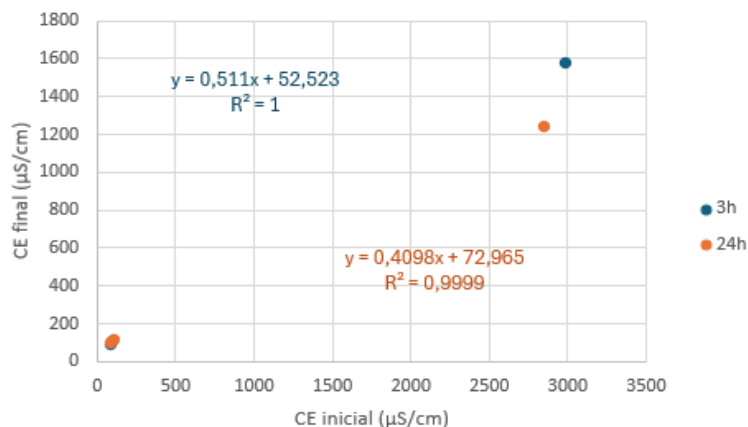
$p\text{-value}$  (3h) = 0,18

$p\text{-value}$  (24h) = 0,24

**Figura 3** - Variação do valor de pH final em função do pH inicial da solução de crómio na presença da CO (a) e do CAC (b), após dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.

O efeito mais acentuado da CO no pH final da solução pode ser explicado pela dissolução parcial do  $\text{CaCO}_3$ , principal componente da casca de ovo, que reage com os prótons ( $\text{H}^+$ ) presentes na solução, formando bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) que promovem o aumento do pH (Espinosa *et al.*, 2015; Bus *et al.*, 2019). Esse aumento da alcalinidade, embora útil para neutralizar efluentes ácidos, prejudica a adsorção do adsorvato em estudo, já que a superfície da CO se torna menos positiva (Bus *et al.*, 2019), reduzindo a atração eletrostática pelas espécies aniónicas de crómio que predominam em soluções aquosas de  $\text{pH} < 6,5$  e, em contrapartida, no caso particular do crómio, também se verifica que este elemento tende a precipitar sob a forma sólida de hidróxido de crómio ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) em condições de alcalinidade da solução, não estando, por isso, disponível para ser adsorvido (Reis, 2016). De acordo com Barbosa (2017) para valores de pH entre 1,0 - 6,5, o crómio predomina na forma de ião hidrogeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e, por isso, nesta gama de valores de pH a sua adsorção está favorecida quando a superfície do adsorvente é carregada positivamente.

A regressão linear que se estabeleceu entre a CE inicial e a final da solução aquosa mostrou que não houve qualquer influência da CE inicial sobre a final na presença de CO (Anexo III), para nenhum dos valores de pH testados, nem para qualquer um dos tempos de contacto considerados. No entanto, no caso do adsorvente de CAC, verificou-se que a CE inicial influenciou fortemente a CE final da solução (fig. 4, Tabela 4) nos dois intervalos de tempo estudados, verificando-se valores semelhantes de crescimento que reforçam a ideia de que esteja a haver adsorção, uma vez que por cada unidade de CE inicial a mais, a final sobe apenas de 0,5 unidades às 3h e de 0,4 às 24h.



$$p\text{-value (3h)} = 0,003 < 0,05$$

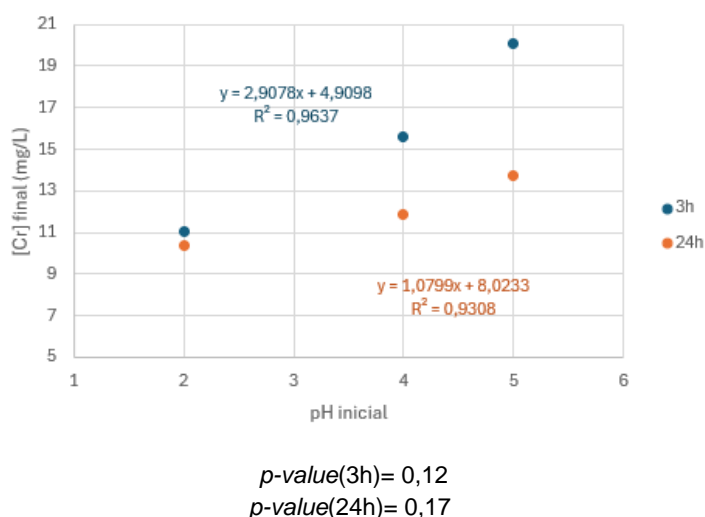
$$p\text{-value (24h)} = 0,005 < 0,05$$

**Figura 4** - Relação entre a CE inicial da solução de crómio e a CE final, na presença de CAC, após dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.

No caso da casca de ovo, os resultados obtidos mostram que a condutividade elétrica (CE) das soluções tratadas aumentou em todos os valores de pH avaliados e em ambos os tempos de contacto, podendo esse facto ser atribuído à libertação de catiões como:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , oriundos da dissolução do material de CO (Molin e Rabello, 2011). Porém, num estudo realizado por Pinheiro (2021) sobre adsorção de cobre pela CO, a autora verificou que a CE diminuiu significativamente na presença de cobre (valores de pH variaram entre 4-6,5) após 60 minutos de contacto. A referida autora atribuiu este comportamento à remoção efetiva do metal por adsorção e ao tempo de contacto ensaiado que não terá sido suficiente para promover uma solubilização efetiva da CO. Este resultado também pode indicar que a CO possa exibir seletividade em relação ao adsorvato, isto é, pode ser efetiva na remoção do cobre, mas não relativamente ao crómio. Soares (2020), ao estudar também a utilização da CO na remoção de cobre presente em solução aquosa, concluiu que efetivamente a CE diminuía quando se variava o pH entre 4 e 7,5.

Ao estabelecer uma relação entre o pH inicial e a CE final observou-se que, para a CO, não houve influência alguma (Anexo III). Contudo, no caso do CAC notou-se que o pH inicial influenciou negativamente a CE final das soluções de crómio. De facto, ao estabelecer a regressão linear entre as duas variáveis, para os dois intervalos de tempo estudados, constatou-se uma forte dependência entre os dois parâmetros, podendo cerca de 88% de CE final ser explicada pelo valor de pH inicial (Anexo III). O valor dos declives obtidos para as retas de regressão linear, estabelecidas para as duas variáveis, reforçam a ideia da “influência negativa”, dado que, por cada unidade de pH inicial a mais a CE final diminui de 526 unidades às 3h e de 402 unidades às 24h. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de o CAC mostrar maior capacidade de adsorção de crómio para valores de pH mais ácidos.

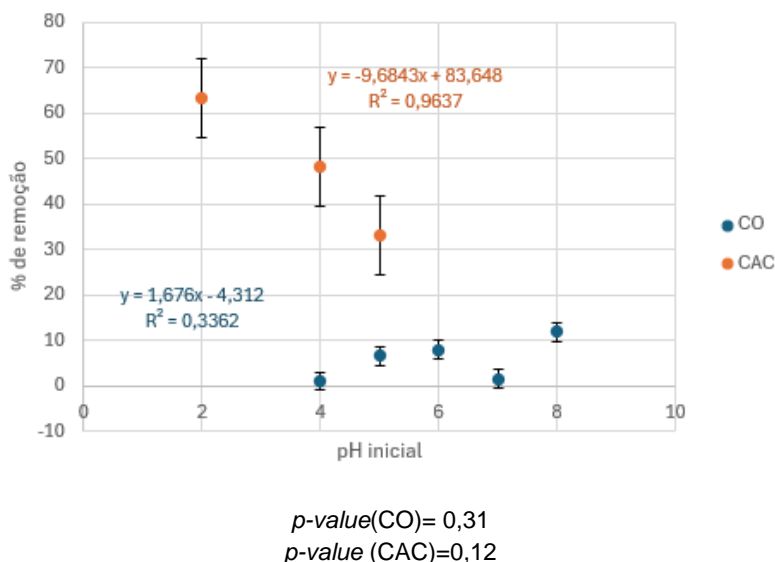
Relativamente à concentração final de crómio na solução aquosa, para a CO, não se observou grande correlação entre o pH inicial e essa concentração (Anexo III). Porém, para o CAC foi possível comprovar uma correlação forte, de mais de 90% entre esses dois parâmetros (fig. 5, Tabela 4), sendo ela mais forte para o tempo de contacto de 3h. Para os dois períodos de contacto ensaiados, verifica-se que os declives obtidos para as retas de regressão linear explicam que, por cada unidade de pH inicial que se elevar, a concentração final de crómio, que permanece em solução, diminui 2,9 unidades às 3h e de 1 unidade para às 24h, estes valores só reforçam os resultados obtidos, que dizem que a pHs mais baixos há maior adsorção na presença de CAC, tendo-se no presente estudo constatado que a menor concentração final na solução foi obtida quando se utilizou um pH inicial igual a 2 (10,35 mg/L) e a maior concentração final foi encontrada na solução em que utilizou como valor do pH inicial 5 (20,10 mg/L). Ressalve-se contudo, que os valores de *p-value* são superiores a 0,05 em ambos os períodos e para ambos os adsorventes, pelo que a significância estatística destes resultados deve ser acautelada.



**Figura 5** - Efeito do pH inicial da solução de crómio sobre a concentração final da solução, na presença de CAC, após dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 24 horas.

Os resultados obtidos mostram uma considerável variação do processo de retenção de iões de crómio relativamente ao tipo de material adsorvente aplicado e o pH da solução. Para o CAC observou-se que, houve uma dependência, ainda que não significativa ( $p > 0,05$ ), de 96% entre o valor de pH inicial da solução e a % de remoção de crómio, tendo-se verificado que o aumento de uma unidade de pH inicial resulta numa redução de 9% na percentagem de remoção de crómio total presente na solução. A maior taxa de remoção (65,5%) observou-se a pH=2 e para um período de contacto de 24h (tabela 4), embora a percentagem de remoção ao fim de 3 horas de contacto não tenha sido significativamente diferente (63,2%). Estes resultados sugerem que, embora após longos períodos ainda haja adsorção, essa adsorção pode já não ser muito significativa. Assim, os resultados obtidos sugerem que, para o CAC, em valores de pH da solução mais baixos a interação do crómio com os sítios ativos do material adsorvente parece favorecida, provavelmente à diferença de cargas entre o metal (carga negativa) e a superfície do adsorvente (carregado positivamente) De acordo com Singha *et al.* (2011), à medida que o pH aumenta a superfície do CAC tende a tornar-se negativa e, conseqüentemente, a adsorção do crómio diminui.

Relativamente à CO, não se observou uma relação significativa entre o valor de pH inicial e a percentagem de remoção, tendo-se observado para todos os valores de pH ensaiados, uma fraca percentagem de remoção do crómio total. Também os elevados valores de *p-value* obtidos, (fig. 6) reforçam a ideia de que o pH inicial não teve, neste caso, grande influência sobre a percentagem de remoção.



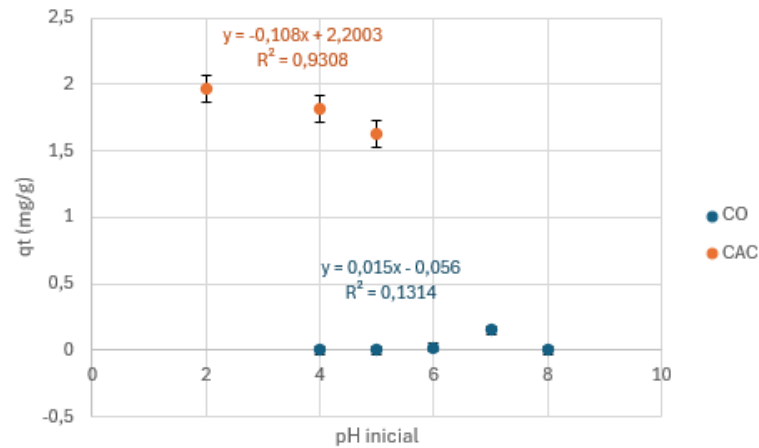
**Figura 6** - Percentagem de remoção (%) de crómio total com CO e CAC, em função da variação do pH inicial após um tempo de contacto às 3h. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 horas.

Os resultados obtidos por Da Silva Ries e Da Silveira (2019) exibiram um comportamento semelhante quando testaram três tipos de carvão ativado, tendo verificado que a eficiência na remoção de crómio total da solução aquosa aumentou à medida que o pH da solução diminuiu, alcançando 100% de remoção para valores de pH  $\leq 3,0$ . Também, Sirajudeen e Naveen (2015) reportaram a maior remoção de crómio hexavalente a pH = 2, observando uma percentagem de remoção de 91,2 % ao utilizarem carvão ativado em pó.

A maior taxa de remoção para valores de pH mais baixos, pode ser explicada pelo facto de o crómio total em solução estar presente sobretudo nas formas aniónicas ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{HCrO}_4^-$ ) e os grupos funcionais do adsorvente se tornarem protonados, isto é, carregados positivamente, o que resulta numa forte atração eletrostática entre os aniões do crómio e os catiões da superfície do adsorvente (Reis, 2016). Pelo contrário, para valores de pH mais elevados ocorre a desprotonação e os grupos funcionais à superfície do adsorvente tendem a carregar-se negativamente, o que provoca repulsão com as espécies aniónicas de crómio (Marto; 2013; Reis, 2016).

Em relação à capacidade de adsorção de crómio total (qt) em estudo pelos dois materiais adsorventes (fig.7, Tabela 4), verificou-se que o CAC apresentou um comportamento semelhante tanto às 3h quanto às 24h, com uma tendência decrescente da remoção mássica do metal (qt) com o aumento do pH. Para o mesmo adsorvente, às 24h (fig. 7), observou-se uma dependência superior a 90% entre as duas variáveis, como mostra o elevado coeficiente de determinação obtido ( $R^2 = 0,9308$ ). Os Resultados obtidos mostram que a maior capacidade de adsorção foi observada a pH=2,0 (qt=1,97 mg/g). Este comportamento pode ser explicado, como já referimos anteriormente, pelo facto de que para valores de pH até 3, a superfície do CAC estar protonada devido à adsorção de iões  $\text{H}^+$  em elevada concentração na solução nessas condições de pH, adquirindo carga positiva, enquanto o crómio está em solução na forma solúvel e, predominantemente, na forma de aniónica, em particular na forma  $\text{HCrO}_4^-$ , verificando-se que para valores superiores, em particular acima de 5,0, o crómio tende a precipitar na solução formando a forma sólida  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (Fonseca-Correa *et al.*, 2013; Mendes, 2013; Singha *et al.* 2011).

No caso da CO, para qualquer um dos valores de pH inicial ensaiados, a capacidade de adsorção observada foi nula ou vestigial (fig. 7).



$$p\text{-value}(\text{CO}) = 0,55$$

$$p\text{-value}(\text{CAC}) = 0,17$$

**Figura 7** - Capacidade de adsorção ( $q_t$ ) com CO e CAC em função da variação do pH inicial da solução de crómio após 24h de contacto. Condições experimentais: concentração inicial teórica de crómio total = 25 mg/L; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 24 horas.

Viana (2018) identificou que a adsorção de metais com CO ocorre de forma mais eficiente em pH=5, mas alertou também para a possibilidade da precipitação do crómio a partir de pH=5,5, como já referimos anteriormente, o que pode interferir na avaliação da verdadeira capacidade de adsorção de um dado material adsorvente.

Com os resultados obtidos no presente estudo foi possível concluir que, para o CAC, o pH mais favorável para a adsorção do crómio total foi o valor de pH=2, valor que foi, posteriormente, utilizado para os demais ensaios. No caso da CO, o processo mostrou-se heterogéneo e, por isso, não foi possível definir uma faixa assertiva de pH para a remoção do metal em estudo por este material adsorvente. Assim, para os ensaios subsequentes, utilizou-se o valor de pH=5,0 para a CO, considerado pela bibliografia consultada como o valor de pH que apresenta os resultados mais favoráveis ao processo de adsorção de metais, em particular de crómio total.

#### 4.2.2. Efeito da concentração inicial de adsorvato na remoção de crómio

Na tabela 5 apresentam-se os resultados obtidos no ensaio em que se procurou avaliar o efeito da concentração de crómio total na solução inicial sobre o processo de adsorção, tendo-se variado os valores dessa concentração teórica entre 0 e 25 mg/L.

**Tabela 5** - Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados para diferentes valores de concentração inicial de crómio total na solução. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC; massa de adsorvente = 1g/100mL ou 10 g/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

Tempo (h)	[Cr inicial] (mg/L)	pH final	C.E inicial ( $\mu\text{S/cm}$ )	C.E final ( $\mu\text{S/cm}$ )	[Cr final] (mg/L)	%remoção	qt (mg/g)
<b>CO</b>							
3	0,12	9,07* ± -	1,73 ± -	49,80 ± -	0 ± -	0 ± -	0 ± -
	2,84	7,65 ± 0,07	99,00 ± 1,80	130,03 ± 1,26	3,62 ± 0,61	0 ± 0	0 ± 0
	4,60	7,51 ± 0,22	20,63 ± 0,59	58,63 ± 1,65	4,44 ± 0,08	3,55 ± 1,78	0,02 ± 0,01
	6,46	8,01 ± 0,88	24,05 ± 0,13	67,65 ± 1,12	6,66 ± 0,06	0 ± 0	0 ± 0
	7,99	8,93 ± 0,07	29,20 ± 0,24	78,05 ± 3,14	8,40 ± 0,14	0 ± 0	0 ± 0
	12,04	8,91 ± 0,07	41,90 ± 2,62	89,50 ± 0,92	11,22 ± 0,13	6,82 ± 1,08	0,08 ± 0,01
	25,08	8,14 ± 0,02	67,80 ± 0,25	143,57 ± 1,15	23,77 ± 0,28	5,23 ± 1,12	0,13 ± 0,03
5	0,12	9,23* ± -	1,73 ± -	43,50 ± -	0,29 ± -	0 ± -	0 ± -
	2,84	9,46 ± 0,20	100,67 ± 3,50	129,70 ± 1,51	3,91 ± 0,05	0 ± 0	0 ± 0
	4,60	9,50 ± 0,16	18,89 ± 0,48	57,83 ± 2,33	4,94 ± 0,01	0 ± 0	0 ± 0
	6,46	9,37 ± 0,12	23,37 ± 0,47	65,37 ± 1,88	6,83 ± 0,03	0 ± 0	0 ± 0
	7,99	9,25 ± 0,28	27,83 ± 1,37	75,57 ± 1,56	8,56 ± 0,03	0 ± 0	0 ± 0
	12,04	8,83 ± 0,16	41,83 ± 0,91	92,13 ± 3,21	11,31 ± 0,19	6,09 ± 1,56	0,07 ± 0,02
	25,08	8,01 ± 0,68	65,65 ± 1,90	143,28 ± 3,04	23,33 ± 0,51	7,00 ± 2,05	0,18 ± 0,05
<b>CAC</b>							
3	0,16	9,01* ± -	1,73 ± -	16,47 ± -	0,32 ± -	0 ± -	0 ± -
	2,41	2,44 ± 0,03	3217,50 ± 101,45	1787,00 ± 106,24	1,47 ± 0,15	38,91 ± 6,14	0,09 ± 0,01
	4,50	2,45 ± 0,02	3025,00 ± 120,14	1675,75 ± 46,42	2,66 ± 0,39	40,87 ± 8,76	0,18 ± 0,04
	6,90	2,20 ± 0,01	4793,33 ± 23,09	3383,33 ± 96,09	4,55 ± 0,11	33,94 ± 1,53	0,23 ± 0,01
	8,72	2,39 ± 0,008	3305,00 ± 91,10	1882,00 ± 85,47	4,35 ± 0,17	50,07 ± 1,99	0,44 ± 0,02
	11,70	2,27 ± 0,25	3303,33 ± 208,41	1864,33 ± 38,94	5,98 ± 0,12	48,88 ± 1,01	0,57 ± 0,01
	27,08	2,25 ± 0,21	3516,67 ± 205,51	1976,67 ± 38,00	12,82 ± 1,62	52,65 ± 5,98	1,43 ± 0,16
5	0,06	8,95* ± -	1,73 ± -	18,38 ± -	0,07 ± -	0 ± -	0 ± -
	2,31	2,57 ± 0,05	3127,50 ± 141,98	1677,00 ± 18,46	1,38 ± 0,14	40,46 ± 6,22	0,09 ± 0,01
	4,50	2,62 ± 0,04	2887,50 ± 78,05	1429,25 ± 29,50	2,49 ± 0,36	44,58 ± 7,99	0,20 ± 0,04
	6,90	2,44 ± 0,06	4760,00 ± 83,27	3252,50 ± 76,76	4,53 ± 0,08	34,36 ± 1,09	0,24 ± 0,01
	8,72	2,48 ± 0,03	3200,00 ± 85,73	1705,40 ± 107,69	4,58 ± 0,15	47,45 ± 1,72	0,41 ± 0,01
	11,42	2,46 ± 0,02	3373,33 ± 20,82	1726,00 ± 103,07	6,42 ± 0,38	43,76 ± 3,36	0,50 ± 0,04
	22,26	2,46 ± 0,02	3136,67 ± 64,29	1810,33 ± 6,81	12,94 ± 0,96	41,86 ± 4,33	0,93 ± 0,10

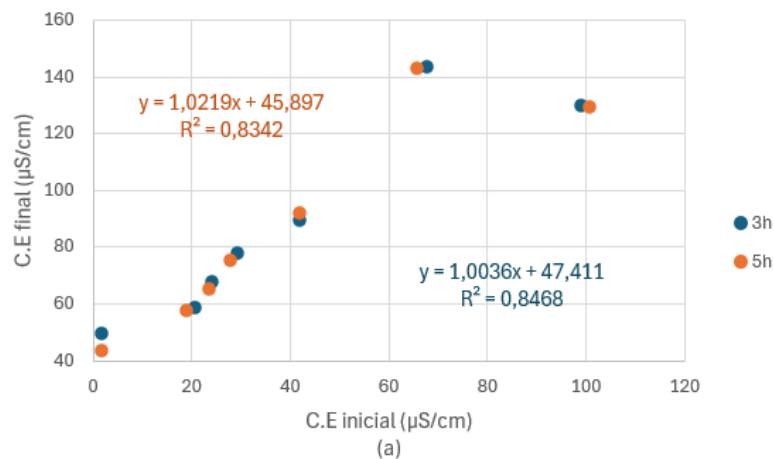
\*solução só com água e adsorvente, cujo pH inicial era em média 6

(-): Haviam menos de 3 repetições da amostra (controlo), logo não foi possível calcular o desvio padrão

A concentração inicial de crómio é uma variável crítica nos processos de adsorção, ela determina o gradiente de concentração entre a solução aquosa e a superfície do adsorvente. Este gradiente é o motor da transferência de massa, quanto maior a concentração inicial, maior tende a ser o número de colisões entre os iões metálicos e os sítios ativos na superfície do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014; Babel e Kurniawan, 2003).

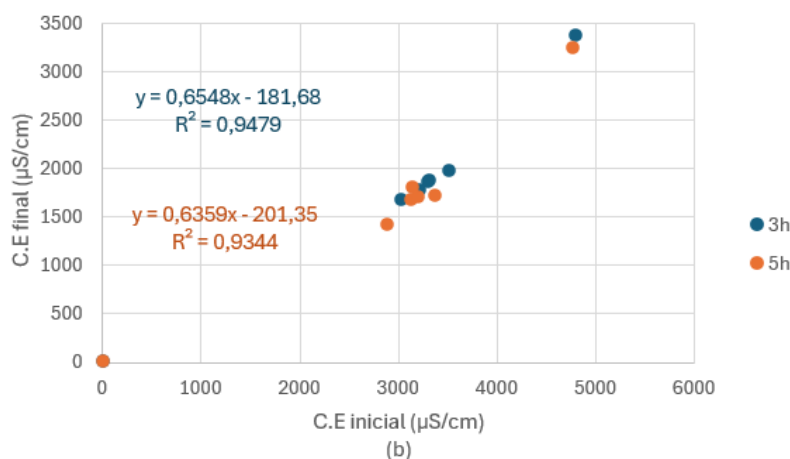
Para a CO (fig. 8a), observou-se que a CE final tende a aumentar com o aumento da CE inicial, evidenciando que, para este material adsorvente, a capacidade de adsorção é inferior ao do CAC e, por isso, quando aumenta a concentração inicial do adsorvato também a CE final aumenta. Ainda assim, para ambos adsorventes a relação entre a CE inicial e final da solução mantém-se positiva e elevada como mostram os bons coeficientes de determinação obtidos quando se procedeu ao ajuste linear dos resultados obtidos para os dois tempos de contacto testados (fig. 8a e b), evidenciando uma relação linear robusta entre a CE inicial e a CE final com a variação da concentração inicial de crómio, para ambos os tempos de contacto. Na presença de CAC, verifica-se que mais de 90 % da variação da CE final é explicada pela CE inicial quando se utiliza esse material como adsorvente (fig.8b).

Para o CAC, os declives das retas de regressão linear, indicam haver redução da condutividade ao longo do processo, pois para cada unidade adicional de CE inicial resulta num aumento de apenas 0,6 unidades de CE final, resultado esperado devido à remoção de espécies iónicas pela superfície do adsorvente. O ensaio ao fim de um tempo de contacto de 3h, apresenta um coeficiente ligeiramente superior ao das 5h, sugerindo que a maior parte da adsorção possa ocorrer nas primeiras horas.



$p\text{-value}$  (3h) = 0,003 < 0,05

$p\text{-value}$  (5h) = 0,004 < 0,05



$p\text{-value}$  (3h) = 0,0002 < 0,05

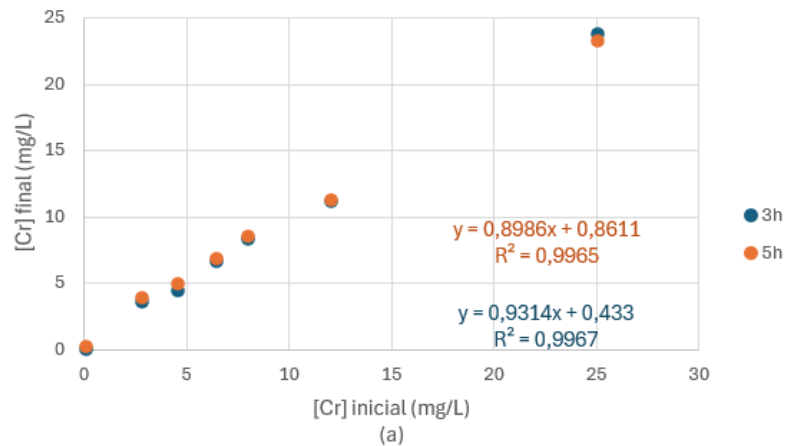
$p\text{-value}$  (5h) = 0,0004 < 0,05

**Figura 8** - Relação entre a CE inicial da solução de crómio e a CE final, para dois intervalos de tempo, na presença de CO (a) e para o CAC (b). Condições experimentais: pH=5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa de adsorvente= 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

As Figuras 9 a) e b) ilustram que, para ambos os adsorventes, se observou uma relação linear forte entre a concentração inicial e final de crómio total na solução, com o coeficiente de determinação a mostrar dependências superiores a 99% entre os dois parâmetros para todos os ensaios realizados. No entanto, a eficiência de remoção foi distinta entre os materiais adsorventes estudados. Para a CO (fig. 9a), os declives obtidos para as retas de regressão linear entre estas duas variáveis, próximos de 1 para ambos os períodos de contacto, indica que a concentração final permaneceu quase igual à inicial, revelando a baixa capacidade de adsorção para o crómio da casca de ovo, enquanto que para o CAC (fig. 9b), apresentou declives significativamente inferiores (0,5 para as 3h e 0,6 para as 5h), refletindo uma maior remoção de crómio, especialmente com o aumento do tempo de contacto.

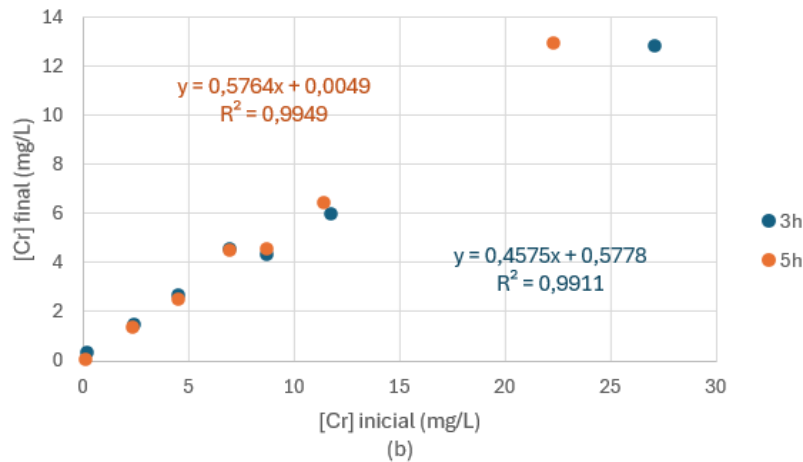
A relação entre a concentração inicial e final de crómio na solução, tanto para a CO como para o CAC, é estatisticamente significativa ( $p\text{-value}$  < 0,05; fig. 9), com mais de 99% de confiança, ou seja, a concentração final da solução aumentou linearmente com o aumento da concentração inicial do metal. Contudo, verifica-se que o aumento da concentração final de crómio na solução é menor

do que o observado para a CO, devido ao facto de este material adsorvente ter mostrado fraca capacidade de adsorção.



$$p\text{-value (3h)} = 2,11 \times 10^{-7} < 0,05$$

$$p\text{-value (5h)} = 2,43 \times 10^{-7} < 0,05$$



$$p\text{-value (3h)} = 2,51 \times 10^{-6} < 0,05$$

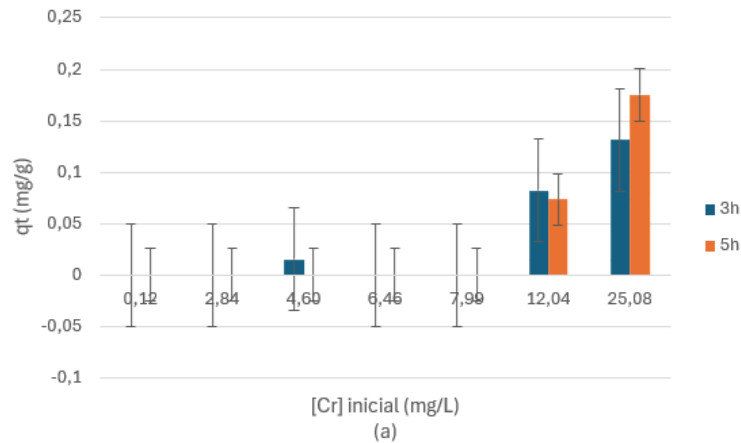
$$p\text{-value (5h)} = 6,29 \times 10^{-7} < 0,05$$

**Figura 9** - Relação entre as concentrações inicial e final de crómio na solução, na presença de CO (a) e CAC (b) ao longo de dois intervalos de tempo. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC; massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

A concentração inicial de crómio parece não ter influenciado nem a % de remoção pela CO nem pelo CAC. De facto, ao estabelecer a regressão linear entre estas duas variáveis, obtiveram-se coeficientes relativamente baixos (Anexo III), para ambos os períodos de contacto testados.

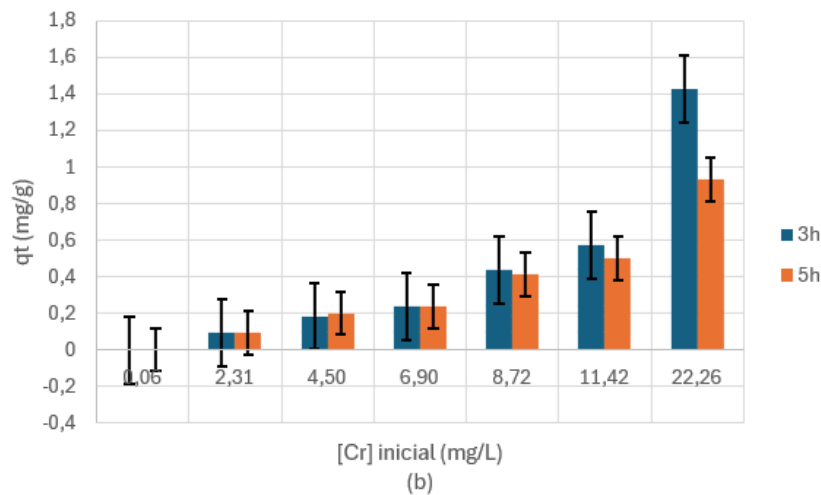
As Figuras 10 a) e b) apresentam o efeito da concentração inicial de crómio na capacidade de adsorção ( $q_t$ ) (também chamada remoção mássica do metal) dos materiais adsorventes utilizados. Para a CO (figura 10a), os valores de  $q_t$  mantiveram-se muito baixos e próximos de zero, evidenciando, mais uma vez, a fraca capacidade de adsorção deste material para o metal em estudo. Em contraste, para o CAC observou-se um padrão claro de aumento da capacidade de adsorção com o acréscimo da concentração inicial de crómio, atingindo-se a remoção mássica mais elevada (1,43 mg/g) às 3h com a concentração inicial teórica mais alta (25 mg/L). Os valores de  $p$ -

value <0,05 (fig.10b) mostram que há uma relação significativa estatisticamente entre estas duas variáveis, com mais de 99% de confiança.



$p\text{-value}$  (3h)= 0,003 < 0,05

$p\text{-value}$  (5h)= 0,001 < 0,05



$p\text{-value}$  (3h)=  $1,54 \times 10^{-6}$  < 0,05

$p\text{-value}$  (5h)=  $4,54 \times 10^{-5}$  < 0,05

**Figura 10** - Efeito da variação da concentração inicial de crómio sobre capacidade de adsorção (qt), para dois intervalos de tempo, na presença de CO (a) e CAC (b). Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa de adsorvente = 1g/100mL; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

Pinheiro (2021) ao estudar a remoção de cobre com CO mostrou que concentrações iniciais entre 10–30 mg/L resultam em maiores taxas de remoção percentual de cobre, com valores acima de 94%, enquanto concentrações iniciais mais elevadas (40–60 mg/L) apresentaram eficiências inferiores, especialmente nos primeiros 90 minutos. A referida autora observou ainda que, embora a eficiência percentual diminua com concentrações mais elevadas, a quantidade total de metal adsorvido por grama de adsorvente tende a aumentar. De acordo com Souza *et al.* (2009), este resultado pode ser explicado pelo facto de que a concentrações mais baixas, há um excesso de sítios ativos em relação à quantidade de crómio total disponível, que não são utilizados na totalidade, resultando numa menor remoção mássica.

Através do presente ensaio foi possível compreender que a concentração mais favorável para a adsorção com CAC foi a mais alta, pelo que nos ensaios subsequentes se manteve constante a concentração inicial de crómio total igual 25 mg/L. Para a CO não foi possível estabelecer a concentração mais favorável para a adsorção e, por isso, selecionou-se a mesma que para o CAC.

### 4.2.3. Efeito da massa de adsorvente na remoção de crómio total

O presente ensaio teve como objetivo avaliar o efeito da massa de adsorvente (variou-se entre 0 e 3 g/100mL ou 0 e 30 g/L) sobre a capacidade de adsorção de crómio total presente numa solução aquosa. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 6.

**Tabela 6** - Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados, para diferentes valores iniciais de massa de adsorvente. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

Tempo (h)	Massa (g/L)	pH final	CE inicial (µS/cm)	CE final (µS/cm)	[Cr final] (mg/L)	% de remoção	qt (mg/g)
<b>CO</b>							
<b>3</b>	0	5,13 ± -	63,50 ± -	68,90 ± -	25,65 ± -	0 ± -	0 ± -
	2	7,23 ± 0,16	68,43 ± 1,26	140,55 ± 8,00	25,76 ± 1,89	0 ± 0	0 ± 0
	5	7,83 ± 0,13	86,70 ± 2,62	162,65 ± 2,36	28,56 ± 1,46	0 ± 0	0 ± 0
	15	8,50 ± 0,04	121,40 ± 5,86	175,88 ± 4,45	32,16 ± 3,90	0 ± 0	0 ± 0
	20	8,61 ± 0,14	161,35 ± 20,55	190,73 ± 5,88	28,07 ± 3,52	3,50 ± 7	0,05 ± 0,09
	25	8,69 ± 0,03	179,25 ± 8,31	203,50 ± 1,29	32,06 ± 1,43	0 ± 0	0 ± 0
	30	8,77 ± 0,08	134,75 ± 4,01	200,00 ± 2,58	32,39 ± 1,33	0 ± 0	0 ± 0
<b>5</b>	0	5,17 ± -	66,25 ± -	66,05 ± -	24,64 ± -	0 ± -	0 ± -
	2	7,44 ± 0,03	67,75 ± 1,11	150,78 ± 5,18	29,09 ± 3,28	0 ± 0	0 ± 0
	5	7,90 ± 0,11	84,93 ± 3,30	165,18 ± 7,04	30,57 ± 1,55	0 ± 0	0 ± 0
	15	8,60 ± 0,05	137,30 ± 3,07	187,25 ± 3,15	31,9 ± 0,52	0 ± 0	0 ± 0
	20	8,80 ± 0,11	153,25 ± 11,36	189,70 ± 4,05	36,63 ± 1,25	0 ± 0	0 ± 0
	25	8,85 ± 0,08	90,75 ± 5,37	200,75 ± 5,68	35,53 ± 1,21	0 ± 0	0 ± 0
	30	8,76 ± 0,06	130,25 ± 6,70	201,50 ± 4,43	37,31 ± 1,82	0 ± 0	0 ± 0
<b>CAC</b>							
<b>3</b>	0	5,13 ± -	63,50 ± -	68,90 ± -	25,65 ± -	0 ± -	0 ± -
	2	2,18 ± 0,09	3840,00 ± 127,28	3340,00 ± 92,01	13,98 ± 1,81	55,75 ± 5,71	8,81 ± 0,90
	5	2,23 ± 0,02	3712,50 ± 122,85	2595,00 ± 428,21	10,83 ± 1,81	65,74 ± 5,73	4,15 ± 0,36
	15	2,56 ± 0,03	3397,50 ± 80,16	1614,75 ± 83,01	9,09 ± 0,68	71,22 ± 2,14	1,50 ± 0,05
	20	3,24 ± 0,06	2490,00 ± 69,28	713,33 ± 30,89	6,46 ± 0,48	76,01 ± 1,79	1,02 ± 0,02
	25	4,42 ± 0,12	1863,67 ± 26,08	375,33 ± 11,24	4,61 ± 0,50	82,88 ± 1,86	0,89 ± 0,02
	30	5,08 ± 0,46	1816,33 ± 34,65	373,67 ± 1,53	1,82 ± 1,07	93,23 ± 3,96	0,84 ± 0,04
<b>5</b>	0	5,17 ± -	66,25 ± -	66,05 ± -	24,64 ± -	0 ± -	0 ± -
	2	2,21 ± 0,08	3980,00 ± 21,60	3245,00 ± 196,38	10,53 ± 3,29	64,17 ± 11,20	9,43 ± 1,65
	5	2,28 ± 0,02	3872,50 ± 23,63	2575,00 ± 69,52	9,15 ± 0,30	68,85 ± 1,03	4,05 ± 0,06
	15	2,60 ± 0,03	3472,50 ± 71,36	1416,25 ± 56,96	8,53 ± 0,83	70,97 ± 2,83	1,39 ± 0,06
	20	2,95 ± 0,10	3002,50 ± 78,90	699,00 ± 42,97	6,55 ± 0,83	75,69 ± 3,08	1,02 ± 0,04
	25	3,72 ± 0,24	2770,00 ± 94,87	468,25 ± 50,94	6,57 ± 0,69	75,61 ± 2,55	0,81 ± 0,03
	30	4,59 ± 0,19	2680,00 ± 123,56	391,75 ± 13,96	4,14 ± 0,87	84,62 ± 3,23	0,76 ± 0,03

\*solução só com água e adsorvente, cujo pH inicial era em média 6

(-): Haviam menos de 3 repetições da amostra, logo não foi possível calcular o desvio padrão

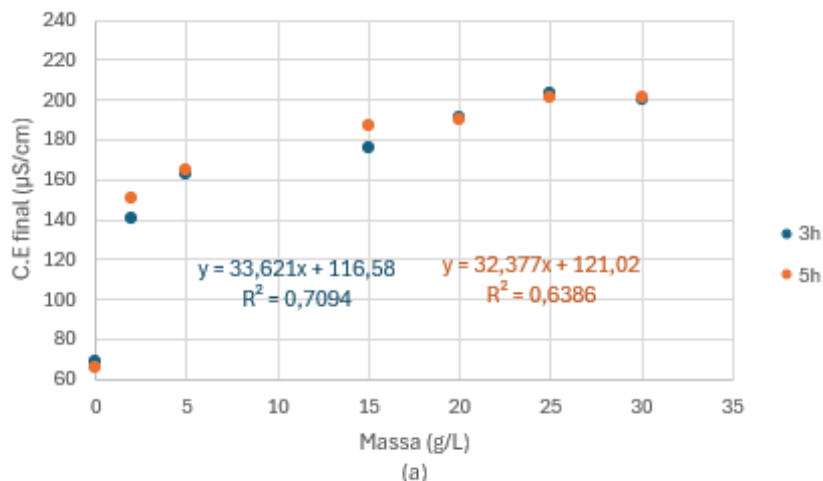
A massa do adsorvente é um fator crucial no desempenho da adsorção, pois determina o número de sítios ativos disponíveis para a remoção do elemento contaminante, bem como área superficial de contacto verificando-se que, em geral, o aumento da massa tende a melhorar a remoção total de soluto (Nascimento *et al.*, 2014; Babel & Kurniawan, 2003).

Através da análise da relação entre a massa inicial de adsorvente e o pH final, os resultados obtidos mostraram que, no caso do CAC, a variação da massa não teve qualquer impacto significativo no valor de pH final da solução. Estes resultados são igualmente corroborados pelos valores de *p-value* obtidos (Anexo III), superiores a 0,30 e pelos baixos valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) que demonstram dependências entre as variáveis inferiores a 20%. Porém para a CO, os resultados obtidos mostraram que cerca de 60% da variação do pH final da solução de crómio é explicada pela massa inicial do adsorvente (Anexo III). De facto, verificou-se que o pH final da solução de crómio variou entre 7 e 9, sendo que quanto maior a massa inicial de CO, maior o valor de pH da solução final. Os valores de *p-value* (Anexo III) obtidos validam a significância desta

afirmação com 97% de confiança às 3h e 96% de confiança às 5h. Estes resultados também evidenciam o poder alcalinizante da CO, como anteriormente mencionado.

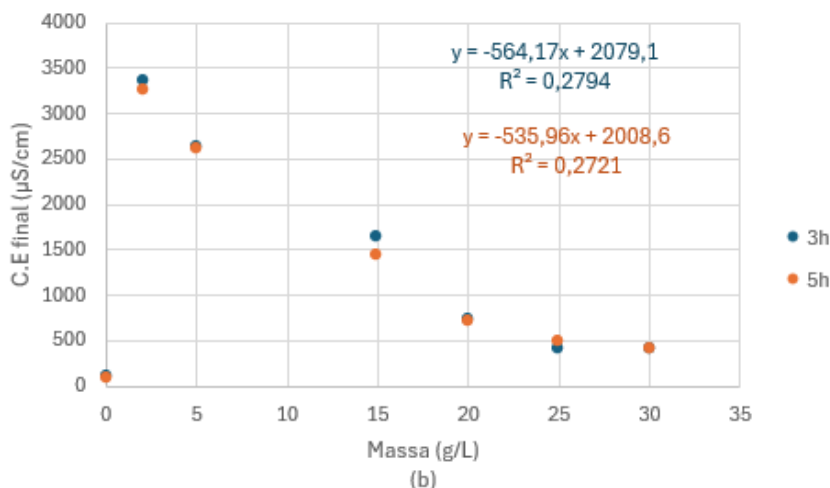
Nota-se, na Figura 11 a), uma tendência para o aumento da CE com o aumento da massa inicial de CO, tanto após 3h de contacto, como ao fim de 5h. Essa tendência reafirma a libertação iões para a solução por parte do adsorvente em causa, devido à dissolução parcial de compostos como  $\text{CaCO}_3$ , resultando numa maior concentração de espécies iónicas como cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), bicarbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), entre outras. A relação linear entre estas duas variáveis foi relativamente forte ( $R^2 = 0,7094$  para as 3h de contacto e um  $R^2 = 0,6386$  após 5h), indicando consistência nos dados. A ligeira redução do declive da reta após as 5h, pode refletir uma estabilização na libertação dos iões constituintes da casca de ovo ao longo do tempo.

Relativamente ao CAC, os resultados obtidos evidenciam um comportamento diferente (fig.11 b), tendo-se observado um padrão de diminuição da CE final com o aumento da massa de adsorvente, sugerindo que à medida que a massa inicial deste material aumenta, também aumenta a capacidade de adsorção de iões em solução, contribuindo para a diminuição da C.E final. De facto, para uma massa inicial de CAC de 30 g/L, obtivemos uma C.E na solução final de apenas 390  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , enquanto que este valor foi de 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$  quando se utilizou uma massa inicial de CAC de apenas 2g/L. Apesar deste comportamento, os coeficientes de correlação e os valores de *p-value* < 0,05, mostram não haver uma relação estatisticamente significativa entre estas duas variáveis.



$p\text{-value}$  (3h)=0,02 < 0,05

$p\text{-value}$  (5h)=0,03 < 0,05

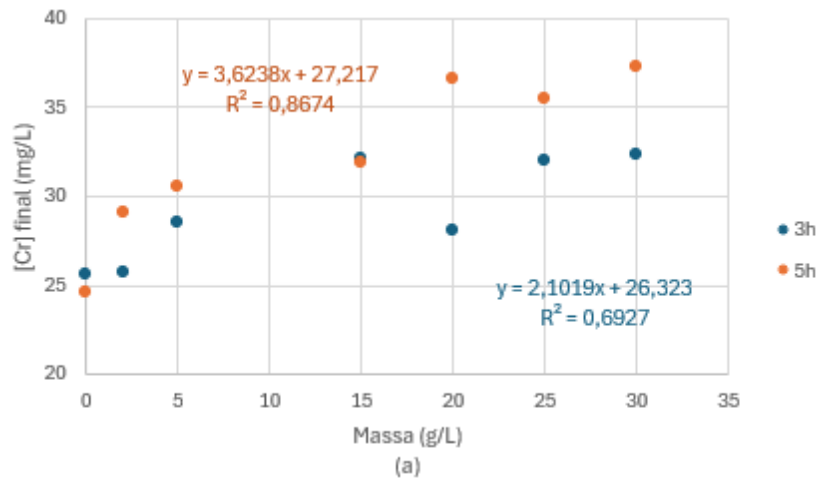


$p\text{-value}$  (3h)=0,22

$p\text{-value}$  (5h)=0,23

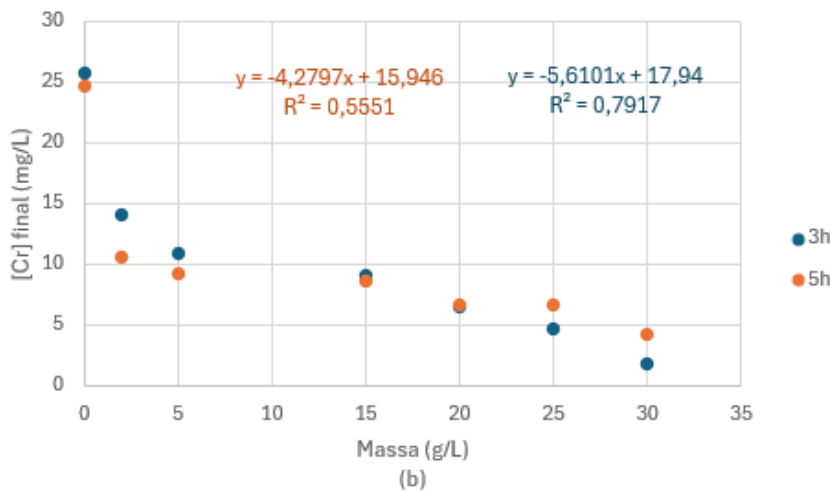
**Figura 11** - Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a CE final da solução com CO (a) e CAC (b), para dois tempos de contacto. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de cromo total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

Com base nas Figuras 12 a) e b) e na Tabela 6, podemos observar que, para ambos os adsorventes, os coeficientes de correlação encontrados mostram uma relação positiva, entre a massa inicial de adsorvente e a concentração final de cromo total na solução, evidenciando uma dependência entre essas duas variáveis que variou entre 55-87%. No caso do CAC observou-se que, por cada grama de material adsorvente que se acresce, observa-se uma diminuição de 5,6 unidades na concentração de cromo final na solução, para um tempo de contacto de 3h e de 4,3 unidades para um tempo de contacto de 5h, com a concentração final mais baixa (1,82 mg/L) a ser atingida quando se utiliza uma maior massa inicial de adsorvente (30g/L).



$p\text{-value (3h)}=0,02 < 0,05$

$p\text{-value (5h)}=0,002 < 0,05$



$p\text{-value (3h)}=0,007 < 0,05$

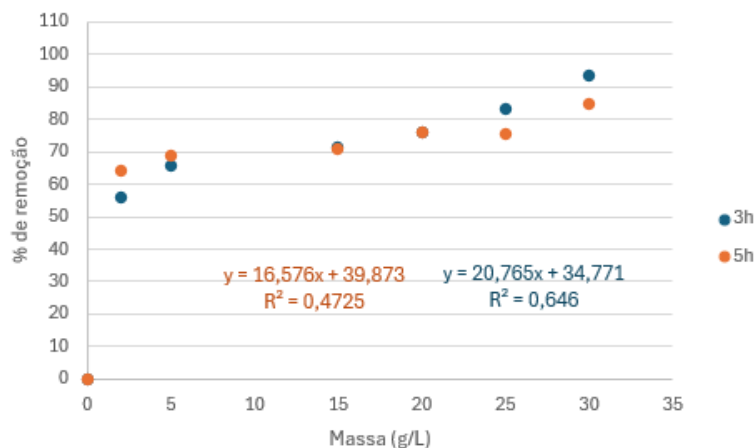
$p\text{-value (5h)}=0,05 \leq 0,05$

**Figura 12** - Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a concentração final de crômio total na solução para a CO (a) e para o CAC (b) em dois intervalos de tempo. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); concentração inicial de crômio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

O desempenho limitado da CO pode ser explicado pela sobreposição ou aglomeração das suas partículas, fenómeno comum em materiais naturais com estrutura irregular, o que reduz a sua área superficial efetiva (Souza *et al.*, 2009; Mohan e Pittman, 2006). Esse comportamento também foi descrito por Bus *et al.* (2019) e Santos (2023), que relacionaram o aumento da massa com a tendência de agregação e conseqüente perda de acessibilidade aos sítios ativos. Também, Silva (2015), ao utilizar outro tipo de material adsorvente, o pó de caroço de açaí, verificou que ao aumentar a massa de adsorvente, esse aumento pode até certo valor favorecer a adsorção de níquel (até 5 g/L), mas para massas superiores constatou que isso se traduzia numa diminuição do desempenho, podendo esse comportamento ser atribuído a uma sobreposição das partículas.

A Figura 13 revela que a eficiência de remoção do crômio total presente numa solução aquosa, (% de remoção) pelo CAC, tende a aumentar com o aumento da massa de adsorvente, tendo-se

obtido uma eficiência de cerca 93% quando se utilizou uma massa inicial de CAC de 30 g/L. O valor de  $p\text{-value} < 0,05$  (fig.13) obtido confirma a significância estatística entre as duas variáveis com 97% de confiança após 3h de contacto e de 91% após as 5h.



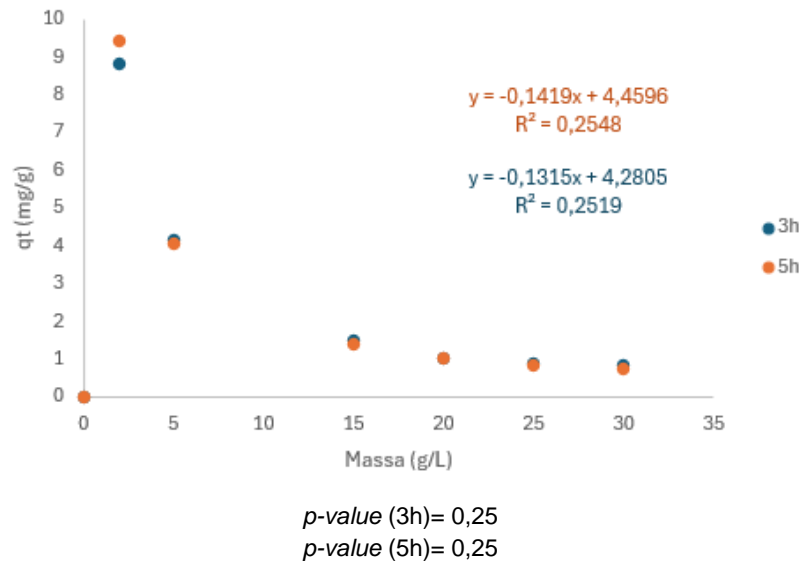
$$p\text{-value (3h)} = 0,03 < 0,05$$

$$p\text{-value (5h)} = 0,09$$

**Figura 13-** Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a percentagem (%) de remoção de crómio da solução com o CAC, para dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais:  $pH = 5,0$  (CO) e  $= 2,0$  (CAC); concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

Também, Sirajudeen & Naveen (2015) verificaram que a percentagem de remoção aumentava com o aumento da dose de carvão ativado utilizada, tendo obtido uma percentagem de remoção de cerca de 92%, quando utilizaram uma massa inicial de carvão ativado de 5g/L. Como referido anteriormente, este comportamento pode ser explicado pelo aumento da disponibilidade de sítios ativos ou da área superficial do adsorvente, com o conseqüente aumento da sua dosagem, o que facilita a adsorção do crómio e, conseqüentemente, resulta num aumento da percentagem de remoção.

Ao estabelecer uma relação entre a massa de adsorvente e a capacidade de adsorção (qt) observou-se que, para a CO (Anexo III) não houve qualquer influência significativa, tendo para a maioria das massas iniciais testadas os valores de qt permanecido nulos. Todavia, na presença de CAC (fig.14) verificou-se que a capacidade de adsorção (qt) diminui com o aumento da massa inicial de adsorvente, justificado pela tendência decrescente, eventualmente não linear, que pode ser observada no gráfico de dispersão. Este comportamento, embora pareça contraditório, pode ser explicado devido ao aumento da disponibilidade de sítios ativos e de área superficial à medida que se aumenta a massa inicial de adsorvente, mas que acabam, em grande, parte por não ser preenchidos dado que a concentração inicial de crómio permanece constante quando se varia a massa inicial de adsorvente. No entanto, o baixo valor para os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos para as equações de regressão linear estabelecidas entre as duas variáveis as 3h e as 5h (fig.14), bem como os elevados valores de  $p\text{-value} (>0,05)$  (fig.14), confirmam uma baixa correlação entre estas duas variáveis.



**Figura 14** - Efeito da massa inicial de adsorvente sobre a capacidade de adsorção ( $q_t$ ) do CAC, para dois intervalos de tempo de contacto. Condições experimentais:  $pH = 5,0$  (CO) e  $= 2,0$  (CAC); concentração inicial de crómio total =  $25 \text{ mg/L}$ ; volume de solução =  $100 \text{ mL}$ ; velocidade de agitação =  $150 \text{ rpm}$ ; tempo de agitação = 3 e 5 horas.

Curiosamente, enquanto a percentagem de remoção aumentou com a massa, a capacidade de adsorção ( $q_t$ ) do material adsorvente diminuiu, o que é característico de sistemas com excesso de adsorvente: o total removido cresce, mas a eficiência por grama de adsorvente reduz-se. Isso foi também observado por Da Silva Ries e Da Silveira (2019), em que massas crescentes de carvão ativado em pó resultaram em 100% de remoção com apenas  $1,5 \text{ g/L}$ .

Assim, tem-se que a massa mais favorável para adsorção com CAC foi a de  $3 \text{ g}$  (em  $100 \text{ mL}$ ). Para a CO, no entanto, não foi possível encontrar a massa mais eficiente, de qualquer forma, utilizou-se também  $3 \text{ g}$  de material (em  $100 \text{ mL}$ ) para o ensaio seguinte.

#### 4.2.4. Efeito do tempo de contacto na remoção de crómio

O último ensaio consistiu em avaliar o efeito do tempo de contacto sobre o processo de adsorção, que variou entre os 30 e os 1440 minutos (= 24 horas), apresentando-se os resultados na tabela 7.

**Tabela 7.** Valores médios e respetivo desvio padrão para os diferentes parâmetros avaliados, para os diferentes tempos de contacto testados. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL ou 30 g/L; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.

Tempo de contacto (min.)	pH final	CE inicial ( $\mu\text{S}$ )	CE final ( $\mu\text{S}$ )	[Cr inicial] (mg/L)	[Cr final] (mg/L)	% de remoção	qt (mg/g)
<b>CO</b>							
30	8,27 $\pm$ 0,15	95,73 $\pm$ 5,37	163,87 $\pm$ 2,30	25,89	28,91 $\pm$ 3,61	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
60	7,82 $\pm$ 0,78	95,03 $\pm$ 2,87	171,37 $\pm$ 4,90	25,89	28,42 $\pm$ 0,73	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
90	8,05 $\pm$ 0,49	118,53 $\pm$ 3,52	179,07 $\pm$ 2,04	25,89	27,57 $\pm$ 1,45	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
120	8,31 $\pm$ 0,65	130,90 $\pm$ 7,43	180,37 $\pm$ 6,35	25,89	32,30 $\pm$ 0,76	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
180	8,19 $\pm$ 0,77	101,50 $\pm$ 5,99	201,20 $\pm$ 1,06	25,89	31,33 $\pm$ 0,24	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
240	8,79 $\pm$ 0,03	105,37 $\pm$ 5,32	203,37 $\pm$ 0,55	25,89	30,62 $\pm$ 0,72	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
300	8,79 $\pm$ 0,04	90,07 $\pm$ 8,54	193,47 $\pm$ 4,41	25,89	32,86 $\pm$ 1,71	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
1440	8,75 $\pm$ 0,05	101,10 $\pm$ 12,30	210,67 $\pm$ 2,31	25,89	31,70 $\pm$ 1,58	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
<b>CAC</b>							
30	2,64 $\pm$ 0,05	3140,00 $\pm$ 26,46	1560,67 $\pm$ 135,15	23,54	5,50 $\pm$ 0,40	76,62 $\pm$ 1,70	0,60 $\pm$ 0,01
60	2,88 $\pm$ 0,21	3093,33 $\pm$ 130,13	1240,00 $\pm$ 266,21	23,54	6,32 $\pm$ 0,64	73,17 $\pm$ 2,74	0,57 $\pm$ 0,02
90	2,91 $\pm$ 0,21	3080,00 $\pm$ 50,00	1034,00 $\pm$ 186,80	23,54	5,49 $\pm$ 0,35	76,70 $\pm$ 1,47	0,60 $\pm$ 0,01
120	3,06 $\pm$ 0,09	3256,67 $\pm$ 158,85	1029,00 $\pm$ 54,62	23,54	5,75 $\pm$ 1,04	75,58 $\pm$ 4,43	0,59 $\pm$ 0,03
180	3,22 $\pm$ 0,22	3213,33 $\pm$ 272,09	855,33 $\pm$ 166,51	23,54	5,04 $\pm$ 0,30	78,61 $\pm$ 1,27	0,62 $\pm$ 0,01
240	3,48 $\pm$ 0,08	3330,00 $\pm$ 36,06	686,67 $\pm$ 45,37	23,54	5,48 $\pm$ 0,89	76,74 $\pm$ 3,80	0,60 $\pm$ 0,03
300	3,50 $\pm$ 0,39	3180,00 $\pm$ 147,99	764,33 $\pm$ 317,05	23,54	5,49 $\pm$ 0,50	76,68 $\pm$ 2,11	0,60 $\pm$ 0,02
1440	4,18 $\pm$ 0,02	3190,00 $\pm$ 62,45	457,33 $\pm$ 2,52	23,54	3,47 $\pm$ 0,43	85,25 $\pm$ 1,84	0,67 $\pm$ 0,01

O tempo de contacto entre o adsorvente e a solução contaminada é um fator determinante na eficiência do processo de adsorção. Costuma seguir um padrão dividido em três fases: uma etapa inicial rápida, uma fase de transição com taxa de adsorção a diminuir e, por fim, um platô de equilíbrio (Nascimento *et al.*, 2014; Babel e Kurniawan, 2003; Pinheiro, 2021; Garg *et al.*, 2004; Mohan e Pittman, 2006). Essa dinâmica está associada à disponibilidade de sítios ativos: no início, há maior disponibilidade de centros ativos, enquanto que, ao longo do tempo se verifica que esses locais se tornam escassos, o que desacelera a taxa de adsorção.

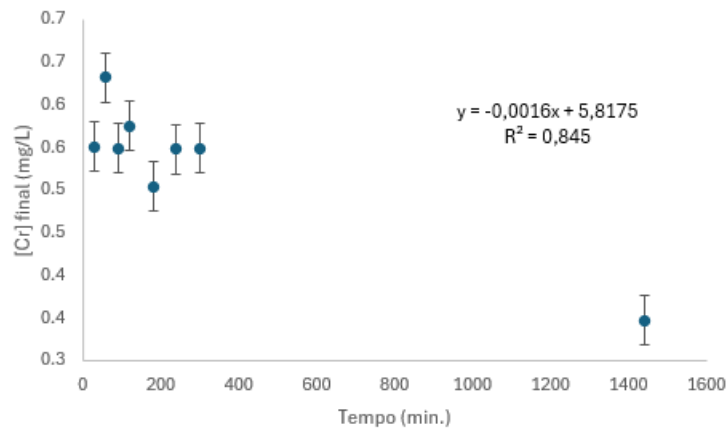
A análise da CE ao longo do tempo na presença de CO mostra que, em geral, a CE final tende a ser superior à inicial, sendo que a CE inicial variou entre 90 a 140  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e a final de 160 a 220  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Aos 30 minutos, a CE final foi a mais baixa, enquanto aos 1440 minutos (24 horas) atingiu os valores mais elevados, podendo esse facto estar associado à já mencionada solubilização da CO, com conseqüente libertação para a solução de alguns elementos químicos que a constituem (Ca, K, Na, Mg, etc.). Com o CAC observou-se um comportamento diferente, onde a CE inicial situa-se entre 3050 e 3350  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (o maior valor de C.E inicial neste ensaio pode ser explicado pelo facto de se ter adicionado à solução inicial de crómio ácido clorídrico para atingir o valor de pH inicial de 2), mas a CE final diminui para valores entre 400 e 1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Além disso, a CE final nos intervalos de tempo mais longos (120 a 1440 minutos) é consistentemente menor do que nos intervalos mais curtos (30 a 90 minutos), ou seja, a CE final diminui com o aumento do tempo de contacto, podendo-se justificar esse facto ser pela ocorrência continuada de fenómenos de adsorção.

Para o CAC, o efeito do tempo de contacto foi bastante visível, com uma diminuição na concentração final (fig. 15), assim como um crescimento na percentagem de remoção e de remoção mássica (qt) (figs. 16 e 17, respetivamente) com o passar do tempo. Os melhores resultados foram obtidos às 24h, com 85% de remoção de crómio total e uma capacidade de adsorção de 0,67mg de crómio por cada grama de adsorvente, restando em solução apenas uma concentração final de crómio total de 3,47 mg/L, a partir de uma solução inicial com uma concentração real de 23,54 mg/L. Porém, entre os 30 minutos e 300 minutos não se notaram grandes diferenças na percentagem de remoção ou na capacidade de adsorção (qt), as quais rondaram, os 76% e 0,60 mg/g, respetivamente. Estes resultados parecem evidenciar que a maioria dos sítios ativos acessíveis foram ocupados logo nas primeiras horas.

Ao se analisar os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre o tempo de contacto e a concentração final de crómio em solução (fig.15), a percentagem de remoção (fig.16) e, por fim, a capacidade de adsorção (fig.17), verifica-se que há uma dependência de cerca de 85% entre cada uma dessas três

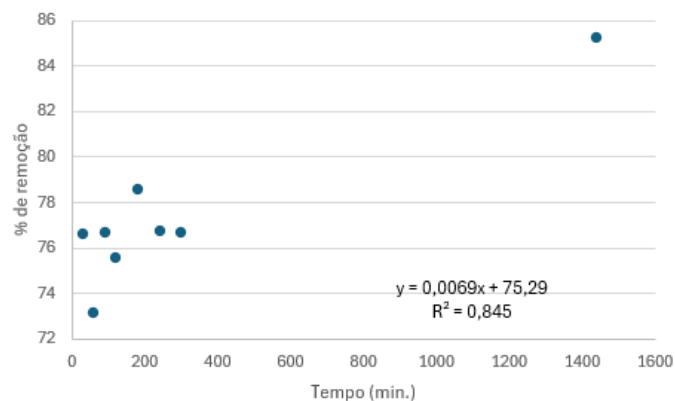
variáveis e o tempo de contacto. Também a relação para cada um destes três parâmetros e o tempo de contacto, mostra baixos valores de *p-value* obtidos (<0,05), confirmando a significância estatística das relações observadas com 99,9% de confiança.

No caso da CO, à semelhança de outros fatores anteriormente testados, também não se observou qualquer influência significativa do tempo de contacto sobre o processo de adsorção do crómio por este material adsorvente (Anexo III), pelo facto de que para todos os intervalos de tempo a adsorção foi nula.



$$p\text{-value}=0,001 < 0,05$$

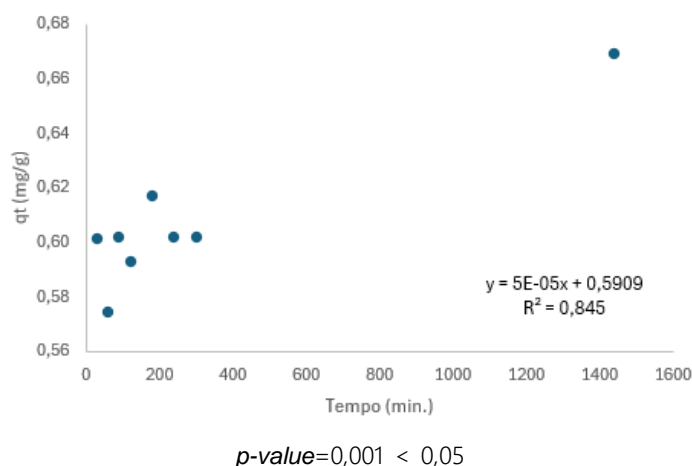
**Figura 15** - Efeito do tempo de contacto sobre a concentração final do crómio total na solução com CAC. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.



$$p\text{-value}=0,001 < 0,05$$

**Figura 16** - Efeito do tempo de contacto sobre a percentagem (%) de remoção de crómio total na presença de CAC. Condições experimentais: pH =5,0 (CO) e =2,0 (CAC); massa inicial de adsorvente = 3g/100mL; concentração inicial de crómio total = 25 mg/L; volume de solução = 100 mL; velocidade de agitação = 150 rpm.

Abatan *et al.* (2020) ao utilizar casca de ovo em pó, observaram que a maior parte da remoção de crómio e cádmio ocorreu nos primeiros 30 minutos, para um pH inicial da solução de 4, tendo-se atingido o equilíbrio aos 120 minutos para o crómio, tendo os mesmos autores concluído que aumentos nos tempos de contacto até 150 minutos não resultaram em melhorias significativas, pois os sítios ativos tornaram-se saturados e o gradiente de concentração diminuiu. Também, Pina (2011), ao utilizar biomassa de algas marinhas, verificou que a maior redução de crómio ocorreu nas primeiras horas, com a taxa de adsorção a diminuir gradualmente e a atingir o equilíbrio mais rapidamente com uma maior concentração de biossorvente (4 g/L), em cerca de 140 minutos.



**Figura 17** - Efeito do tempo de contacto sobre a capacidade de adsorção ( $q_t$ ) do CAC. Condições experimentais:  $pH = 5,0$  (CO) e  $= 2,0$  (CAC); massa inicial de adsorvente =  $3g/100mL$ ; concentração inicial de crómio total =  $25 mg/L$ ; volume de solução =  $100 mL$ ; velocidade de agitação =  $150 rpm$ .

Souza *et al.* (2009), ao usar carvão ativado granular (CAG) para remover crómio hexavalente, observaram que 83% da capacidade de adsorção ( $q_t$ ) foi atingida em 30 minutos, com equilíbrio a ser conseguido ao fim de 60 minutos de contacto. Estes autores obtiveram uma remoção final de 99% aos 90 min, o que supera os resultados obtidos com o CAC em pó no presente estudo. De fato, no presente trabalho obtivemos, após 24h, uma percentagem de remoção de apenas 85%, embora se tenha observado uma tendência crescente entre 300 e 1440 minutos (24 horas) (+9%), podendo isso indicar que o processo ainda estava em progresso e não conseguimos atingir o equilíbrio dado que a concentração de crómio na solução ainda se alterou. Na generalidade dos estudos, verificou-se que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio é inferior ao do presente trabalho, variando de 20 minutos (Doshi *et al.*, 2007) para uma concentração inicial de crómio de cerca de 20 mg/L (similar aos valores experimentais utilizados) a 6-7 horas (Benguella e Benaissa, 2002) para uma concentração inicial de crómio de 200 mg/L.

Estes resultados não eram espectáveis dado que o CAC utilizado no presente estudo apresentava uma menor granulometria o que significa uma maior área superficial específica e, por isso, esperaríamos uma taxa de remoção mais elevada. De facto, da Silva Ries e da Silveira (2019) ao compararem o desempenho do carvão ativado em pó (CAC) com o carvão ativado granular (CAG), verificaram que o primeiro atingiu 80% de remoção em apenas 10 minutos e 100% ao fim de 100 minutos de contacto, enquanto que o segundo necessitou de 180 minutos para atingir 80%, desempenho inferior e mais lento, atribuído à menor área superficial específica.

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram, que apesar de o CAC ter alcançado bons resultados, a definição clara do tempo de equilíbrio não foi possível já que a adsorção ainda apresentava ganhos após as 24h de contacto. Porém, também verificámos que a maior percentagem ocorreu ao fim de 3 horas. Em contraste, a CO mostrou-se ineficaz na adsorção de crómio, independentemente do tempo de contacto para as condições testadas.

## 5. Considerações finais

A contaminação da água por metais pesados, nomeadamente o crómio, é uma das principais preocupações ambientais à escala global, devido sobretudo aos seus potenciais efeitos bioacumuladores e tóxicos na saúde humana e organismos aquáticos. Como tal, atualmente, procura-se encontrar técnicas que sejam ambiental e economicamente eficazes na remoção destes

elementos químicos, destacando-se o processo de adsorção devido ao seu baixo custo, operação simples e pela elevada taxa eficiência de remoção de metais pesados por alguns materiais.

A maior parte dos resíduos de casca de ovo produzidos a nível mundial é depositada em aterros sanitários, podendo causar problemas de saúde pública e ambientais. A reutilização e valorização destes resíduos poderá constituir uma alternativa aos métodos convencionais de deposição. No presente trabalho pretendeu-se estudar a valorização deste resíduo como potencial material adsorvente de metais pesados presentes em soluções aquosas, em particular como adsorvente na remoção de crómio.

Os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho, demonstraram que embora a CO possua características potencialmente favoráveis ao processo de adsorção, como por exemplo, a elevada porosidade e área superficial, a sua eficácia na remoção de crómio total nas condições testadas foi bastante limitada. A percentagem máxima de remoção de crómio total pela CO não ultrapassou os 12%, sendo observada a melhor performance a pH=8, com 1g de adsorvente (em 100 mL) e após 3h de contacto. Em contrapartida, o CAC revelou-se bastante eficiente, atingindo uma remoção de até 93% a pH=2, após 3h de contacto com 3 g de adsorvente em 100 mL. A capacidade máxima de adsorção da CO foi de apenas 0,27 mg/g, que contrasta com as 9,43 mg/g obtidas para o CAC, reforçando a superioridade do carvão ativado como adsorvente. Adicionalmente, a influência de variáveis como o pH, a concentração inicial de crómio, a massa de adsorvente e o tempo de contacto mostrou-se mais expressiva no comportamento do CAC, enquanto a CO apresentou respostas mais irregulares, parecendo não ter grande afinidade para o metal em estudo, pelo menos para as condições testadas.

Em conclusão, para as condições experimentais testadas, a CO não se revelou eficaz para a remoção de crómio total presente em meios aquosos. Apesar dos valores baixos de adsorção registados para a CO em relação ao metal em estudo, é importante reconhecer o seu potencial como material alternativo, de baixo custo e com vantagens ambientais associadas à valorização de resíduos orgânicos, tendo alguns estudos evidenciado a sua elevada eficiência na remoção de outros metais pesados presentes em solução aquosa, como por exemplo no caso do cobre e do cádmio.

Como o processo de adsorção varia com diversos parâmetros e nem todos eles foram estudados devido ao tempo disponível, seria interessante continuar a estudar a influência destes neste processo e, em particular, na remoção do crómio, tais como a temperatura, granulometria dos materiais adsorventes e, ainda, realizar estudos adicionais para proporcionar uma ativação dos grupos funcionais à superfície deste material, com vista à melhoria das suas propriedades de adsorção.

## 6. Referência Bibliográficas

Abatan, O. G., Alaba, P. A., Oni, B. A., Akpojevwe, K., Efeovbokhan, V., & Abnisa, F. (2020). Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater. *SN Applied Sciences*, 2, 1-13.

Abbaszadeh, S., Alwi, S. R. W., Webb, C., Ghasemi, N., & Muhamad, I. I. (2016). Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. *Journal of Cleaner Production*, 118, 210-222.

Ahmad, W., Sethupathi, S., Munusamy, Y., & Kanthasamy, R. (2021). Valorization of Raw and Calcined Eggshell for Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide Removal at Low Temperature. 2021, 11, 295. DOI:[10.3390/catal11020295](https://doi.org/10.3390/catal11020295)

Ajala, E. O., Eletta, O. A. A., Ajala, M. A., & Oyeniyi, S. K. (2018). Characterization and evaluation of chicken eggshell for use as a bio-resource. *Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment*, 14(1), 26-40.

- Al-awwal, N. Y., & Ali, U. L. (2015). Proximate analyses of different samples of egg shells obtained from Sokoto market in Nigeria. *International Journal of Science and Research*, 4(3), 564-566.
- Almeida, B. C., Rezende, C. D. S. A., Pedroza, M. M., do Nascimento Lobo, R., & Arruda, M. G. (2023). Produção de carvão ativado a partir da pirólise da casca de laranja. *Revista AIDIS de ingeniería y ciencias ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, 451-472.
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219–243.
- Bandeira, J.F. (2007). Propriedades de carvões ativados produzidos a partir de diferentes materiais precursores (Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro).
- Barbosa, A. R. S. D. S. (2017). Caracterização e aplicação na remoção de cromo hexavalente de um bioadsorvente obtido de endocarpo de *spondias purpurea l* (Tese de mestrado, Universidade Federal Rural do Semi-Árido).
- Bayu, A. B., Abeto Amibo, T., & Beyan, S. M. (2022). Adsorptive Capacity of Calcinated Hen Eggshell Blended with Silica Gel for Removal of Lead II Ions from Aqueous Media: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of environmental and public health*. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/2882546>
- Bedoya-Salazar, A., & Valencia-González, M. P. (2020). Usos potenciales de la cáscara de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*): una revisión sistemática. *Revista Colombiana de Ciencia Animal - RECIA*, 12(2), e776. DOI: <https://doi.org/10.24188/recia.v12.n2.2020.776>
- Benguella, B. e Benaissa, H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, 36, 10, 2463-2474.
- Bhaumik, R., Mondal, N. K., Das, B., Roy, P., Pal, K. C., Das, C., Baneerjee, A. & Datta, J. K. (2011). Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Chemistry*, 9(3), 1457-1480.
- Bouaziz, F., Koubaa, M., Kallel, F., Chaari, F., Driss, D., Ghorbel, R. E., & Chaabouni, S. E. (2015). Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products*, 74, 903-911.
- Brum, S. S., Bianchi, M. L., Silva, V. L. D., Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., & Oliveira, L. C. A. D. (2008). Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, 31, 1048-1052.
- Bus, A., Karczmarczyk, A., & Baryła, A. (2019). Calcined eggshell as a P reactive media filter—batch tests and column sorption experiment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(1):20. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4068-7>
- Castro, A. S. R. (2022). Desenvolvimento de membranas sustentáveis para remediação ambiental (Tese de mestrado, Universidade do Minho).
- Claudino, A. (2003). Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes (Tese de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina).
- Chou, M. Y., Lee, T. A., Lin, Y. S., Hsu, S. Y., Wang, M. F., Li, P. H., Huang, P. H., Lu, W. C. & Ho, J. H. (2023). On the removal efficiency of copper ions in wastewater using calcined waste eggshells as natural adsorbents. *Scientific Reports*, 13(1), 437.
- Da Silva Ries, L. A., & Da Silveira, J. H. (2019). Remoção de Cr (VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. *Brazilian Journal of Development*, 5(6), 6477-6494. DOI:10.34117/bjdv5n6-148
- Decreto-Lei 236/98 (1998). Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. DR- I Série A de 1 de Agosto de 1998, Lisboa.

Decreto-Lei n.º 69/2023, de 21 de agosto. Estabelece o regime jurídico da qualidade da água destinada ao consumo humano, transpondo diversas diretivas. *Diário da República*, nº161/2023, Série I, 10-73.

De Oliveira Zonato, R., Estevam, B. R., Perez, I. D., Dos Santos Ribeiro, V. A., & Boina, R. F. (2022). Eggshell as an adsorbent for removing dyes and metallic ions in aqueous solutions. *Cleaner Chemical Engineering*, 2, 100023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100023>.

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., & Sánchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of environmental management*, 85(4), 833-846.

Direção-Geral do Ambiente da Comissão Europeia (DGA-CE) (2016). Aproximar a Europa da economia circular. *Revista Ambiente para os Europeus*, Nº 59, Fevereiro de 2016, 6-7.

Diretiva (UE) 2020/2184 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro de 2020, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). *Jornal Oficial da União Europeia*.

Doshi, H., Ray, A. e Kothari, I. L. (2007). Bioremediation potential of live and dead Spirulina: Spectroscopic, kinetics and SEM studies, *Biotechnology and Bioengineering*, 96, 6, 1051-1063.

Espinosa, L., Carminati, S., Crevelin, T., Pin, T., & Puget, F. (2015). Reaproveitamento da casca de ovo para remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . *Enciclopédia Biosfera, Goiânia*, 11(21), 2588-2602.

Fischer, H. C. V., Lima, L. S. de., Felsner, M. L., & Quinária, S. P. (2019). Estudo da capacidade de adsorção de carvões ativadas comerciais versus tempo de armazenamento. *Ciência Florestal*, 29(3), 1090–1099. DOI: <https://doi.org/10.5902/1980509838092>

Fonseca-Correa, R., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2013). Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.019>.

Garg, V. K., Gupta, R., Kumar, R., & Gupta, R. K. (2004). Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource technology*, 92(1), 79-81.

Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of environmental chemical engineering*, 2(1), 239-259.

Geada, O. M. R. N. D. (2006). Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho (Tese de mestrado, Universidade do Porto).

Guia Relacre 13. (2000). Validação de métodos internos de ensaio em análise química.

Guilarduci, V. V. D. S., Mesquita, J. P. D., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. D. F. (2006). Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química nova*, 29, 1226-1232.

Gurav, V. L., & Samant, R. A. (2021). Application of waste egg shell for adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions to protect environment: equilibrium, kinetic and adsorption studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 37(1), 128.

Guru, P. S., & Dash, S. (2014). Sorption on eggshell waste—a review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in colloid and interface science*, 209, 49-67.

Heylmann, K. K. A., Lopes, B. V., Afonso, T. F., Demarco, C. F., Cadaval Junior, T. R., Quadro, M. S., & Andreatza, R. (2021). Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil. *Engenharia Sanitaria E Ambiental*, 26(3), 485–494. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190226>

- Kanani, F., Heidari, M. D., Gilroyed, B. H., & Pelletier, N. (2020). Waste valorization technology options for the egg and broiler industries: A review and recommendations. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121129.
- Latif, A. F. A., Yee, L. S., Muhamad, M. S., Te Chuan, L., & Basri, H. (2021). Natural Adsorbent Made from Eggshells for Removal of Chromium (VI) in Water. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12, 518-528. DOI:[10.33263/BRIAC121.518528](https://doi.org/10.33263/BRIAC121.518528)
- Maaloul, N., Oulego, P., Rendueles, M., Ghorbal, A., & Díaz, M. (2017). Novel biosorbents from almond shells: characterization and adsorption properties modeling for Cu (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2944-2954.
- Maleki, A., Hayati, B., Naghizadeh, M., & Joo, S. W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 211-216.
- Manyatshe, A., & Sibali, L. L. (2025). A review on egg waste-based adsorbents for the removal of organic and inorganic contaminants from aqueous solution. *Heliyon*, 11(3). DOI: [10.1016/j.heliyon.2025.e42278](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42278)
- Martins, R. J. E. (2004). Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas (Tese de doutoramento, Universidade do Porto).
- Marto, S. C. S. (2013). Avaliação da capacidade de adsorção de compostos enriquecidos com casca de ovo para remover chumbo de soluções aquosas (Tese de mestrado, Universidade de Coimbra).
- Mendes, S. (2013) Estudo da eficiência de adsorção de chumbo presente em meio líquido através da utilização de carvões obtidos na co-pirólise de diferentes resíduos (Tese de Mestrado, Universidade NOVA de Lisboa).
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., & Mittal, J. (2016). Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 376-387.
- Mohan, D., & Pittman Jr, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762-811.
- Molin, J. P., & Rabello, L. M. (2011). Estudos sobre a mensuração da condutividade elétrica do solo. *Engenharia Agrícola*, 31, 90-101. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-69162011000100009>
- Monser, L., & Adhoum, N. (2002). Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 26(2-3), 137-146.
- Moreira, D. A., Souza, J. A. R. de, Silva, É. L., Gonçalves, J. M., Rezende, D. C. V., Oliveira, W. M., Ribeiro, W. A. S., & Rezende, J. G. F. (2018). Biossorção de metais pesados pela casca de ovo de galinhas poedeiras. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, 9(7), 289-295. DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2018.007.0027
- Moreira, D. R. (2010). Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia (Tese de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul).
- Nascimento, R. D., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. D. Q., & Raulino, G. C. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Disponível em: <http://www.repositório.ufc.br/handle/riufc/10267>*.
- Oliveira, D. A., Benelli, P., & Amante, E. R. (2009). Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. *In international workshops advances in cleaner production* (Vol. 2).
- Othman, S.A., Hasrin, Harun, S.N.I., & Mohd Sufian, A.A. (2020). Application of eggshell. *Asian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 1(2), 2716-5957.

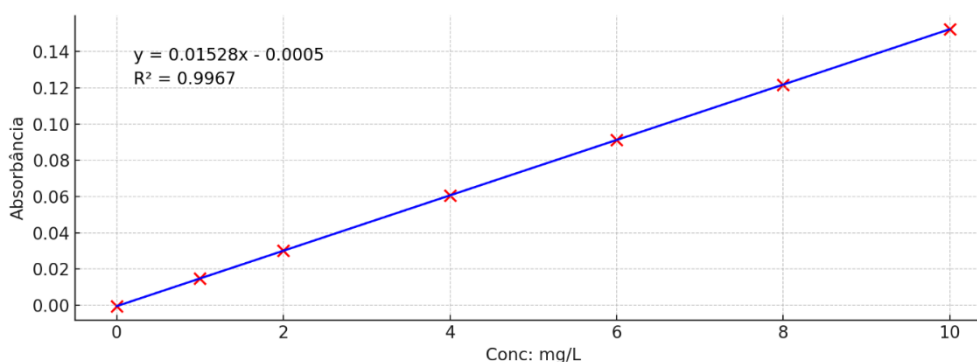
- Pettinato, M., Chakraborty, S., Arafat, H. A., & Calabro, V. (2015). Eggshell: a green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotoxicology and environmental safety*, 121, 57-62.
- Pina, F. D. D. S. (2011). Tratamento de águas contaminadas com cromo (VI) por biossorção em algas marinhas (Tese de mestrado, Universidade do Porto).
- Pinheiro, C. C. (2021). Avaliação da capacidade de adsorção de resíduos de casca de ovo na remoção de cobre de soluções aquosas.
- Pramanpol, N., & Nitayapat, N. (2006). Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane. *Agriculture and Natural Resources*, 40(6), 192-197.
- Rajendran A, Mansiya C (2011) Extraction of chromium from tannery effluents using waste egg shell material as an adsorbent. *British Journal of Environment & Climate Change*, 1(2),44–52.
- Rangabhashiyam, S., Lata, S., & Balasubramanian, P. (2018). Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto Carica papaya wood biosorbent. *Surfaces and Interfaces*, 10, 197-215.
- Reis, A. M. S. (2016). Avaliação da capacidade de adsorção de Cr<sup>3+</sup> por dois carbonizados produzidos na gasificação de três biomassas nacionais (Tese de mestrado, Universidade NOVA de Lisboa).
- Ribeiro, W. B. (2017). Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz (Tese de mestrado, Universidade NOVA de Lisboa).
- Romero-Cano L. A., Gonzalez-Gutierrez L. V., Baldenegro-Perez L. A. (2016) Biosorbents prepared from orange peels using instant controlled pressure drop for Cu(II) and phenol removal. *Industrial Crops and Products*, 84, 344–349.
- Santos, A. F. F. D. (2018). Recuperação de fósforo de efluentes líquidos por processos de adsorção (Tese de mestrado, Universidade de Coimbra).
- Santos, A. V., Viana, M. M., Medeiros, F. H., & Mohallem, N. D. S. (2016). O incrível mundo dos materiais porosos: características, propriedades e aplicações. *Química nova na escola*, 38(1), 4-11. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0104-8899.20160002>
- SANTOS, S. E. M. (2023). Avaliação da capacidade de adsorção da casca do ovo para remoção do corante têxtil Amarelo Remazol 3RS.
- Saparuddin, D. I., Mohd Zaid, M. H., Aziz, S. H. A., & Matori, K. A. (2020). Reuse of eggshell waste and recycled glass in the fabrication porous glass–ceramics. *Applied Sciences*, 10(16), 5404. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10165404>.
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261,52–60.
- Sharma, P., Ganguly, M., & Doi, A. (2025). Application of the synergism between eggshells and copper in nanotechnology. *Nanoscale Advances*, 7, 3914-3940. DOI: [10.1039/D5NA00400D](https://doi.org/10.1039/D5NA00400D)
- SILVA, L. D. R. (2015). Uso do pó do caroço de açaí como biossorvente dos metais Zn (II) e Ni (II).
- SILVA, M. V. R. D. (2012). Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS).
- Singha, B., Naiya, T. K., Bhattacharya, A. kumar, & Das, S. K. (2011). Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents – FTIR studies. *Journal of Environmental Protection*, 02(06), 729. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.26084>.

- Sirajudeen, J., & Naveen, J. (2015). Effect of pH and Adsorbent dosage on the removal of Hexavalent chromium from its aqueous solution by activated carbon of pachygone ovata. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1987-1990.
- Soares, M. A. S. (2020). Utilização da casca de ovo na adsorção de cobre presente em soluções aquosas.
- Soonmin, H., & Kabbashi, N. A. (2021). Review on activated carbon: Synthesis, properties and applications. *Int. J. Eng. Trends Technol*, 69(9), 124-139.
- Souza, R. S., Carvalho, S. M. L., Garcia Júnior, M. R. L., & Sena, R. S. F. (2009). Chromium (VI) adsorption by GAC from diluted solutions in batch system and controlled ph. *Acta Amazonica*, 39, 661-668. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000300022>
- Taborda, I. P. (2009). Tratamento de águas contaminadas com crômio por adsorção em biossorventes catiónicos (cascas de crustáceos).
- Viana, A. M. S. (2018). CASCA DE OVO COMO BIOSSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS RESÍDUARIAS (pp. 12–24). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutáí.
- VIEIRA, A. C. (2012). Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas (Tese de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná).
- Vieira, L. A. F., Pinho, M. D., Pinheiro, I. P., & da Silva, S. N. (2017). Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(8), 1159-1166.
- Vinaud, L. U. P. (2018). Remoção de íons cálcio e magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática, empregando cascas de banana, batata e fibra da casca de coco como materiais biossorventes (tese de mestrado).
- Waheed, M., Yousaf, M., Shehzad, A., Inam-Ur-Raheem, M., Khan, M. K. I., Khan, M. R., Ahmad, N., Abdullah & Aadil, R. M. (2020). Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: a comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 106, 78-90.

# Anexos

**Anexo I – Procedimentos experimentais para a determinação de ferro (Fe), sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) nos adsorventes, tal como a curva de calibração obtida para a determinação do ferro com a respetiva equação de linearização.**

Para a determinação da concentração total de ferro total presentes na CO e no CAC, foi utilizada a metodologia de digestão ácida com água régia. Neste procedimento, pesaram-se 3,5 g de CAC seca, aos quais se adicionaram 21 mL de HCl a 37% e 7 mL de HNO<sub>3</sub>. Em contraste, para a CO, devido a elevada presença de sais, pesou-se apenas 1g do material, ao qual juntou-se 6 mL de HCl e 2,1 mL de HNO<sub>3</sub>. As misturas foram submetidas a digestão em um digestor a 150 °C durante 120 minutos. Após o arrefecimento, as soluções foram filtradas com papel Whatmann nº42 e o volume final ajustado para 100 mL com água ultrapura. As soluções resultantes foram posteriormente analisadas por espectrometria de absorção atómica para determinação da absorvância. A partir desta absorvância, a quantificação do teor total de ferro foi determinada com base na equação de regressão linear da curva de calibração (fig.1). Esta curva foi traçada preparando várias soluções de concentração conhecida, chamados padrões. Para o ferro total a concentração dos padrões utilizados para traçar a curva de calibração foi o seguinte: 0, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L.



**Figura 1.** Curva de calibração para a determinação de ferro nos adsorventes.

A seguir a determinação de Fe procedeu-se com a determinação dos restantes elementos. A concentração de Na, Ca, Mg e K nos adsorventes foi determinada através de extração com solução de ácido clorídrico diluído, conforme metodologia adaptada da norma europeia EN 15290:2011. Para tal, pesaram-se 2 g da amostra, para um cadinho de porcelana, que foi em seguida seca a 105°C e depois calcinada a 550 °C na mufla por 16h. Após arrefecer, adicionaram-se 25 mL de solução HCl 1+1 (preparada a partir de partes iguais de ácido clorídrico a 37% e água destilada) a amostra para de seguida ser levada a banho-maria. Esse processo foi repetido mais duas vezes sempre que o líquido se evaporasse, após última adição esperou-se apenas que as amostras levantassem fervura para posteriormente serem retiradas do banho-maria. No final o volume foi filtrado com papel Whatmann nº42 e completado até 250 mL com água ultrapura em um balão volumétrico. As amostras extraídas foram também analisadas por espectrometria de absorção atómica. Para cada elemento metálico, foi construída uma curva de calibração com base em padrões preparados em série. As concentrações dos padrões utilizados foram, para o Ca: 0; 1,4; 2,8; 4,2; 5,6 e 7,0 mg/L; para o Mg: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg/L; para o Na: 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 e 1,5 mg/L; e para o K: 0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 e 4,0 mg/L. Para minimizar interferências nas leituras de Na e K, foi adicionado 1 mL de cloreto de lítio e para o Ca e Mg foi adicionado 1 mL de cloreto de lantânio às soluções padrões correspondentes.

## Anexo II. Resultados preliminares para a determinação do pH ótimo para o processo de adsorção.

**Tabela 1.** Ensaio de pH com 0,2 g de adsorvente e 100mg/L de crómio em intervalo de 24 horas.

pH inicial	pH final	CE inicial ( $\mu\text{S}$ )	CE final ( $\mu\text{S}$ )	[Cr] inicial (mg/L)	[Cr] final (mg/L)	% de remoção de Cr	qt
CO							
2	7,18 $\pm$ 0,28	2670 $\pm$ 116,33	1567,5 $\pm$ 10,25	93,46	112,24 $\pm$ 3,12	0	0
4	7,79 $\pm$ 0,05	368 $\pm$ 1,63	527,75 $\pm$ 11,32	97,64	103,89 $\pm$ 3,91	0	0
6	8,26 $\pm$ 0,04	481 $\pm$ 2,83	503,75 $\pm$ 11,15	97,64	107,12 $\pm$ 6,93	0	0
7	8,62 $\pm$ 0,11	488,25 $\pm$ 9,00	496,5 $\pm$ 7,59	97,64	113,71 $\pm$ 11,26	0	0
8	9,05 $\pm$ 0,09	495,25 $\pm$ 6,90	505,75 $\pm$ 2,06	97,64	111,08 $\pm$ 5,02	0	0
10	9,48 $\pm$ 0,04	521,25 $\pm$ 14,97	523,75 $\pm$ 3,95	103,23	98,75 $\pm$ 2,65	4,34	2,24
12	11,59 $\pm$ 0,01	3192,5 $\pm$ 23,63	2820 $\pm$ 86,79	103,23	135,23 $\pm$ 11,07	0	0
CAC							
2	2,33 $\pm$ 0,03	3482,5 $\pm$ 153,27	2532,5 $\pm$ 102,43	93,46	26,30 $\pm$ 0,56	71,87	33,58
4	7,23 $\pm$ 0,02	292,75 $\pm$ 2,06	295 $\pm$ 10,17	97,64	64,16 $\pm$ 1,33	34,29	16,74
6	7,66 $\pm$ 0,07	371,75 $\pm$ 2,22	370 $\pm$ 12,30	97,64	79,91 $\pm$ 2,46	18,16	8,86
7	8,35 $\pm$ 0,03	457 $\pm$ 1,15	458,25 $\pm$ 9,00	97,64	102,17 $\pm$ 1,83	0	0
8	8,84 $\pm$ 0,31	478,5 $\pm$ 3,79	482,5 $\pm$ 5,80	97,64	100,22 $\pm$ 0,66	0	0
10	8,76 $\pm$ 0,12	497 $\pm$ 4,16	494 $\pm$ 50,13	103,23	113,02 $\pm$ 28,30	0	0
12	11,62 $\pm$ 0,01	497 $\pm$ 4,16	2845 $\pm$ 30	103,23	125,01 $\pm$ 11,02	0	0

**Tabela 2.** Ensaio de pH com 0,5 g de adsorvente e 100mg/L de crómio em intervalo de 24 horas.

pH inicial	pH final	CE inicial ( $\mu\text{S}$ )	CE final ( $\mu\text{S}$ )	[Cr] inicial (mg/L)	[Cr] final (mg/L)	% de remoção de Cr	qt
CO							
2	7,06 $\pm$ 0,08	1696,33 $\pm$ 64,17	1566,33 $\pm$ 31,50	100,76	121,01 $\pm$ 7,35	0	0
4	7,83 $\pm$ 0,06	295,75 $\pm$ 3,30	586,75 $\pm$ 14,15	97,65	127,69 $\pm$ 8,96	0	0
6	8,22 $\pm$ 0,04	534,5 $\pm$ 3,32	542,75 $\pm$ 4,99	99,9	115,00 $\pm$ 11,64	0	0
8	9,12 $\pm$ 0,03	489,5 $\pm$ 4,20	519,75 $\pm$ 2,63	98,64	100,97 $\pm$ 4,76	0	0
10	9,95 $\pm$ 0,05	523 $\pm$ 14,65	508,5 $\pm$ 6,35	97,9	100,33 $\pm$ 7,54	0	0
CAC							
2	2,50 $\pm$ 0,21	3107,5 $\pm$ 205,97	1515,5 $\pm$ 51,18	100,76	17,16 $\pm$ 0,75	82,97	16,72
4	7,10 $\pm$ 0,66	208 $\pm$ 16,08	272,25 $\pm$ 3,69	97,65	44,43 $\pm$ 1,36	54,50	10,64
6	7,85 $\pm$ 0,07	342,25 $\pm$ 3,59	348,25 $\pm$ 3,30	99,9	61,10 $\pm$ 3,91	38,84	7,76
8	9,36 $\pm$ 0,04	502,75 $\pm$ 4,11	480,75 $\pm$ 9,88	98,64	78,72 $\pm$ 2,55	20,19	3,79
10	9,69 $\pm$ 0,26	478,5 $\pm$ 3,42	471,75 $\pm$ 16,11	97,9	87,21 $\pm$ 5,68	10,92	2,14

**Tabela 3.** Ensaio de pH com 1 g de adsorvente e 100mg/L de cromo em um intervalo de 24 horas.

<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>CE inicial (µS)</i>	<i>CE final (µS)</i>	<i>[Cr] inicial (mg/L)</i>	<i>[Cr] final (mg/L)</i>	<i>% de remoção de Cr</i>	<i>qt</i>
CO							
2	7,31±0,04	1546,75±24,60	1640,25±27,10	100,76	128,14±9,87	0	0
4	7,87±0,02	363,5±3,79	571±7,87	97,65	149,07±12,60	0	0
6	8,28±0,03	551,75±9,36	556,25±4,35	99,9	112,64±13,68	0	0
8	8,95±0,28	501,67±4,04	533,33±0,58	98,64	102,12±13,61	0	0
10	9,96±0,09	520,5±4,43	503,5±9,61	97,9	126,42±14,08	0	0
CAC							
2	2,98±0,06	2145±83,86	923,75±34,04	100,76	10,59±1,03	89,49	9,02
4	7,70±0,04	248,75±9,95	288±5,60	97,65	44,18±1,15	54,76	5,35
6	8,49±0,05	343,5±1,29	348±7,87	99,9	55,19±1,35	44,76	4,47
8	9,68±0,06	506,75±2,06	483,25±5,74	98,64	77,97±2,13	20,95	2,19
10	9,85±0,06	485,67±2,52	476,33±2,08	97,9	86,11±3,51	18,75	1,84

**Anexo III.** Resultados do teste da ANOVA para a regressão linear.

<b>Relações</b>	<b>Intervalo</b>	<b>Adsorventes</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>P-value</b>
<b>CE inicial e CE final</b>	3h	CO	0,1259	0,5580
	24h		0,295	0,3441
<b>pH inicial e CE final</b>	3h	CO	0,0006	0,9697
		CAC	0,8877	0,2175
	24h	CO	0,0092	0,8780
		CAC	0,8848	0,2204
<b>pH inicial e [Cr] final</b>	3h	CO	0,4897	0,1883
	24h		0,3938	0,1220
<b>pH inicial e % de remoção</b>	3h	CO	0,3362	0,3055
	24h		0,1318	0,5481
<b>pH inicial e qt</b>	3h	CO	0,1336	0,3168
	24h		0,1314	0,5487
<b>[Cr] inicial e % de remoção</b>	3h	CO	0,4523	0,0978
		CAC	0,4062	0,1237
	5h	CO	0,7587	0,0107
		CAC	0,234	0,2714
<b>Massa inicial e pH final</b>	3h	CO	0,6504	0,0284
		CAC	0,1638	0,3678
	5h	CO	0,6188	0,0359
		CAC	0,051	0,6263
<b>Massa inicial e % de remoção</b>	3h	CO	0,0527	0,6204
	5h		-	-
<b>Massa inicial e qt</b>	3h	CO	0,0527	0,6204
	5h		-	-
<b>Tempo de contacto e CE final</b>	-	CO	0,4628	0,0634
	-	CAC	0,5098	0,0466
<b>Tempo de contacto e [Cr] final</b>	-	CO	0,1533	0,3375
<b>Tempo de contacto e % de remoção</b>	-	CO	-	-
<b>Tempo de contacto e qt</b>	-	CO	-	-