



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Avaliação do Potencial de Sementes de Moringa para a Remoção de Cobre e Zinco

José Albertino Gomes Varela

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil
(ciclo de estudos integrados)

Orientador: Prof. Doutor António João Carvalho de Albuquerque

Covilhã, junho de 2017

Dedicatória

Aos meus pais e à minha família por todo o apoio e força que me deram para concluir esta difícil e longa etapa acadêmica.

À minha namorada Yara Andrade por todo suporte e força que me deu durante todos esses anos.

Agradecimentos

A todos aqueles que me apoiaram e acompanharam, nos melhores e piores momentos, deste longo e difícil percurso, citando alguns nomes em seguida, os meus sentimentos de enorme gratidão e agradecimento.

A Deus, aos meus pais e à minha família, que sempre me apoiaram, encorajaram e principalmente deram forças para eu continuar a lutar para atingir os meus sonhos.

À minha namorada Yara Andrade, que sempre esteve do meu lado durante todos estes anos e que sempre me apoiou e incentivou quando mais precisei e pela compreensão e paciência que sempre teve para comigo e pelo companheirismo.

Ao orientador Professor Doutor António Albuquerque, pela orientação constante desde o início até à conclusão desta dissertação, pela disponibilidade mesmo quando o seu tempo era escasso, e principalmente pela simpatia e boa disposição.

À minha senhoria Maria José, que tem sido a minha segunda mãe, por todo o apoio, carinho e compreensão que me demonstrou durante todos estes anos.

Aos meus dois irmãos de batalha Nay Even e Débora Lima, que sempre me ajudaram durante esta longa maratona e sempre me incentivaram nos piores momentos. Ao Nay Even também gostaria de agradecer pela brilhante ideia ao sugerir-me este tema para minha dissertação.

À Margarida Ribeiro por todo o apoio e conselhos que me deu e por ser uma grande amiga.

À minha maninha Kleidy Ramos, às minhas amigas Marlene Cunha, Venira, às minhas “filhas(os) em termos académicos” (Jane, Sofia, Jesele, Ivania, Willy, Lumira, Athina, Liana), por todo o carinho, apoio, respeito e admiração.

A todos os meus companheiros de casa, principalmente Leonel Lopes “Lovick”, que tem sido e é um irmão para mim, pelo apoio, carinho, compreensão e acima de tudo respeito.

Ao Leidinir Tavares e Carlos Gonçalves, pela força, incentivo, que me dão e por serem grandes amigos.

Aos meus “Mitxas” e principalmente ao Tiago Rodrigues por todo o apoio, força e incentivo e encorajamento durante todos esses anos.

A todos os meus amigos e colegas do curso pelo apoio que me deram, e que durante todos esses anos tive o privilégio de partilhar com eles momentos maravilhosos.

A todos os meus amigos e colegas da Politécnica de Gdansk - Polónia, por todo o apoio, carinho e acolhimento durante o meu período de Erasmus.

A todos os professores, pelo apoio que me deram e por partilharem comigo os seus conhecimentos.

À Covilhã e à CABOUBI, por me acolherem e me fazer sentir como que se estivesse em casa durante todos esses anos.

Resumo

A *Moringa oleífera* Lam. (de nome comum moringa) é uma planta que se encontra na ilha de Santiago, em Cabo Verde, cujas folhas e sementes tem tido aplicação na indústria alimentar, para produção de biodiesel e também para a remoção de cor e turvação no tratamento de água para fins potáveis.

Vários tipos de efluentes líquidos (efluentes urbanos e industriais, escorrências agrícolas e rodoviárias e lixiviados de aterros sanitários) contêm metais pesados, que, se descarregados no ambiente, podem causar impactos ambientais e problemas de saúde pública. Esta dissertação pretendeu avaliar o potencial das sementes da moringa para a remoção de cobre e zinco, dois metais pesados que são veiculados em elevadas concentrações naqueles efluentes.

Os resultados da caracterização da moringa indicam que pode ter propriedades reativas que podem levar à remoção de metais por sorção. Foram realizados ensaios num Jar Test, para um tempo máximo de contacto de 24h, com 5g, 10g e 20g de moringa e concentrações de metais de 10 mg/l, 20 mg/l e 30 mg/l. Os resultados mostraram que as sementes de moringa podem remover cobre (entre 62,3% e 67,8%) e zinco (entre 51% e 54,3%) em cerca de 2 horas de contato, tendo sido mais eficiente na remoção de cobre.

A remoção quer de cobre, quer de zinco terá sido essencialmente devido a mecanismos de adsorção eletrostática, complexação e precipitação na forma de hidróxidos e permuta iónica, porque os valores de pH (entre 5,2 e 6,6), ligeiramente mais baixos que os observados nos ensaios com zinco (entre 5,4 e 6,5), favorecem aqueles mecanismos. As taxas de sorção máximas foram obtidas para uma quantidade de moringa de 5g, tendo-se cifrado em 0,274 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,522 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,763 mg/g ($C_i = 30$ mg/l), para o cobre, e 0,214 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0,437 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) e 0,607 mg/g ($C_i = 30$ mg/l), para o zinco.

O modelo de pseudo-primeira ordem explica adequadamente a cinética de sorção para os dois metais. Quando o estado de equilíbrio de sorção foi atingido, a remoção de ambos os metais foi melhor explicada pelo modelo de isotérmicas de Freundlich.

Os resultados mostram que a moringa pode ser utilizada para a remoção de ambos os metais, podendo constituir uma alternativa aos adsorventes utilizados atualmente na eliminação daqueles metais de efluentes líquidos.

Palavras-chave

Moringa; metais pesados; sorção; cobre; zinco

Abstract

Moringa oleifera Lam. (as a common name Moringa) is a plant that is found on the island of Santiago in Cape Verde, whose leaves and seeds have been applied in the food industry, for the production of biodiesel and also for the removal of color and turbidity in the treatment of drinking water.

Various types of liquid effluents (urban and industrial effluents, agricultural and road runoff and leachate from landfills) contain heavy metals which, if discharged into the environment, can cause environmental impacts and public health problems. This dissertation aimed to evaluate the potential of the moringa seeds for the removal of copper and zinc, two heavy metals that are present in high concentrations in those effluents.

The moringa characterization results indicate that it may have reactive properties that may lead to the removal of metals by sorption. Tests were performed on a Jar Test, for a maximum contact time of 24h, with 5g, 10g and 20g of moringa and metal concentrations of 10 mg/l, 20 mg/l and 30 mg/l. The results showed that the moringa seeds can remove copper (between 62.3% and 67.8%) and zinc (between 51% and 54.3%) in about 2 hours of contact, being more efficient in removing copper.

The removal of either copper or zinc would have been essentially due to mechanisms of electrostatic adsorption, complexation and precipitation in the form of hydroxides and ion exchange, because the pH values (between 5.2 and 6.6), slightly lower than those observed in the zinc tests (between 5.4 and 6.5), favor those mechanisms. The maximum sorption rates were obtained for a moringa amount of 5g and were 0.274 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0.522 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) and 0.763 mg/g ($C_i = 30$ mg/l) for copper, and 0.214 mg/g ($C_i = 10$ mg/l), 0.437 mg/g ($C_i = 20$ mg/l) and 0.607 mg/g ($C_i = 30$ mg/l) for zinc.

The pseudo-first order model adequately explains the sorption kinetics for the two metals. When the sorption equilibrium state was reached, the removal of both metals was best explained by the Freundlich isothermal model.

The results show that the moringa can be used for the removal of both metals, and may be an alternative product for replacing the adsorbents currently used in the treatment of these liquid effluent metals.

Keywords

Moringa; heavy metals; sorption; copper; zinc.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e justificação	1
1.2	Objetivos	1
1.3	Estrutura da dissertação	2
2	Características da Moringa	3
2.1	Introdução	3
2.2	Caraterização de sementes da moringa	7
2.2.1	Composição química por espectroscopia de energia dispersiva	7
2.2.2	Microscopia eletrónica de varrimento	8
2.2.3	Composição mineralógica através da difração de raio X	8
2.2.4	Capacidade de troca catiónica (CTC)	8
2.2.5	Análise granulométrica	8
2.2.6	Densidade das partículas	9
2.2.7	Superfície específica das partículas	9
3	Processos de tratamento de água	11
3.1	Introdução	11
3.2	Coagulação	13
3.3	Floculação	16
3.4	Decantação	18
3.5	Sorção	20
3.5.1	Introdução	20
3.5.2	Adsorção	20
3.5.3	Permuta iónica	23
3.5.4	Complexação e precipitação	24
3.5.4.1	Complexação	24
3.5.4.2	Precipitação	24
3.5.5	Determinação de mecanismos responsáveis pela sorção	25
3.5.5.1	Cinética de sorção	25
3.5.5.2	Isotérmicas de sorção	26
4	Métodos e Materiais	29
4.1	Plano experimental	29
4.2	Caraterização da semente da moringa	29
4.3	Ensaio de sorção	30
4.3.1	Ensaio de sorção para avaliar a remoção do cobre (Fase experimental I)	30
4.3.2	Ensaio de sorção para avaliar a remoção do zinco (Fase experimental II)	32
4.4	Equipamentos e métodos analíticos	32

5	Resultados e Discussão	33
5.1	Caraterização da moringa	33
5.2	Remoção do cobre	36
5.2.1	Cinética de remoção do cobre (série I.1)	41
5.2.2	Isotérmicas para a remoção de cobre (série I.2)	42
5.3	Remoção de zinco	47
5.3.1	Cinética de remoção do zinco (série II.1)	52
5.3.2	Isotérmicas para a remoção de zinco (série II.2)	53
5.4	Análise comparativa da remoção de metais	57
6	Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro	59
6.1	Conclusões	59
6.2	Perspetivas de trabalho futuro	59
	Referências Bibliográficas	61
	Anexos	67
	Anexo I - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção	68
	Anexo II - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção	72

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Camadas iônicas de uma partícula em suspensão [36]	14
Figura 3.2 - Termos básicos da adsorção (adaptada de [50]).	22
Figura 4.1 - Amostra de semente da moringa: a) em bruto; b) após descasque; c) após trituração	30
Figura 5.1 - Análise mineralógica da constituição da moringa.	34
Figura 5.2 - Micrografia de grãos de moringa a 200x de ampliação	34
Figura 5.3 - Micrografia de grãos de moringa a 2000x de ampliação.	35
Figura 5.4 - Curva granulométrica da semente de moringa.	35
Figura 5.5 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e 5g de moringa	38
Figura 5.6 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e sem moringa	38
Figura 5.7 - Variação da condutividade nos ensaios com e sem (5g de moringa) com cobre	39
Figura 5.8 - Variação da concentração do cobre nos ensaios com cobre e 5g de moringa	39
Figura 5.9 - Variação da ER do cobre nos ensaios com cobre e 5g de moringa	40
Figura 5.10 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção do cobre com adição de 5g de moringa)	42
Figura 5.11 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 5 g de moringa)	45
Figura 5.12 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 10 g de moringa)	45
Figura 5.13 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 20 g de moringa)	46
Figura 5.14 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e 5g de moringa	49
Figura 5.15 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com zinco e sem moringa	49
Figura 5.16 - Variação da condutividade nos ensaios com zinco com e sem 5g de moringa	50
Figura 5.17 - Variação da concentração do zinco com 5g de moringa	50
Figura 5.18 - Variação da eficiência de remoção do zinco nos ensaios com zinco e 5g de moringa	51
Figura 5.19 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de zinco com adição de 5g de moringa)	53
Figura 5.20 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 5 g de moringa)	55
Figura 5.21 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 10 g de moringa)	56

Figura 5.22 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 20 g de moringa)

56

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Plantas que apresentam propriedades coagulantes - Fonte: [11].	3
Tabela 2.2 - Espécies mais comuns de <i>Moringa</i> e sua distribuição pelo mundo - Fonte [11].	4
Tabela 3.1 -Evolução cronológica de eventos relacionados a tecnologias de tratamento de água para abastecimento	12
Tabela 3.2 - Vantagens e desvantagens de tecnologias de tratamento de água	13
Tabela 3.3 - Parâmetros típicos do processo de coagulação [36].	15
Tabela 3.4 - Classificação dos decantadores de acordo com vários critérios [43]	19
Tabela 5.1- Análise em percentagem de óxidos da <i>moringa</i>	33
Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção do cobre (com 5g <i>moringa</i>)	36
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de cobre sem <i>moringa</i>	37
Tabela 5.4 - Resultados para a cinética de remoção do cobre (ensaios com adição de 5g de <i>moringa</i>)	41
Tabela 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre (com adição de 5g, 10g e 20g de <i>moringa</i>)	43
Tabela 5.6 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre (ensaios com adição de 5 g, 10 g e 20 g de <i>moringa</i>)	46
Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção do zinco com 5g de <i>moringa</i>	47
Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zinco sem <i>moringa</i>	48
Tabela 5.9 - Resultados para a cinética de remoção do zinco (ensaios com adição de 5g de <i>moringa</i>)	52
Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com zinco (com adição de 5g, 10g e 20g de <i>moringa</i>)	54
Tabela 5.11 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o zinco (ensaios com adição de 5 g, 10 g e 20 g de <i>Moringa</i>)	57
Tabela 5.12 - Resultados obtidos com o zinco	57
Tabela 5.13 - Resultados obtidos com o cobre	58

Lista de Acrónimos

COD	Carbona orgânico dissolvido
ETA	Estação de tratamento de água
EED	Espectroscopia de energia dispersiva
MEV	Microscopia eletrónica de varredura
DRX	Difração de Raio X
CTC	Capacidade de troca catiónica
NP	Norma portuguesa
SPO	Subprodutos de desinfecção e oxidação
MON	Matéria orgânica natural
DP	Decantador primário
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
SST	Sólidos Suspensos Totais
ER	Eficiência de remoção
UBI	UBI Universidade da Beira Interior
CQO	Carência Química de Oxigénio
OD	Oxigénio Dissolvido
CAP	Carvão ativado pulverizado
CAG	Carvão ativado granulado
NI	Número de iodo
IAM	Índice de azul-de-metileno
EUA	Estados Unidos da América
EMD	Erro Médio Quadrático

1 Introdução

1.1 Enquadramento e justificação

Os metais pesados são um grupo de compostos classificados como tóxicos e perigosos para o ambiente e para a saúde pública, aparecendo no ambiente devido a mecanismos naturais, como a erosão e transporte pelo vento ou água, ou associado a fontes antropogénicas, normalmente devido à descarga de efluentes urbanos, efluentes industriais, escorrências agrícolas ou de rodovias e lixiviados de aterros sanitários. Os depósitos de resíduos tóxicos e perigosos são outro foco de metais pesados para o ambiente.

Os metais pesados oriundos daquelas fontes e que suscitam maior preocupação para o ambiente e saúde pública são o alumínio (Al), arsénio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), crómio (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn). A remoção destes metais envolve, normalmente, processos de coagulação-floculação, precipitação química, eletrocoagulação, permuta iónica e sorção. Na maioria dos casos, os processos envolvem a utilização de reagentes, com consequente produção de lamas químicas, ou de eletricidade, que encarece o processo. O processo de sorção clássico envolve, normalmente, a utilização de carvão ativado ou zeólitos naturais e artificiais, que são normalmente de custo elevado. A utilização de materiais naturais e de resíduos tem sido objeto de investigação nos últimos tempos

Na última década, no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI), vários estudos têm sido desenvolvidos para encontrar materiais alternativos para a remoção de metais pesados de águas e efluentes líquidos, tais como solos residuais [1]; [2], agregados geopoliméricos [3]; [4]), lamas de ETA [5]; [6], resíduos de porcelanato [7] e resíduos de queima de biomassa vegetal [8].

A *Moringa oleífera* Lam. (de nome comum moringa) é uma planta que se encontra na ilha de Santiago, em cabo Verde, cujas folhas e sementes tem tido aplicação na indústria alimentar, para produção de biodiesel e também para a remoção de cor e turvação no tratamento de água para fins potáveis [7]; [9], parece ter potencial para a remoção de metais pesados. Não foram encontrados estudos onde a moringa tenha sido utilizada para a remoção de metais pesados, pelo que se considerou de significativa importância testar o seu potencial para a remoção de cobre (Cu) e zinco (Zn), dois dos metais que mais são descarregados no ambiente por fontes antropogénicas.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho centrou-se no estudo da remoção de cobre e zinco por sorção, utilizando sementes moídas de moringa, recolhidas na ilha de Santiago (Cabo Verde). Os objetivos específicos do estudo abrangeram os seguintes aspetos:

1) Caracterização física, química e mineralógica da moringa;

2) Avaliação da capacidade da moringa para a sorção de cobre e zinco, utilizando ensaios em bancada, nomeadamente para determinação da cinética de sorção e das isotérmicas de sorção.

1.3 Estrutura da dissertação

A Dissertação de Mestrado encontra-se estruturada em seis capítulos e dois anexos. No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento e justificação do tema, os objetivos e a estrutura da Dissertação. Os capítulos 2 e 3 englobam uma revisão bibliográfica sobre a moringa, suas características e aplicações, e sobre metais pesados, suas características, perigosidade e formas de remoção de efluentes líquidos, respetivamente. O capítulo 4 apresenta o plano experimental e os materiais e métodos utilizados, o capítulo 5 os resultados, sua análise e discussão e o capítulo 6 as principais conclusões e recomendações para trabalho futuro.

2 Características da Moringa

2.1 Introdução

A utilização de compostos químicos no tratamento de águas residuais ou na produção de águas potáveis pode ser prejudicial para o ambiente e conseqüentemente para a saúde humana e outros seres vivos.

Os processos de coagulação e floculação utilizando compostos como o sulfato de alumínio produzem lamas ricas em metais que contaminam física, química ou biologicamente o ambiente. A associação de cloro com a matéria orgânica resulta na formação de subprodutos potencialmente cancerígenos. A alteração do aspeto estético ou económico das águas causadas pela libertação de contaminantes pela lixiviação dos materiais construtivos da rede de distribuição das águas; o uso de compostos de alumínio no tratamento de água pode provocar doenças de Alzheimer [10] entre outros. Estes são alguns dos motivos que têm levado ao desenvolvimento de estudos sobre a utilização de compostos alternativos, como produtos naturais, com a mesma capacidade de tratamento, biodegradáveis e menos ofensivos para o meio ambiente e à saúde humana.

Existem várias espécies de plantas utilizadas como coagulantes naturais.

A Tabela 2.1 mostra algumas famílias e números de espécies por família de plantas cuja semente tem propriedades coagulantes [11].

Tabela 2.1 - Plantas que apresentam propriedades coagulantes - Fonte: [11].

Família	Número de espécies usadas para clarificar água bruta
<i>Papilionideae</i>	13
<i>Cactaceae</i>	11
<i>Capparidaceae</i>	8
<i>Moringaceae</i>	7
<i>Tiliaceae</i>	7
<i>Anacardiaceae</i>	5
<i>Malvaceae</i>	5
<i>Annonaceae</i>	3
<i>Acanthaceae</i>	3
<i>Araceae</i>	2

A *Moringa oleífera* Lam. pertence à família Moringaceae, composta de apenas um gênero (*Moringa*) e catorze espécies conhecidas, nativa do norte da Índia, ela cresce em vários países trópicos, seu fruto é uma espécie de vagem com três faces (diferentes de uma vagem normal, que tem duas faces), e grande número de sementes [12]. É uma planta de rápido crescimento, mesmo em solos com pouca humidade [13]. No âmbito deste trabalho, utiliza-se apenas o termo *moringa* em alusão ao gênero *Moringa oleífera* Lam.

A Tabela 2.2 ilustra as espécies mais comuns de *Moringa* e sua distribuição pelo mundo.

Tabela 2.2 - Espécies mais comuns de *Moringa* e sua distribuição pelo mundo - Fonte [11].

ORDEM: CAPPRIDALES	
FAMÍLIA: MORINGACEAE	
ESPÉCIES	Distribuição pelo mundo
<i>MORINGA OLEIFERA</i>	Pantropical
<i>MORINGA CONCANENSIS</i>	Índia
<i>MORINGA PEREGRINA</i>	Egipto, sudão, península arábica
<i>MORINGA STENOPETALA</i>	Etiópia, Quênia
<i>MORINGA LONGITUBA</i>	Somália
<i>MORINGA DROUHARDII</i>	Madagáscar
<i>MORINGA OVALIFOLIA</i>	Namíbia

Os constituintes da *Moringa* podem ser aplicados em vários ramos tais como:

As suas folhas são ricas em cálcio, ferro e ácido ascórbico [14], caroteno, metionina e cistina (estes dois últimos aminoácidos essenciais) [15], por isso são utilizadas para a alimentação. As raízes da árvore são utilizadas como produtos hortícolas;

As sementes são ricas em proteínas [16] e podem ser utilizadas como substitutos proteicos, aplicação farmacológica como anti-inflamatórios e anti-microbianos, na preparação de cosméticos, lubrificantes em equipamentos de precisão [17], e também na purificação de águas. A aplicabilidade *moringa* para a clarificação da água, tem sido objeto de estudo de vários cientistas: Muyibi e Evison (1995a, b) [18], Ndabigengesere et al. (1995) [19].

A água utilizada para o consumo humano e uso doméstico em alguns países em desenvolvimento, em geral, são águas dos rios, e normalmente apresentam alto nível de

turbidez, sobretudo na estação chuvosa, contendo material sólido em suspensão, bactérias e outros microrganismos.

Todos os anos, milhões de crianças morrem nesses países, vítimas de infecções provocadas por água contaminada; por isso, é preciso que se remova a maior quantidade possível desses materiais antes do seu uso para o consumo, e normalmente, esta remoção é obtida através da aplicação de coagulantes químicos, dentro de uma sequência de tratamento controlado. O coagulante químico, mais utilizado é o sulfato de alumínio, às vezes não estão disponíveis a um preço acessível para as populações dos países em desenvolvimento, mas uma opção é o uso de coagulantes naturais, normalmente de origem vegetal, para promover a coagulação das partículas.

A moringa, ou “Lírio Branco” [16], como é conhecida tradicionalmente, em pequenas comunidades rurais, é utilizada para remover a turbidez das águas utilizada para o consumo nos processos de coagulação-floculação. A técnica utilizada consiste em colocar 2 a 3 sementes de Moringa por cada litro de água bruta presente no recipiente, dependendo do nível da turbidez desta. Após 2 horas de permanência é retirado o sobrenadante, e a água é utilizada para o consumo [11].

A atuação da moringa como coagulante deve-se ao fato de as proteínas catiónicas, presentes na composição da sua semente, serem solúveis em água e em contacto com as partículas de carga negativa atuarem, principalmente, pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas.

Amagloh e Benang (2009) [20], afirmam que a semente de moringa contém proteínas com baixo peso molecular e quando seu pó é dissolvido em água adquirem cargas positivas que atraem partículas negativamente carregadas tais como, argilas e siltes, formando flocos densos que sedimentam. Os autores afirmam ainda, que o coagulante a base de sementes moringa, por ser natural, apresenta vantagem, quando comparado ao coagulante químico, sulfato de alumínio, especialmente para pequenas comunidades, uma vez que pode ser preparado no próprio local.

Desde os anos 80 que são publicados estudos da aplicação da Moringa, em processos de tratamentos de águas para o consumo humano, efluentes industriais e águas residuais, e é feita a análise do seu potencial em macro escala (Ver, por exemplo: [21], [22], [23], [24], [17],[25], [26]).

Alguns estudos demonstram, que a percentagem de remoção da turbidez no processo de tratamento por coagulação-floculação utilizando tanto a semente como extrato aquoso da moringa é de 80 a 99% [16]. Na utilização da semente como coagulante, os ensaios podem ser

feitos utilizando ou não a casca, sendo que sementes sem casca apresentam uma maior eficiência [19].

A eficiência de remoção da turvação nas etapas de coagulação-floculação utilizando a depende do nível da turbidez inicial da água bruta, sendo que para valores muito elevados de turvação o potencial do coagulante seja superior [27], [14].

As recentes descobertas da aplicação de sementes trituradas de moringa para o tratamento de água a um custo de apenas uma fração do tratamento químico convencional, constituem uma alternativa muito importante. Em relação a remoção de bactérias, tem sido relatada em algumas literaturas, reduções na ordem de 90 a 99% [18].

O pH e a condutividade da água, não são muito afetadas quando é usado as sementes de Moringa como coagulante, sendo assim a sua aplicação, nomeadamente em águas residuais, é descrita como promissora pois pode reduzir o custo dos produtos químicos utilizados no acerto de pH [28].

Vários processos de extração foram testados ao longo dos anos, com o objetivo de melhorar as capacidades coagulantes do extrato ativo da moringa. A semente de moringa possui proteínas, de elevado peso molecular, que atuam como polímeros orgânicos naturais. O facto de a solubilidade das proteínas aumentar com a concentração de sal para valores baixos da força iónica do sal [10], são vários os métodos de extração utilizando sais (como NaCl, KCl) de forma a aumentar a solubilidade do composto ativo em soluções aquosas.

Os resultados alcançados utilizando esse processo mostram que o aumento da eficiência de extração proporcionado pela solução salina garante um aumento da capacidade de coagulação em cerca de 7,4 vezes, em relação à extração apenas por água destilada [10]. Além disso, com o uso da solução salina NaCl, verifica-se que não há incremento do carbono orgânico dissolvido (COD), desvantagem apresentada na extração com água destilada [10].

No que toca ao processo coagulação-floculação, estudos como Bhatti em 2007 [28] ou Heredia em 2008 [25], narram a utilização benéfica da semente na remoção de compostos como zinco, cobre, alumínio, cádmio e níquel por processos de coagulação-floculação.

A semente da moringa no tratamento de águas, também pode ser aplicada no processo de adsorção. Neste caso, a sua semente tem apresentado resultados benéficos, como por exemplo, na remoção de compostos orgânicos como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o isopropilbenzeno [24].

Tanto nos processos de coagulação-floculação ou adsorção, usando a semente, a eficácia da remoção dos diferentes compostos varia segundo o composto e o seu teor na amostra. Por exemplo os resultados alcançados no estudo de Akhtar em 2007 [24], a remoção do

isopropilbenzeno foi considerada a mais eficaz, apresentando assim elevado potencial de aplicação em termos industriais no tratamento de águas residuais a baixo custo. Resultados obtidos no processo de remoção de prata e manganês, relatam que a semente é particularmente eficaz em águas que apresentam elevado teor destes metais [11].

Para além de tratamentos utilizando essencialmente moringa, existem também estudos utilizando-a associada a outros compostos químicos. Um exemplo deste tipo de aplicação é o uso do extrato ativo juntamente com floculantes químicos, como NALCO7751, com o objetivo de potenciar o método de clarificação [28].

A utilização da moringa em macro escala, no tratamento de água ainda não reuniu consenso. As principais dúvidas são de ordem económica, pois a sua utilização nem sempre apresenta vantagem em relação a utilização de compostos químicos. No que concerne ao ambiente, também não estão especificados ainda os possíveis impactos que a produção intensiva desta planta pode provocar e quais são as suas implicações no ambiente.

Em termos do tratamento da água para o consumo humano, a grande preocupação está assente no extrato aquoso da moringa, pois sendo rico em matéria orgânica [29], em nutrientes e em vitaminas, pode interferir com os desinfetantes usados na ETA e fazer incrementar a carga orgânica. A existência destes compostos é considerada uma inconveniência visto que pode apadrinhar o crescimento microbiológico [23], [21]. A presença de matéria orgânica em excesso pode ainda ser considerada como uma fonte de cor, sabor e odor à água, tornando-a não apreciada pelos consumidores, e fazendo com que tanto a água tratada com o extrato aquoso como com a semente em bruto não deva ser armazenada por mais de 24 horas [29].

2.2 Caracterização de sementes da moringa

A caracterização de sementes da moringa tem como objetivo a determinação das suas características físicas e químicas, bem como o estudo de algumas propriedades que podem potenciar a sua valorização, e que se descrevem nos pontos 2.2.1 a 2.2.7.

2.2.1 Composição química por espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EED), ou, em inglês energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS ou EDX), possibilita a obtenção da composição química elementar, ou em óxidos, de compostos, tornando-se assim importante na determinação química dos minerais. O estudo da amostra baseia-se nas interações entre a radiação eletromagnética e o composto, ou seja, na análise dos raios X emitidos pelo composto, que tornam assim, viável identificar os elementos presentes, pois cada um tem uma estrutura atómica diferente [1].

2.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varredura (MEV), ou, em inglês scanning electron microscope (SEM), possibilita gerar imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e alta resolução. Ao invés da radiação de luz à qual normalmente estamos habituados, as imagens facultadas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois aquilo que é observado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos eletrões.

Esta tecnologia tem sido largamente utilizada na caracterização de minérios. A sua grande vantagem reside na observação direta de bordas ou contornos de grãos, e em secções polidas, e também na caracterização de porosidade inter e intragranular. Possibilita observar um elevado número de imperfeições cristalinos nas bordas dos grãos. É nestas zonas que estão presentes grandes números de poros e estruturas resultantes da atuação de diferentes processos no agregado policristalino.

Possibilita determinar as feições, atribuindo-as a cada método específico, ou seja, caracterizar as microestruturas e identificar os seus mecanismos de formação é um passo fundamental para se conhecer um determinado minério, assim como antecipar seu comportamento nas diferentes fases do seu processamento industrial.

2.2.3 Composição mineralógica através da difração de raio X

A difração de raio X (DRX), ou, em inglês X-ray diffraction (XRD), utilizado em análise de cristais, possibilita definir a distância dos átomos no cristal, e conseqüentemente, a sua estrutura cristalina. Esta metodologia é executada através de raios X de comprimento de onda bem determinados (gerados por um tubo de raio X e selecionados por difração), onde este feixe definido, difrata num cristal desconhecido. São então avaliados os ângulos de difração dos raios emergentes.

2.2.4 Capacidade de troca catiónica (CTC)

A capacidade de troca catiónica é um parâmetro importante para estimar a capacidade de troca de iões entre um material e uma fase líquida. Resulta essencialmente do desequilíbrio das cargas elétricas causadas especialmente pelas substituições atômicas isomórficas. Este método é definido pela quantidade de iões que um mineral argiloso pode adsorver ou trocar, sendo este, designado por um processo estequiométrico, ou seja, por cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral, outro é libertado dum equivalente catião anteriormente fixado [1].

2.2.5 Análise granulométrica

A determinação da curva granulométrica de amostras com material muito fino é através do medidor de partículas laser, que utiliza um sistema de lentes óticas de Fourier invertidas, incorporadas num sistema binocular de lentes, para analisar o tamanho das partículas.

2.2.6 Densidade das partículas

A densidade das partículas sólidas é definida como a relação entre o peso volúmico da água e o peso volúmico das partículas sólidas. Existem várias técnicas de determinação desta propriedade, sendo o mais utilizado o método do picnómetro. Este método consiste, segundo a norma NP-83 (1965) [30], no registo do peso do picnómetro vazio, do peso do picnómetro com água destilada, do peso do picnómetro com a amostra em estudo com água destilada e do peso seco da amostra.

Também pode ser utilizado um picnómetro de gás, como o de hélio, onde a densidade é determinada a partir da diferença de pressão do gás num volume de amostra.

2.2.7 Superfície específica das partículas

A superfície específica das partículas é definida como a razão entre a área superficial (externa e interna caso esta exista) e a massa da partícula, sendo expressa em m^2/g , sendo inversamente proporcional ao seu tamanho, ou seja, quanto menor for o tamanho da partícula maior será sua superfície específica [31]. Esta propriedade pode ser determinada por um processo em que é utilizado um líquido ou gás, por exemplo o método de Blaine, do azul-de-metileno ou o método da adsorção de azoto, ou através de um medidor a laser, sendo, neste caso, necessário conhecer a densidade do material.

3 Processos de tratamento de água

3.1 Introdução

Desde a antiguidade o homem procurou mesmo que de forma intuitiva melhorar a qualidade da água a padrões que evoluíram de aspetos visuais ou organoléticos até a época atual com o controle e definição de limites em níveis de constituintes e propriedades.

O conjunto de processos e operações utilizados para melhorar as características físico-químicas e biológicas das águas constitui a ETA (Estação de Tratamento das Águas). Esses processos visam remover ou diminuir as concentrações de substâncias indesejáveis na água bruta até padrões estabelecidos para água para o consumo humano (água potável).

Nos últimos trinta anos podem ser listados algumas tendências de desenvolvimento de tecnologias de tratamento: os padrões microbiológicos baseados em bactérias indicadoras evoluíram para vírus e protozoários; a turbidez foi complementada por contagem de partículas; intensificação de estudos e pesquisas sobre compostos químicos e sintéticos e subprodutos de desinfecção e oxidação (SPO); preocupação com lixiviação de contaminantes das tubulações e unidades para a água potável; instalação de unidades de filtração em membranas de baixa e alta pressão; uso do ozônio como oxidante e desinfetante primário, oxidação avançada e fotólise por radiação UV [32].

A Tabela 3.1 ilustra os principais registros em termos da evolução tecnológica dos processos e sistemas de tratamento que ocorreu do século XV a.C. até a década de 1970.

Tabela 3.1 -Evolução cronológica de eventos relacionados a tecnologias de tratamento de água para abastecimento

Tempo	Evento	Autor	País
Século XV aC	Sedimentação em jarros	-	Egito
Século V aC	Filtração por peneiramento em tecidos	Hipócrates	Grécia
Ano 1680	Invenção do microscópio, descoberta de microrganismos	van Leeuwenhoek	Holanda
Ano 1685	Projeto de filtro multi estágios em areia	Porzio	Itália
Ano 1745	Patente de filtro de esponjas	Amy	França
Década 1750	Experimentos com abrandamento	Home	Escócia
Década 1780	Construção de precursor dos filtros lentos	Lancashire	Inglaterra
Ano 1791	Concessão de 1ª patente para filtros	Peacock	Inglaterra
Ano 1804	Construção da 1ª planta de filtração em sistema de abastecimento público	Gibb	Escócia
Ano 1827	Circulação de panfleto contra consumo de água contaminada, Londres	-	Inglaterra
Ano 1830	Funcionamento do 1º filtro lento de areia, Londres	Simpson	Inglaterra
Década 1830	Remoção de odor com oxidante pulverizado	-	Inglaterra
Ano 1869	Publicação de livro: filtros em sistemas de abastecimento	Kirkwood	EUA
Ano 1872	Construção de filtro lento de areia, Poughkeepsie	-	EUA
Ano 1882	Descoberta do bacilo <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Koch	Alemanha
Ano 1883	Estudo sobre poluição da água	NBH	EUA
Ano 1895	Pesquisa pioneira sobre filtração	Hazen	EUA
Ano 1896	Eliminação de epidemia de febre tifóide pela adição de oxidantes	-	Iugoslávia
Ano 1897	Instalação de planta de abrandamento para abastecimento humano, Winnipeg	-	Canadá
Ano 1902	Instalação de sistema de desinfecção com cloro, Middlekerke	-	Bélgica
1906	Experimentos com ozônio, Nova Iorque	-	EUA
Ano 1908	Comprovação da ação do hipoclorito na purificação da água em ETA, Chicago	-	EUA
Ano 1910	Aprovação judicial do sistema de cloração, Boston	-	EUA
Ano 1924	Uso de CAP para remoção de sabor e odor devido a algas	Baylis	EUA
Ano 1940	Instalação de planta de dessalinização	-	EUA
Ano 1965	Instalação de planta de dessalinização para abastecimento, San Diego	-	EUA
Ano 1974	Aprovação do 'Safe Drinking Water Act'	-	EUA

LEGENDA: NBH – National Board of Health.

FONTE: Adaptada de SYMONS (2006), TRUSSELL (2006)

As tecnologias de tratamento podem ser classificadas em dois grandes grupos: as de ciclo completo ou convencionais, que incluem todas as etapas tradicionais do processo (coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção) e as de filtração direta - filtração ascendente e descendente, que dispensa as etapas de coagulação/floculação.

Kawamura (1985) [33], fez a publicação de um artigo em que avaliou diversas técnicas de tratamento de água onde demonstrou que a dupla filtração apresenta diversas vantagens em relação às tecnologias convencionais e filtração direta, condições mantidas até os dias atuais. A Tabela 3.2 resume as principais vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de água do tipo convencional ou ciclo completo, filtração direta e dupla filtração com e sem decantação.

Tabela 3.2 - Vantagens e desvantagens de tecnologias de tratamento de água

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Convencional ou Ciclo completo (CC)	Aplicável em ampla faixa de qualidade de água bruta; Flexibilidade; Confiabilidade; Facilidade operacional	Elevado custo de implantação; Maior consumo de coagulante; Maior produção de lodo
Filtração direta (FD)	Economia de 20% no custo de implantação; 70% de redução no consumo de coagulante; 70% de redução na produção de lodo	Aplicação limitada; Menor carreira de filtração; Suscetível a mudanças bruscas de qualidade do efluente; Menor flexibilidade; Pequena faixa de dosagem de coagulante
Dupla filtração (DF)	Aplicável em ampla faixa de qualidade de água bruta ⁽¹⁾ ; Flexibilidade ⁽¹⁾⁽²⁾ ; Economia de 20% no custo de implantação ⁽²⁾ ; Maior facilidade operacional em relação a FD ⁽¹⁾⁽²⁾ ; Menor área requerida ⁽²⁾ ; Pré-filtração remove 50% SST ⁽¹⁾⁽²⁾ ; Menor consumo de coagulante e menor produção de lodo ⁽²⁾ .	Maior perda de carga ao longo da planta ⁽¹⁾⁽²⁾ ; Dificuldade na lavagem dos pré-filtros (DFI, ar; ar-água) ⁽¹⁾⁽²⁾ ; Duas baterias de filtros produzem mais resíduos ⁽¹⁾⁽²⁾ ; Processo pouco avaliado em escala real ⁽¹⁾ ; Aplicação limitada ⁽²⁾ ; Suscetível a mudanças bruscas na qualidade do efluente ⁽²⁾ ; Menor flexibilidade operacional ⁽²⁾ ; Pouca experiência operacional ⁽²⁾ .

⁽¹⁾DF tipo 1: coagulação, floculação, sedimentação curta, pré-filtração e filtração; ⁽²⁾DF tipo 2: coagulação, pré-filtração e filtração. FONTE: adaptada de KAWAMURA (1985)

3.2 Coagulação

A coagulação é o processo que tem como objetivo destabilizar as partículas em suspensão, facilitando a sua aglomeração.

Independente das condições ambientais dos aquíferos e da qualidade da água captada, os sistemas de abastecimento de água são controlados por legislação que estabelece limites cada vez mais restritos de forma a assegurar aos consumidores água de elevado nível de qualidade, a qualquer hora e em qualquer lugar.

Na generalidade, o processo de coagulação da água bruta é um elemento essencial de forma a assegurar níveis adequados de qualidade tais como turvação inferior a 1,0 μNT e ausência de microrganismos patogénicos. Falhas nesse processo inicial resultam em falhas ao longo de todo o sistema de tratamento [34].

A concentração de matérias orgânicas natural (MON) e suas espécies é um dos fatores fundamentais ligados ao processo de coagulação.

A maioria das substâncias coloidais das águas superficiais são carregadas negativamente daí a tendência de serem estáveis como resultado das forças de repulsão entre as partículas [35]. A destabilização coloidal pode ser alcançada pela adição de catiões que interagem especificamente com os coloides e diminuem ou anulam suas cargas. Catiões com alta carga como Al^{+3} e Fe^{+3} são os que apresentam mais efetivos, entretanto na faixa de pH habitualmente encontrada nas águas superficiais estas substâncias não se encontram em concentrações significativas devido ao fenômeno de hidrólise que origina diversos tipos de produtos. Os produtos de hidrólise podem abranger complexos hidroxílicos monoméricos ou poliméricos, tais como $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_2^{5+}$, e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (ou 'Al13'), que interagem fortemente com as substâncias coloidais negativas originando desestabilização e coagulação, sob condições adequadas de dosagem de coagulante e Ph.

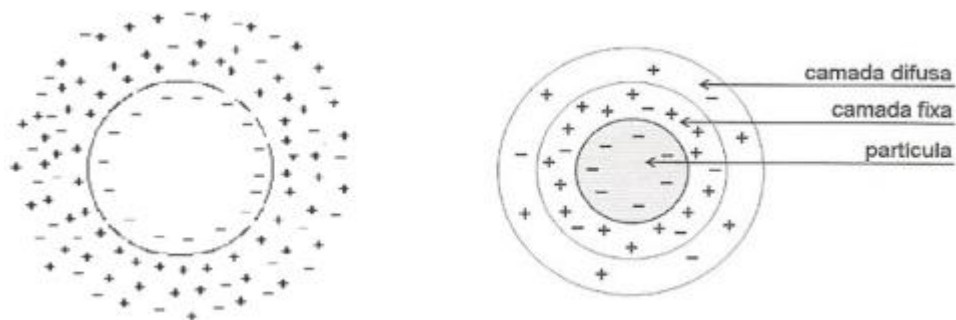


Figura 3.1 - Camadas iônicas de uma partícula em suspensão [36]

Os mecanismos físico-químicos utilizados, tendo em conta o coagulante escolhido, podem ser por compressão da camada dupla, adsorção e neutralização de carga, aprisionamento das partículas num precipitado ou ainda por adsorção e formação de pontes entre as partículas [36]:

a) **Compressão da camada dupla** - acontece quando se utilizam íons hidrolisantes. Neste procedimento há geração de um balanço de duas forças, uma devido à existência de forças Van de Waals (atrativas) e outra devido às camadas iônicas da partícula (repulsivas). Com a adição de sais há uma compressão da camada dupla iônica fazendo com que as forças atrativas sejam dominantes e o agrupamento das partículas ocorra;

b) **Adsorção e neutralização de carga** - surge, por exemplo, com a adição de coagulantes metálicos à água, originando íons aquametais; estes tornam-se parte da nuvem iônica que envolve as partículas sendo futuramente adsorvidos por estas. Ou seja, neste mecanismo, a adição de coagulantes possibilita que a carga superficial seja neutralizada promovendo o agrupamento das partículas;

c) **Aprisionamento das partículas num precipitado** - é produzida pela adição de sais metálicos trivalentes, como $Al_2(SO_4)_3$, em concentrações altas, de modo a que o produto de solubilidade do respetivo hidróxido originado seja ultrapassado, e assim haver geração de um precipitado com características gelatinosas, floculentas e amorfas. Ao sedimentarem por gravidade, estas aprisionam os colóides, facilitando a sua eliminação.

d) **Adsorção e formação de pontes entre as partículas** - acontece quando são adicionados polímeros orgânicos (polieletrólitos) de características aniônicas ou não iônicas. O agrupamento e sedimentação acontecem devido à adsorção de partículas coloidais pelos polímeros, criando pontes entre si; seguidamente, estes agregados de polímero partícula enredam-se com outros agregados originando redes com boas características de sedimentação.

Para o correto dimensionamento e estudo da fase de coagulação, são determinantes na eficiência do processo dois fatores: o tempo de mistura e o gradiente de velocidade; isto porque a ação do coagulante depende do tempo de contacto entre este e a solução, estando esta ligação relacionada com as características de dissolução de ambos. O gradiente de velocidade está diretamente relacionado com o grau e velocidade de mistura e é determinante, pois pretende-se a máxima mistura entre o coagulante e a solução. Normalmente, estes dois parâmetros estão compreendidos nas gamas apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros típicos do processo de coagulação [36].

Tempo de mistura (s)	20	30	40	>40
Gradiente de velocidade (s^{-1})	1000	900	790	700

Em função do tipo de sistema de clarificação da água, os reagentes de coagulação podem-se classificar como coagulantes, alcalinizantes ou adjuvantes.

Coagulantes - atuam de forma a desestabilizar as partículas em suspensão, podendo a sua origem ser inorgânica, como os sais metálicos, orgânica como os polielectrólitos, ou natural como a Moringa [16]; [36]. Os sais de alumínio e ferro são os compostos mais utilizados atualmente nas estações de tratamento, sob a forma de sulfato de alumínio ($(Al_2(SO_4)_3)$) ou sulfato de ferro ($FeSO_4$). Também em termos científicos são encontrados estudos sobre as suas propriedades revelando que, além da eliminação de partículas coloidais em suspensão, estes compostos têm capacidade de desinfecção e de parcialmente degradar e/ou oxidar as impurezas orgânicas e inorgânicas. Porém, a sua aplicação é cada vez mais apontada como responsável por efeitos adversos na saúde humana e nos próprios processos de tratamento de águas. Além disto, outra inconveniência da sua utilização é o fato da eficiência deste depender do valor de pH presente na solução, sendo necessária a adição de outros compostos [37]; [14];

Alcalinizantes - estes compostos, como por exemplo a cal ou o hidróxido de cálcio, dão alcalinidade à água. Na literatura estão disponíveis estudos indicando que a eficácia da eliminação de turvação e de substâncias corantes é melhorada significativamente quando é, por exemplo, misturada uma certa porção de cal a materiais de argila [38];

Adjuvantes - são compostos úteis em situações de má formação de flocos nas etapas de coagulação-floculação, melhorando com a sua adição a eficiência da operação. Os exemplos mais comuns são a sílica ativada e os polielectrólitos. Além de tratamento de água para abastecimento, estes últimos são referidos em vários estudos, como eficazes na etapa de floculação de efluentes industriais e residuais [39].

A dosagem ótima de coagulante depende de uma vasta faixa de parâmetros físico-químicos como força iônica da solução, Ph, carga elétrica específica do substrato e coagulante, concentração de substrato e área superficial específica [40].

Dosagens em excesso podem causar reversão de carga e reestabilização coloidal; dosagens ainda mais elevadas podem gerar precipitação extensa de hidróxidos caracterizando a coagulação/floculação por varredura [41].

3.3 Floculação

A floculação promove a colisão entre as partículas desestabilizadas, favorecendo a sua agregação em flocos de grande dimensão que sedimentam mais facilmente por gravidade. Para isso, a mistura deve ser lenta, porém intensa, de forma a ser capaz de favorecer o contacto entre as partículas e conseqüentemente a sua aglomeração em flocos de maiores

dimensões. Os valores de tempo para a etapa de floculação variam entre 15 a 45 minutos, e o gradiente de velocidade entre 10 a 60 s⁻¹.

A geração de flocos pode desencadear-se por dois mecanismos [36]:

Floculação pericinética - as partículas colidem devido à sua movimentação aleatória. Os gradientes de velocidade são devidos a movimentos Brownianos;

Floculação ortocinética - as partículas colidem devido à turbulência gerada na água por forças mecânicas exteriores.

As partículas pequenas (< 1µm) sofrem floculação pericinética, enquanto que as de maior tamanho são submetidas à ortocinética devido ao gradiente de velocidade do líquido.

Na etapa de floculação são introduzidos floculantes, que são produtos que auxiliam as etapas de coagulação e filtração. A sua presença favorece a velocidade de formação dos flocos (aumenta a velocidade da floculação), e pode ainda melhorar a qualidade dos flocos obtidos (maior peso, volume e coesão).

Os floculantes podem ser classificados do seguinte modo [42]; [36]:

a) **Quanto à natureza** - Minerais - são substâncias coloidais, onde a adsorção e neutralização de cargas fazem parte dos mecanismos atuantes. Exemplos são a sílica ativada, algumas argilas coloidais como a bentonite e alguns hidróxidos metálicos com estrutura polimérica como hidróxido de ferro e alumínio. A sílica ativada apresenta bons resultados sobretudo quando associada ao sulfato de alumínio (coagulante);

- Orgânicos - compostos produzidos a partir de produtos naturais como os alginatos, amidos, provenientes da celulose ou de borracha, ou sintéticos, como por exemplo as poliacrilamidas e as poliaminas;

b) **Quanto à origem** - Naturais - os mais comuns são os provenientes do amido, os polissacarídeos (ex, goma de guar) e os alginatos;

- Sintéticos - as poliacrilamidas são polímeros não iônicos. Os floculantes poliméricos são amplamente usados no tratamento de águas pela sua eficiência em aumentar a densidade dos flocos e em auxiliar na deposição na fase de clarificação;

c) **Quanto à carga elétrica** - em aniônicos, catiônicos e não iônicos.

3.4 Decantação

A decantação possibilita a eliminação dos sólidos em suspensão e de quantidade considerável de matéria orgânica, associada aos sólidos em suspensão ou aglomerada em flocos, por sedimentação. A sedimentação consistirá, então, na deposição de partículas sólidas em suspensão na água residual por ação da gravidade. A decantação é a operação unitária que possibilita a separação da fase líquida clarificada (sobrenadante) da fase sólida (lamas) [43]. A decantação primária situa-se a jusante do tratamento preliminar e possibilita, remover em média 50 a 70 % dos SST e 20 a 30 da CBO afluente. É um processo que é realizado por decantadores primários (DP) e as velocidades horizontais através do decantador variam entre 0,3 a 0,6 m/s [43].

Os decantadores são compostos por um tanque, um aparelho de alimentação, defletores, descarregadores, uma passagem para inspeção, sistema de raspagem de superfície e de fundo e sistemas para extração e recirculação de lamas [43].

Os decantadores classificam-se de acordo com:

- A forma em planta;
- O sistema de alimentação;
- O sistema de remoção de lamas;
- O sistema de extração de lamas;
- A posição relativamente ao tratamento biológico.

Na Tabela 3.4 é apresentada a classificação dos decantadores de acordo com os vários critérios.

Tabela 3.4 - Classificação dos decantadores de acordo com vários critérios [43]

Parâmetro de classificação	Classificação
Forma em planta	<ul style="list-style-type: none"> • Circular • Rectangular • Quadrada
Sistema de alimentação	<ul style="list-style-type: none"> • Fluxo horizontal • Fluxo radial ou ascendente
Sistema de remoção de lamas	<ul style="list-style-type: none"> • Gravítica • Mecânica (raspadores de fundo)
Sistema extracção de lamas	<ul style="list-style-type: none"> • Por pressão hidrostática • Por bombagem
Posição relativamente ao tratamento secundário	<ul style="list-style-type: none"> • Decantador primário • Decantador secundário

Os decantadores mais usados são em planta circular ou retangular e com geometria cónica ou piramidal. Os decantadores de planta circular são mais eficientes que os de planta retangular, uma vez que os sólidos não tendem a aglomerar nos cantos do mesmo, permitindo à formação de zonas mortas. Quando dimensionados corretamente, o desempenho dos decantadores não obedece da sua forma geométrica, sendo a escolha dependente de fatores de ordem técnica, económica ou de área de ocupação [43].

Os decantadores mais comuns nos decantadores de planta retangular são as de fluxo horizontal. Os de fluxo radial ou de fluxo ascendente são mais comuns nos decantadores circulares de geometria cónica. A utilização destes últimos deve-se à menor probabilidade de aparecerem zonas mortas [43].

Os decantadores são dimensionados para o caudal máximo (caudal de ponta horário). Para o dimensionamento os parâmetros mais relevantes são:

- A carga hidráulica;
- O tempo de retenção;
- A carga hidráulica sobre os descarregadores;
- A profundidade e a inclinação de fundo.

3.5 Sorção

3.5.1 Introdução

Os metais pesados diminuem a capacidade da auto-purificação das águas, devido à ação tóxica exercida por estes elementos sobre os microrganismos responsáveis pela purificação natural em sistemas aquáticos [44]. A existência destes poluentes no meio aquático provoca alterações das características físicas (turvação, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (CQO, pH, acidez, alcalinidade, força iônica, OD, grau de toxicidade, nutrientes) ou biológicas (espécies de fitoplâncton e zooplâncton), comprometendo a qualidade da água para o consumo humano [45].

A procura de soluções menos onerosas e definitivas levou ao desenvolvimento de metodologias baseadas no uso de substratos orgânicos naturais na remoção dos metais pesados num processo denominado “sorção”, que é caracterizado pelo uso de sistemas de reatores com pequenos volumes e altas concentrações de substratos orgânicos presente no seu interior [46], podendo ser constituído por matéria orgânica viva (bactérias, fungos, etc) ou matéria orgânica viva (folhas, cascas, sementes, etc).

A remoção não biológica de poluentes envolve vários mecanismos (e.g. absorção, adsorção, biossorção, troca iónica, complexação/precipitação ou filtração), podendo alguns ocorrer em simultâneo, não sendo possível, na maioria das vezes, identificar quais são os predominantes. Assim, a remoção não biológica de compostos poluentes associada a partículas do solo, que engloba todos aqueles mecanismos, é designada por sorção [47]; [4].

O termo sorção abrange assim um conjunto de processos através dos quais um composto se liga a outro por mecanismos físicos ou químicos, devido à interação de três elementos diferentes [2]:

- O sorvente (meio de enchimento);
- O sorvato ou sorvido (contaminante a remover);
- O solvente (e.g. solução líquida como a água).

Sposito (2008) [48], define sorção como a perda de uma substância de uma fase líquida para uma fase sólida - enquanto o inverso chama-se dessorção. Há vários mecanismos conhecidos de sorção: os principais são (1) a *adsorção*, que consiste no acúmulo de substâncias na interface sólido-solução; (2) a *absorção*, quando tal acúmulo ocorre no interior de sólidos presentes no material e, por último, (3) a *precipitação*, que consiste na incorporação de tais substâncias numa estrutura tridimensional em expansão (e.g., cristalização, polimerização).

3.5.2 Adsorção

A adsorção pode ser entendida como o processo pelo qual uma substância se acumula na interface entre duas faces que podem ser líquido - líquido, líquido - sólido e gás - líquido. A

fase onde ocorre a acumulação da substância é denominada adsorvente e qualquer substância adsorvida é denominada adsorvato.

Trata-se de um complexo fenômeno superficial, também definido como o aumento da concentração de um componente na superfície ou na interface entre duas fases. Em qualquer sólido ou líquido, os átomos posicionados na superfície estão sujeitos a forças de atração normais à superfície plana. A adsorção física envolve apenas forças intermoleculares de baixa intensidade; a adsorção química envolve essencialmente a formação de pontes químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, embora a maioria dos casos esteja situada entre uma forma e outra, de tal forma que é difícil caracterizar a predominância de um ou outro sistema [49].

A adsorção é um processo de transferência de fase amplamente utilizado na prática de remoção de substâncias em fases fluídas (gases ou líquidos). Também pode ser vista como o processo natural em diferentes áreas ambientais. A definição mais generalizada descreve a adsorção como um enriquecimento de espécies químicas de uma fase líquida na superfície de um líquido ou um sólido. No tratamento da água, a adsorção foi provada como um processo de remoção eficiente para uma multiplicidade de solutos.

As superfícies sólidas são caracterizadas por sítios ativos e ricos em energia que são capazes de interagir com solutos na fase aquosa adjacente devido às suas propriedades eletrônicas e espaciais específicas. Tipicamente, os sítios ativos têm energias diferentes, ou seja, a superfície é energeticamente heterogênea.

Na teoria os termos básicos de adsorção são mostrados na figura 3.4 o material sólido que proporciona a superfície para adsorção é referido como adsorvente; As espécies que serão adsorvidas são denominadas de adsorvato. Alterando as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, pH), as espécies adsorvidas podem ser libertadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso chama-se dessorção.

Uma vez que a adsorção é um processo de superfície, a área de superfície é um parâmetro chave na qualidade dos adsorventes. Em engenharia os adsorventes são tipicamente materiais altamente porosos com áreas superficiais na gama entre 10^2 e 10^3 m²/g. A sua porosidade permite a realização de superfície tão grandes como superfícies internas constituídas pelas paredes dos poros. Em contraste, a superfície externa é tipicamente inferior a 1 m²/g e, portanto, de menor relevância [50].

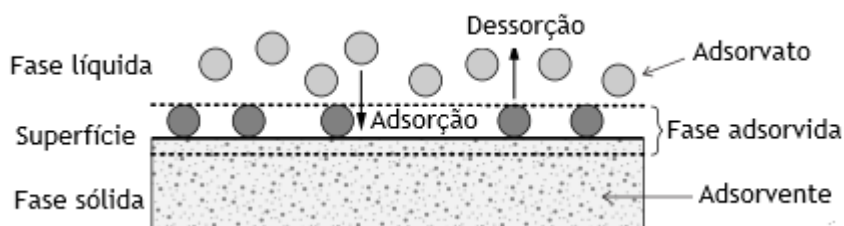


Figura 3.2 - Termos básicos da adsorção (adaptada de [50]).

Carvão ativado granulado é um meio filtrante poroso usado há décadas no processo de tratamento de água para abastecimento. Com elevada área superficial adsorve compostos de várias naturezas e proporciona condições ideais para a degradação biológica de diversas substâncias orgânicas [51]. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção da turvação, sabor e odor causados por substâncias orgânicas e inorgânicas, naturais e sintéticas, entre elas as cianotoxinas; qualquer composto orgânico com massa molecular superior a 45 g é considerado bom adsorvato em carvão ativado [52].

Quanto à granulometria existem dois tipos principais de carvão ativado utilizados em tratamento de água para abastecimento: carvão pulverizado (CAP) e granulado (CAG).

Uma das primeiras aplicações do carvão ativado foi para a remoção de gosto e odor da água [52]. CAP é dosado na água de maneira contínua por via seca ou húmida na forma de suspensão enquanto CAG é utilizado em reatores de coluna de fluxo contínuo. Naturalmente os carvões ativados apresentam micróporos primários e secundários (diâmetro <1,2 μm e entre 1,2 μm a 2 μm , respetivamente) sendo mais raro encontrar carvões ativados com mesoporos (tamanhos entre 2 μm a 50 μm) e macróporos (grãos > 50 μm).

As propriedades físicas do carvão ativado usado no tratamento de água incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo (NI), número de melado ou índice de descoloração, índice de fenol, índice de azul-de-metileno (IAM), resistência à abrasão, teor de humidade, dureza, conteúdo de cinzas, tamanho da partícula, entre outras. Um dos métodos mais comuns para a determinação da área superficial de um sólido é baseado na determinação da quantidade de adsorvato necessária para recobrir a superfície de um adsorvente com uma monocamada de adsorvato [53].

A adsorção em CAG é uma alternativa levada em consideração para a remoção de MON e cianotoxinas, geralmente após as unidades de filtração, para incrementar a vida útil do leito de carvão [54]. Atualmente a adsorção em colunas CAG tem despertado mais atenção em relação ao uso de CAP, devido à sua maior eficiência adsortiva e facilidade de controle do processo. O maior custo para a implantação de filtros adsorvedores é relegada para o segundo plano pela eficiência superior, principalmente nos casos de aquíferos com níveis constantes de MON - como é o caso de reservatórios eutrofizados [55].

Quanto mais porosos forem os adsorventes, maior será a sua capacidade de adsorção [1]. Quanto maior for a superfície do adsorvente, maior a movimentação de íons entre fases, devido à existência de uma diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do adsorvente.

O mecanismo de sorção pode incluir as seguintes quatro etapas de transporte [56]; [57]:

- **Adveção** - Movimento do soluto do seio da solução até ao filme superficial que envolve a partícula sorvente (este filme consiste numa camada de transição que se instala entre as fases sólida e líquida, normalmente designado por bulk);
- **Difusão no filme** - Difusão do soluto através do filme de transição até ao exterior da superfície da partícula de sorvente;
- **Difusão nos poros** - Difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do sorvente para os locais de sorção;
- **Fixação** - Ligação do soluto à estrutura interna do sorvente.

Podem ser desprezadas a influência da primeira e da última etapa, por serem extremamente rápidas no processo da cinética de sorção [56]. A cinética de reações de sorção podem ser extremamente rápidas ou lentas, podendo alcançar-se o equilíbrio em menos de 48 horas, ou por vezes, pode levar vários dias ou até mesmo anos [47].

3.5.3 Permuta iónica

A troca iónica é um processo no qual ocorre a troca de íons entre dois eletrólitos ou entre um eletrólito na forma de solução e um complexo. Este mecanismo é sustentado na troca de íons com diferentes afinidades, dependendo das condições do meio, um íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com íons presentes em locais ativos do biossorvente [58].

A troca ou permuta iónica é um processo em que os íons retidos na superfície de uma fase sólida são, sem alteração sensível ou decomposição desta, trocados com quantidades equivalentes de íons em solução numa fase líquida, ou pertencentes a outra fase sólida em contacto com a primeira [59]. A troca iónica envolve especialmente metais, enquanto a adsorção envolve também a remoção de compostos orgânicos e nutrientes (e.g. Na, Mg, N e P).

Para determinar o potencial de troca iónica, deve ter-se em consideração a hierarquia dos íons que preferencialmente estão disponíveis para troca, sendo válidas as regras apresentadas na sorção: os íons de maior valência substituem os de menor valência; no caso de íons com o mesmo estado de valência, os de menor tamanho são preferencialmente trocados pelos de maior tamanho [60].

Os cátions lutam entre si para se fixarem nos locais de troca. A afinidade da troca depende da carga elétrica, do raio hidratado e da configuração molecular. Segundo Fiúza (2004) [61], geralmente os cátions bivalentes são mais fortemente adsorvidos do que os monovalentes, e os pequenos cátions tendem a ser substituídos pelos maiores.

O pH interfere fortemente na capacidade da troca iônica. Quando o valor do pH é inferior a 7 os cátions metálicos são substituídos pelos íons de hidrogênio (H⁺). Quando o pH aumenta, a capacidade da troca iônica aumenta, visto que há uma maior facilidade no deslocamento dos hidrogeniões.

3.5.4 Complexação e precipitação

3.5.4.1 Complexação

A complexação é um fenômeno onde ocorre a ligação de moléculas orgânicas (ligantes) com íons metálicos por meio de sítios de ligação doadores de elétrons [61]. A complexação é muito importante, pois afeta profundamente a geoquímica dos íons metálicos, alterando assim a sua solubilidade, carga e potencial redox, influenciando assim a biodisponibilidade, transporte e migração dos metais nos ecossistemas aquáticos.

3.5.4.2 Precipitação

Quando a solubilidade de um soluto excede a concentração deste, ele precipita [61]. A precipitação é um processo reversível e se a sua concentração se tornar inferior à solubilidade, pode ocorrer a dissolução do precipitado. Ela ocorre nomeadamente com os metais pesados como o níquel, mercúrio, cromo e chumbo. As modificações no estado de oxidação também podem provocar a precipitação, a qual depende do pH. A maior parte dos metais precipita a pH elevados (e.g. na forma de hidróxidos). Contudo, o incremento do pH aumenta a solubilidade de metais anfotéricos (e.g. níquel).

Quando o pH das águas se torna mais alcalino, este favorece a reação dos íons metálicos com a água para formar produtos de reação, dando assim origem a precipitação como óxidos ou hidróxidos minerais, ou formando em revestimento sob os minerais do solo de óxidos e hidróxidos. É comum a precipitação de metais como hidróxidos, sulfuretos e carbonatos [47].

A precipitação está diretamente relacionada com a solubilidade da substância no fluido, logo depende da concentração do poluente e de outras substâncias na solução, sendo também influenciada pela temperatura. Pode ocorrer precipitação tanto na superfície dos grãos sólidos como na água dos poros, onde as substâncias precipitadas permanecem em suspensão. Nos mecanismos de transporte de poluentes, assume-se que a precipitação ocorre quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólido, resultando na acumulação de uma nova substância que forma uma nova fase sólida solúvel [62].

A precipitação é o método mais comum utilizado na remoção de metais pesados nas águas. Este método é económico e de eficiência elevada, apresentando como principal desvantagem o fato de produzir grandes quantidades de lamas não reutilizáveis, o que levanta outros problemas tais como a sua deposição e posteriormente o seu tratamento.

3.5.5 Determinação de mecanismos responsáveis pela sorção

A sorção é a designação utilizada para caracterizar o efeito de líquidos ou gases a serem incorporados num material num estado físico diferente, ou seja, devido à adesão de iões à superfície de outras moléculas, podendo envolver absorção, troca iónica, complexação-precipitação e adsorção. Opta-se frequentemente por usar o termo sorção para justificar a remoção não biológica de poluentes, pois torna-se difícil de identificar quais os mecanismos atuantes na remoção de poluentes na fase líquida [63].

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato num processo de adsorção baseia-se na determinação de resultados experimentais em forma de cinética e de isotérmicas de adsorção. As isotérmicas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas do adsorvente, no equilíbrio, a uma dada temperatura, havendo vários modelos empíricos que podem ser ajustados a resultados experimentais.

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental.

O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, existindo vários modelos cinéticos que podem ser testados para interpretar os dados experimentais, com destaque para os modelos de primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Este estudo permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução ao longo do tempo [8].

3.5.5.1 Cinética de sorção

Num sistema em equilíbrio, o soluto na fase líquida permanece em equilíbrio dinâmico com o soluto na fase sólida. Contudo, como este equilíbrio não é atingido momentaneamente, de modo a determinar-se a distribuição do soluto e o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado, são necessários estudos cinéticos podendo ser utilizados os modelos cinéticos descritos seguidamente.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren tem sido amplamente utilizado em estudos de cinética de remoção de metais [7]; [2]. Foi o primeiro modelo desenvolvido para

determinar a adsorção em misturas líquidas- sólido, baseado na capacidade adsortiva do sólido (Geada, 2006), sendo a sua solução analítica apresentada na Eq. (3.1) [63].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (3.1)$$

Onde:

- q_e é a fração de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- q_t é a fração de soluto sorvido no instante t por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

A remoção de solutos adsorvidos pode ser determinada pela Eq (3.2).

$$q_s = \frac{(c_i - c_f)}{M_s} \times V \quad (3.2)$$

Onde:

- q_s é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente (mg/g);
- c_f é a concentração final ou de equilíbrio de soluto em solução (mg/l);
- c_i é a concentração inicial de soluto em solução (mg/l);
- V é o volume da solução (l);
- M_s é a massa de sorvente (g).

3.5.5.2 Isotérmicas de sorção

A relação entre a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio, a temperatura constante, é denominado de isotérmica [64]; [65]. As isotérmicas são as formas mais favoráveis de representar o equilíbrio de sorção. A quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente é definida através da Eq. (3.4). De acordo com Bedient, (1999)[66], os modelos mais utilizados na representação das isotérmicas de sorção de metais são o de Freundlich e de Langmuir, que são descritos seguidamente.

Isotérmica de Freundlich

Para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido é mais utilizado o modelo de Freundlich, que é considerado o mais antigo, para este efeito. Um vasto número de investigadores refere-se à constante de Freundlich para relacionar a afinidade soluto-sorvente (Eq. (3.3)), apesar de Freundlich ter formulado este modelo sem qualquer fundamento teórico [63].

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Onde:

- q_e é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g);
- k_f é o coeficiente de Freundlich (mg/g)(l/g);
- C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l);
- $\frac{1}{n}$ é um coeficiente que depende do soluto, da natureza do meio poroso, das condições ambientais e da temperatura.

Linearizando a Eq. (3.3) resulta a Eq. (3.4), que pode ser resolvida por ajustamento paramétrico utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (3.4)$$

Se o coeficiente $1/n$ for igual a um, a relação também é linear num gráfico com escala aritmética [47]. Nesse caso a isotérmica reduz-se a uma isotérmica linear e, o coeficiente K_f é substituído por K_d Eq. (3.5).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.5)$$

Isotérmica de Langmuir

O *modelo de Langmuir*, formulado em 1918, descreve o equilíbrio entre a superfície do sorvente e a solução como um equilíbrio químico dinâmico. Segundo Geada (2006) [56], os pressupostos deste modelo são os seguintes:

- A superfície do sorvente é homogénea e a energia de sorção distribui-se uniformemente por essa superfície;
- A sorção é localizada não havendo mobilidade do soluto na superfície do sorvente;
- Cada sítio de sorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo;
- A sorção máxima corresponde à saturação da monocamada;
- A sorção é um processo reversível;
- A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material sorvido.

A isotérmica de Langmuir é descrita de acordo com a Eq. (3.6) (Martins, 2011).

$$q_e = \frac{X_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (3.6)$$

Onde:

- q_e é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g);
- X_m é a constante representativa da capacidade máxima de sorção do solo em relação a um soluto (mg/g);
- k_L é uma constante relacionada com a energia de adsorção (l3/g)
- C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l).

4 Métodos e Materiais

4.1 Plano experimental

O plano experimental abrangeu duas fases experimentais de ensaios descontínuos em bancada (chamados de batch), com a finalidade de avaliar o potencial da semente de moringa na remoção de dois metais (zinco (Zn) e cobre (Cu)) em meio aquoso. Os ensaios para a avaliação da remoção do Cu designaram-se por Fase Experimental I, enquanto os da remoção do Zn designaram-se como Fase Experimental II. Cada etapa de ensaios englobou uma fase para determinar a cinética de remoção e o ajustamento de modelos de cinética para ambos os metais e outra para o ajustamento de modelos de isotérmicas tal como apresentado no ponto 3.5.4.

As duas fases experimentais estão divididas em duas séries de ensaios cada (série I e série II). Na primeira série de ensaios, avaliou-se a remoção de três concentrações de cada metal (10, 20 e 30 mg/l) durante cinco períodos de tempo de mistura (15 minutos, 45 minutos, 2 horas, 5 horas e 24 horas), tendo sido determinadas as eficiências de remoção e a remoção mássica de metal por massa de Moringa utilizado (q_s), que foi de 5g. Com estes ensaios foi possível determinar o tempo que o mecanismo de sorção de metais demoraram até atingir o estado de equilíbrio, a partir do qual os mecanismos de remoção deixaram de ser significativos, mantendo a temperatura da solução constante. A velocidade de remoção de cada metal no estado de equilíbrio foi obtida a partir do ajustamento de uma expressão cinética de pseudo-primeira ordem de Lagergren, descrita pela EQ. (3.1).

Na segunda série de ensaios, para cada fase experimental, realizaram-se ensaios com as mesmas concentrações de metais, para 24 horas de contacto, utilizando 10 g e 20 g de moringa.

Foram ainda realizados ensaios em paralelo só com metal e água destilada com o intuito de avaliar o efeito do metal na variação do pH e da condutividade na solução aquosa, o que possibilita avaliar melhor o efeito da introdução da moringa no meio aquoso.

4.2 Caraterização da semente da moringa

As sementes de moringa foram recolhidas na ilha de Santiago, arquipélago de Cabo Verde. Foram secas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UBI, descascadas e trituradas até se obter um produto final para ser utilizado nos ensaios de sorção (Figura 4.1).

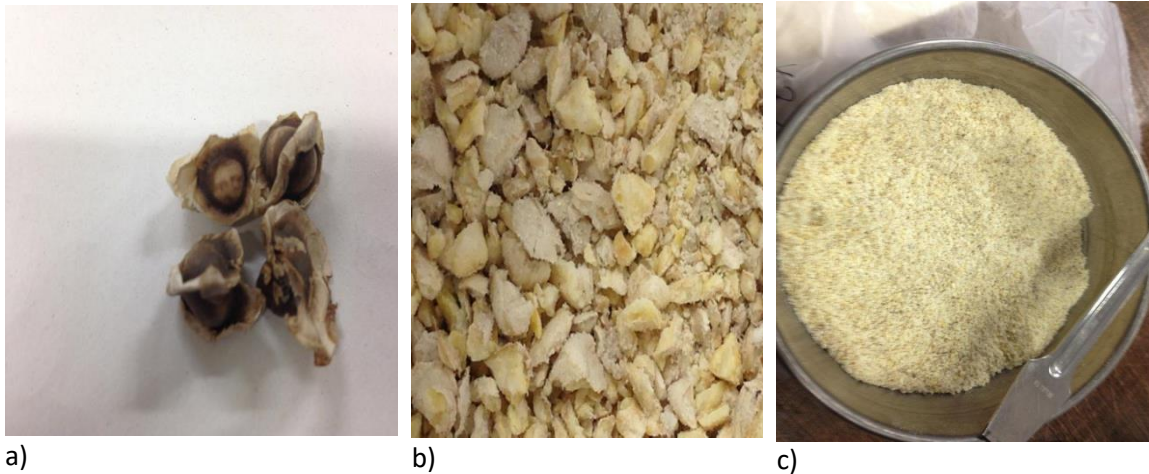


Figura 4.1 - Amostra de semente da moringa: a) em bruto; b) após descasque; c) após trituração

O material em estudo foi caracterizado de acordo com os parâmetros que se descrevem nos pontos 2.2.1. a 2.2.7.:

- Composição química por espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS), através de um equipamento Hitachi, modelo S-2700 (RONTEC, EUA).
- Composição mineralógica através da difração de raios X (DRX), através de um equipamento Rigaku (DMAX III/C, EUA).
- Capacidade de troca catiónica (CTC), determinada pelo método do acetato de amónio tamponizado a pH 7, descrito em Houba et al. (1995).
- Análise granulométrica e superfície específica, determinada por difração laser recorrendo ao equipamento analisador de partículas Beckman Coulter LS 200.
- Densidade das partículas, utilizando o método clássico do picnómetro e um picnómetro de hélio Micromeritics AccuPyc 1330 Gas Pycnometer (EUA).

4.3 Ensaios de sorção

4.3.1 Ensaios de sorção para avaliar a remoção do cobre (Fase experimental I)

Foram realizados dois ensaios, em que o primeiro ensaio teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção, taxa de sorção do cobre por massa de resíduo e ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de sorção (ponto 4.3.1.1), e o segundo ensaio com a finalidade de fazer o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 4.3.1.2).

Foi utilizado água destilada com as seguintes propriedades (6,42 de pH, temperatura de 22,8 °C e 2 µS/Cm de condutividade), solução de cobre (Cu) a 1 g/l e 5 gramas de moringa em ambos os casos.

4.3.1.1 Determinação da cinética de remoção do cobre (série I.1)

Colocaram-se 200 ml de água destilada em sete recipientes de vidro e mediu-se o pH, a temperatura e a condutividade em um dos copos (valores no tempo 0 (t_0) para água destilada. Introduziu-se 4 concentrações de solução de metal (0, 10, 20 e 30 mg/l) que corresponde a 0, 2, 4 e 6 ml de solução de metal respectivamente, em cada recipiente. Mediu-se o pH, a temperatura e a condutividade em seis copos com 10, 20, e 30 mg/l de metal (o de 0 mg/l já tinha sido medido anteriormente). Retiraram-se uma amostra dos 3 copos com 10, 20 e 30 mg/l de metal no tempo t_0 para água destilada mais a solução de metal e foram guardados num tubo de ensaios e conservados no congelador. Quatro dos recipientes foram utilizados para os ensaios de metal e moringa (com concentrações de 0, 10, 20 e 30 mg/l de metal), sendo que os outros três foram utilizados como controlo contendo apenas água destilada e solução de metal com os seguintes teores de concentrações (10, 20 e 30 mg/l).

Depois, pesaram-se 4 porções de 5 gramas de sementes de moringa moída e foram adicionadas em quatro recipientes: no recipiente com 0 mg/l de concentração de cobre e num dos recipientes com 10, 20 e 30 mg/l de concentração respectivamente. Em seguida foi medido os valores do pH, da temperatura e da condutividade das misturas (água destilada + concentração de cobre + 5 g de moringa) para o tempo inicial t_0 . Os 7 recipientes foram agitados a uma velocidade entre 100 - 150 rpm com os seguintes intervalos de tempo (15 min., 45 min., 2 h, 5 h e 24 horas), tendo sido retirados amostras líquidas em cada intervalo desses tempos e registados os valores de pH, temperatura e condutividade. As amostras líquidas serviram para determinar a concentração do cobre.

4.3.1.2 Ajustamento de isotérmicas para a remoção de cobre (série I.2)

Para estes ensaios também foram utilizados 7 recipientes de vidro com 200 ml de água destilada e mediu-se o pH, a temperatura e condutividade. Introduziu-se 2, 4 e 6 ml de solução concentrada de cobre a cada recipiente com o objetivo de garantir uma concentração de cobre de 10, 20 e 30 mg/l em cada 2 recipiente. Quatro dos recipientes destinavam-se para os ensaios com cobre e moringa (com concentrações de 0, 10, 20, e 30 mg/l de cobre), os outros três foram utilizados como controlo contendo apenas água destilada e concentrações de cobre (10, 20 e 30 mg/l). Mediu-se o pH, a temperatura e condutividade nos recipientes de controlo e recolheu-se amostras para a análise, com o objetivo de ter os valores iniciais dos parâmetros pH e condutividade, e concentração de metal.

Depois, foram pesados 4 porções de 10 gramas de moringa e foram adicionadas num dos três recipientes com concentrações de 10, 20 e 30 mg/l de cobre e a outra porção foi adicionada ao recipiente com 0 mg/l de concentração de cobre. Posteriormente os 7 recipientes foram

agitados a uma velocidade entre 100 a 150 rpm durante um período de 24 horas, tendo depois sido retirados amostras líquidas, medidos e registados os valores referentes à temperatura, pH e condutividade. As amostras líquidas foram utilizadas para determinar a concentração do cobre.

Foi repetido os mesmos procedimentos para 20 gramas de moringa moída.

4.3.2 Ensaios de sorção para avaliar a remoção do zinco (Fase experimental II)

Foi realizado 2 ensaios, em que o primeiro ensaio teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção, taxa de sorção do cobre por massa de resíduo e ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de sorção (ponto 4.3.2.1), e o segundo ensaio com a finalidade de fazer o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmica de sorção (ponto 4.3.2.2).

Foi utilizado água destilada com as seguintes propriedades (6,42 de pH, temperatura de 22,8 oC e 2 μ S/Cm de condutividade), solução de zinco (Zn) a 1 g/l e 5 gramas de moringa em ambos os casos.

4.3.2.1 Determinação da cinética de remoção de zinco (série II.1)

O procedimento experimental foi semelhante ao descrito no ponto 4.3.1.1 sendo apenas alterada a concentração de cobre para concentração de zinco.

4.3.2.2 Ajustamento de isotérmicas para a remoção de zinco (série II.2)

O procedimento experimental foi semelhante ao descrito no ponto 4.3.1.2 sendo apenas alterada a concentração de cobre para concentração de zinco.

4.4 Equipamentos e métodos analíticos

Os ensaios foram realizados num agitador Jar-Test a uma velocidade de aproximadamente 100 rpm.

Para a medição dos valores de pH e temperatura utilizou-se uma sonda Sem Tix 41, ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha), enquanto para a medição dos valores de condutividade utilizou-se a sonda Tetracon 325 da mesma marca.

A concentração de metal foi determinada num espectrofotómetro de absorção atómica GBC906 (Austrália), de acordo com os procedimentos da norma ISO 15586:2003.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização da moringa

A composição química elementar da moringa é apresentada na Tabela 5.1, podendo observar-se que o óxido de enxofre representa quase 60% da composição química, em teor de óxidos, da semente. Em termos de composição elementar atômica, os resultados foram os seguintes: carbono (68,55%), azoto (2,91%), enxofre (0,40%), fósforo (0,16%), potássio (0,12%), magnésio (0,07%) e cálcio (0,03%).

Tabela 5.1- Análise em percentagem de óxidos da moringa

MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO
5,20±0,09	19,92±0,13	58,90±0,24	11,63±0,12	4,35±0,08

Na Figura 5.1 apresenta-se o espectro da composição mineralógica (difratograma) obtido através da difração de raios X (XRD), indicando que a semente de moringa é constituída principalmente por moléculas de fosfato de alumínio e óxido de sílica, o que explica a elevada percentagem de carbono e a presença de fósforo detetada no EDS. Os restantes elementos detetados no EDS (N, S, K, Mg e Ca) estarão presentes na forma de compostos orgânicos.

Nas Figura 5.2 e Figura 5.3 apresenta-se duas micrografias obtidas com SEM, com ampliações de 200x e 2000x, respetivamente, que mostram que os grãos moringa apresentam uma forma arredondada, embora irregular, denotando boa hidratação.

Nas Figura 5.4 apresenta-se a curva granulométrica relativa ao resíduo, verificando-se que cerca de 20% das partículas têm menos de 0,002 mm (equivalente ao tamanho das argilas) e 80% têm dimensão entre 0,002 e 0,06 mm (equivalente a siltes siltes), sendo o valor mais elevado de 0,02 mm. O diâmetro médio das partículas foi de 0,035 mm e a superfície específica de 1,74 m²/g. A densidade das partículas é de 1,47 g/cm³.

A análise à CTC deu um valor global de 14,63 cmol/kg, valor que pode ser considerado baixo, para os seguintes catiões: Ca²⁺ (10,83 cmol/kg), Mg²⁺ (2,82 cmol/kg), K⁺ (0,45 cmol/kg) e Na⁺ (0,53 cmol/kg). O catião Ca²⁺ é o mais favorecido numa eventual troca catiónica.

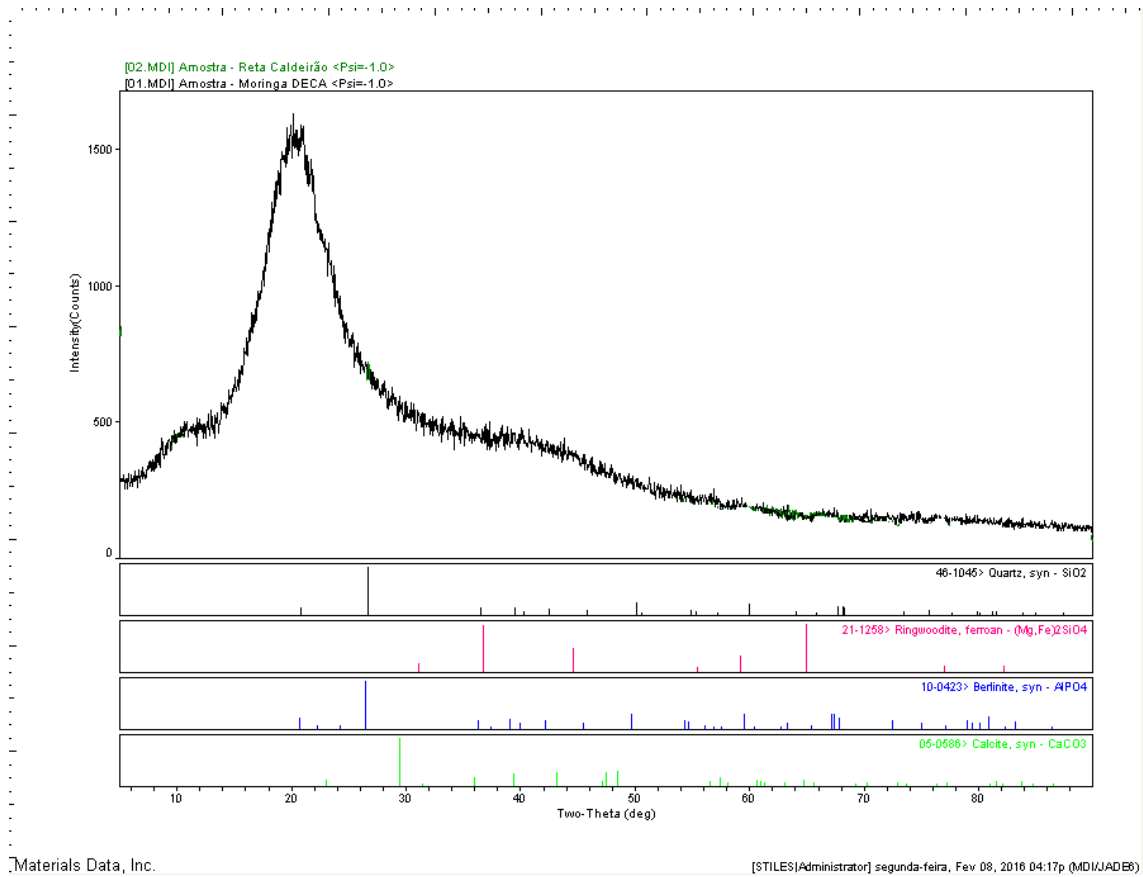


Figura 5.1 - Análise mineralógica da constituição da moringa.

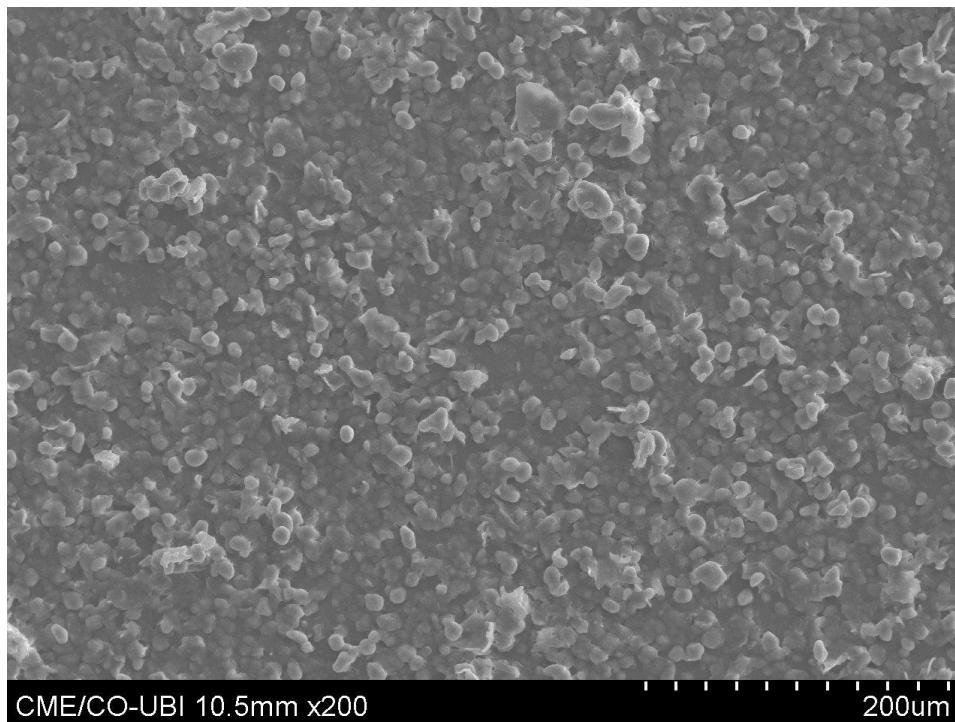


Figura 5.2 - Micrografia de grãos de moringa a 200x de ampliação

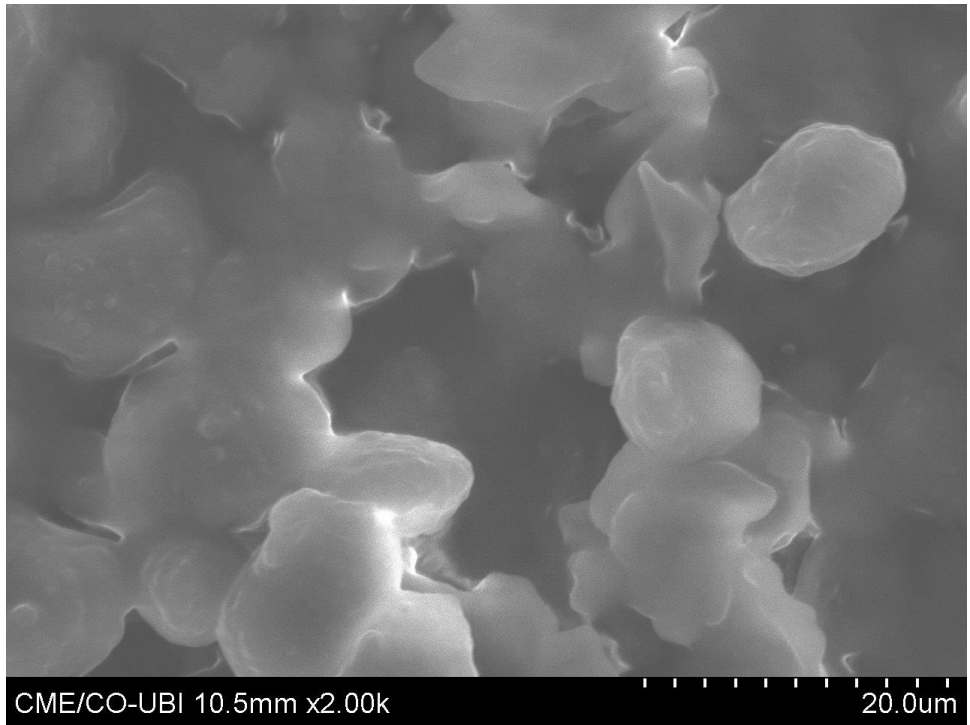


Figura 5.3 - Micrografia de grãos de moringa a 2000x de ampliação.

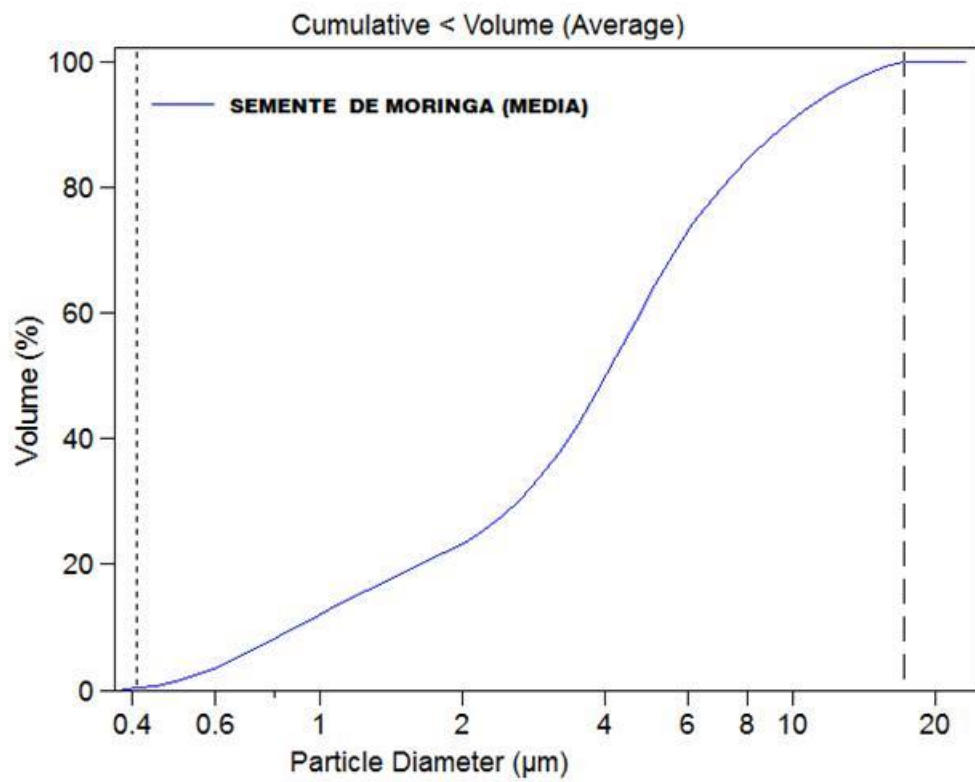


Figura 5.4 - Curva granulométrica da semente de moringa.

5.2 Remoção do cobre

As Tabelas 5.2 e 5.3 representam os resultados obtidos nos ensaios realizados no Jar Test para o estudo da remoção do cobre (Cu), na presença e ausência de semente da moringa.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção do cobre (com 5g moringa)

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Cu (mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		6,88	6,76	6,83	6,62	6,43	6,12
T (°C)		20	20	21,9	23,5	23,6	20,7
Cond (µS/cm)		570	865	977	1101	1242	1525
Cu (mg/l)	10,0	10,12	8,43	6,44	4,77	3,76	3,26
pH		6,17	6,37	6,55	6,20	6,10	5,97
T (°C)		20,5	19,6	18,4	17,8	18,1	18
Cond (µS/cm)		517	733	855	943	1038	1253
Cu (mg/l)	20,0	20,18	15,66	11,33	8,22	7,31	7,13
pH		6,14	6,33	6,30	6,16	6,06	5,92
T (°C)		20,2	19,5	18,6	18,2	18,5	18
Cond (µS/cm)		531	796	899	963	1070	1247
Cu (mg/l)	30,0	30,63	24,61	19,47	14,84	11,82	11,55
pH		5,68	6,21	6,17	6,06	5,98	5,82
T (°C)		20,2	19,7	19	18,6	18,6	18,3
Cond (µS/cm)		545	792	868	939	1030	1214

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de cobre sem moringa

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Cu (mg/l)	10,0	10,12	10,12	10,12	10,12	10,12	10,12
pH		5,64	5,42	5,51	5,54	5,29	5,47
T (°C)		19,7	19,3	18,7	18,5	18,7	18,5
Cond (µS/cm)		48	49	50	50	52	55
Cu (mg/l)	20,0	20,18	20,18	20,18	20,18	20,18	20,18
pH		5,37	5,18	5,35	5,42	5,29	5,36
T (°C)		20	19,3	18,7	18,5	18,5	18,3
Cond (µS/cm)		81	82	81	83	85	91
Cu (mg/l)	30,0	30,63	30,63	30,63	30,63	30,63	30,63
pH		5,30	5,23	5,38	5,40	5,25	5,47
T (°C)		20	19,2	18,7	18,4	18,4	18,4
Cond (µS/cm)		111	104	104	104	106	114

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

As Figuras 5.1 a 5.4 representam graficamente a variação da temperatura, do pH, da condutividade e a concentração do cobre ao longo do tempo de mistura entre as soluções e a semente de moringa.

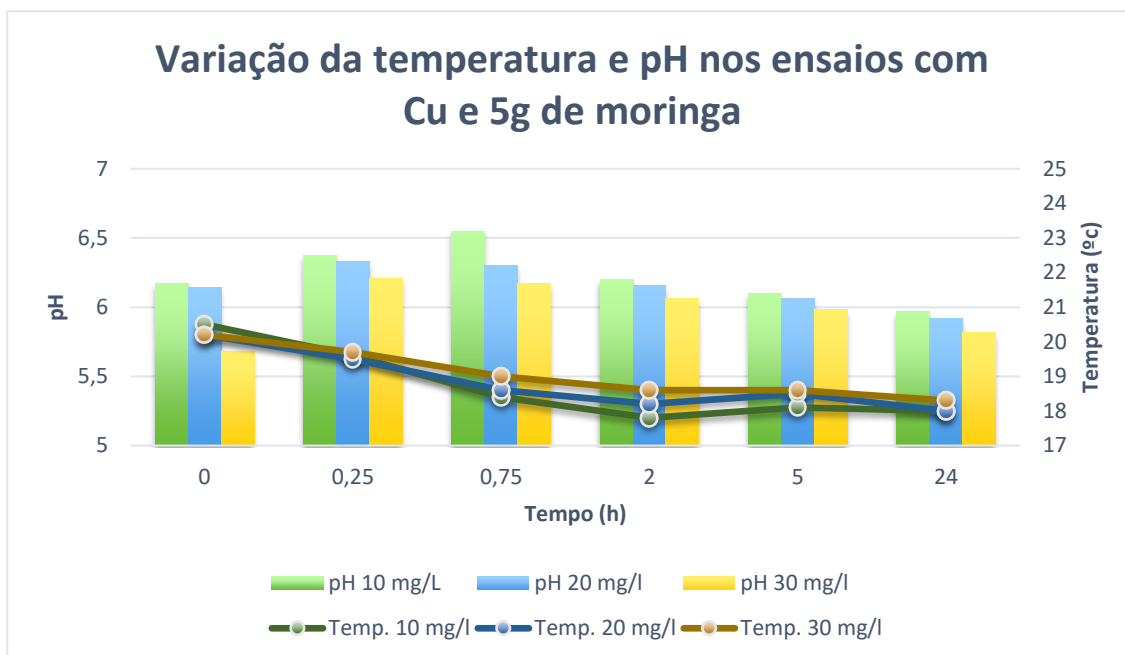


Figura 5.5 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e 5g de moringa

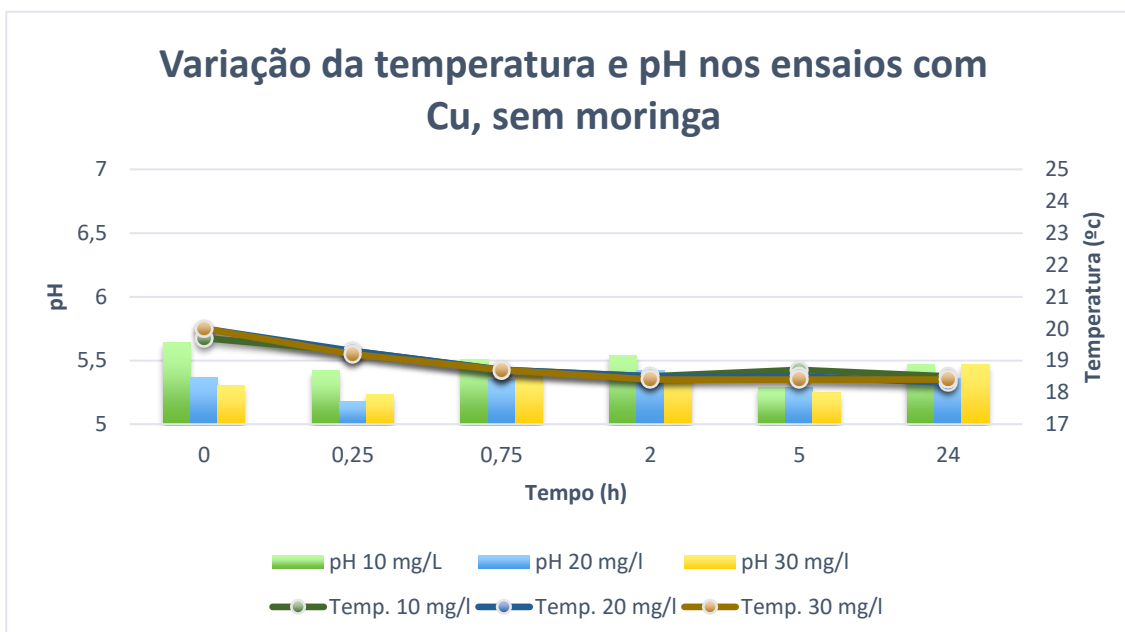


Figura 5.6 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e sem moringa

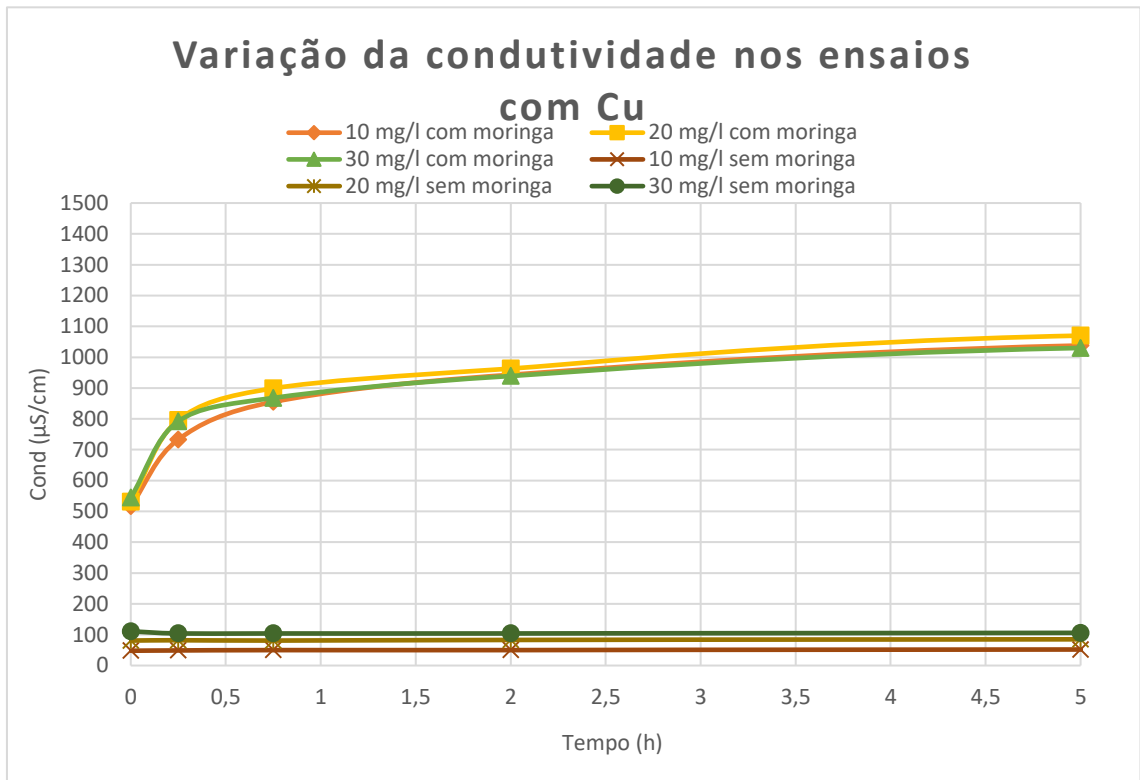


Figura 5.7 - Variação da condutividade nos ensaios com e sem (5g de moringa) com cobre

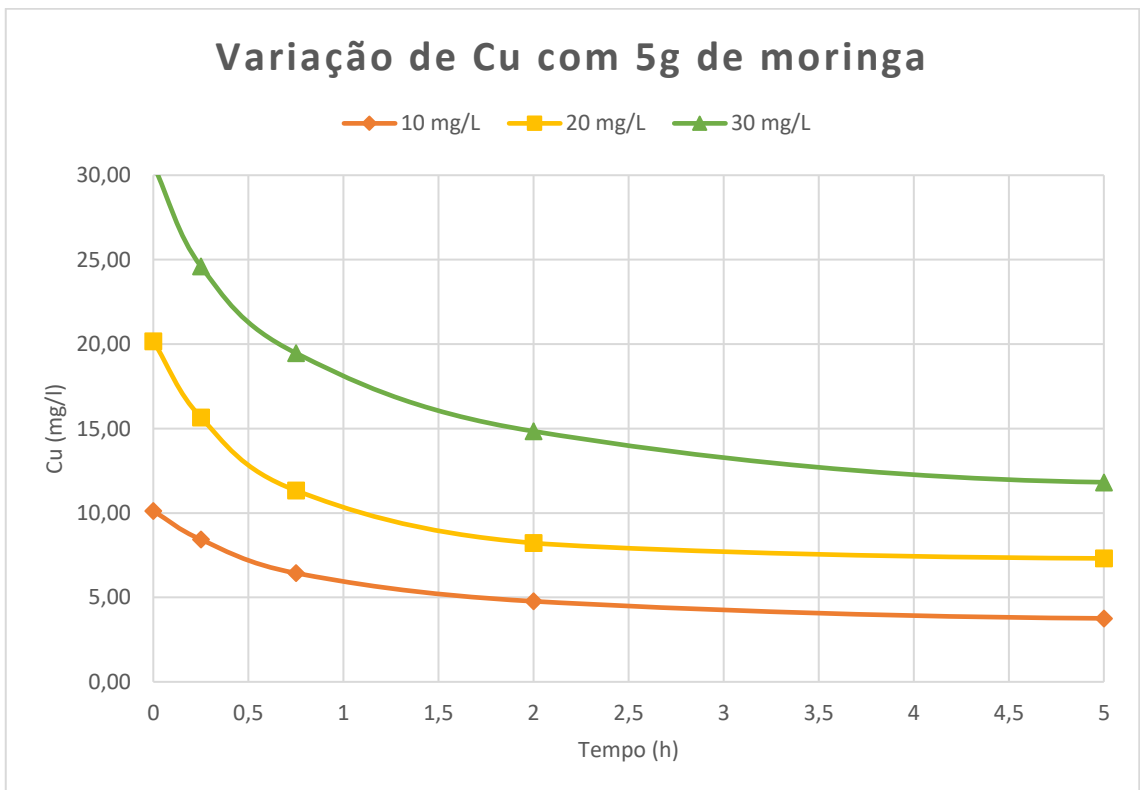


Figura 5.8 - Variação da concentração do cobre nos ensaios com cobre e 5g de moringa

Os resultados apontam para, em geral, uma subida no valor do pH, sendo que com maior evidência nas concentrações com 10 mg/l e 30 mg/l, tendo-se averiguado uma maior variação nos ensaios com 20 mg/l. Para as três concentrações iniciais de cobre, verifica-se uma diminuição significativa da sua concentração nas duas primeiras horas, atingindo assim um equilíbrio, mantendo o teor de concentração quase inalterada nas restantes 22 horas.

A eficiência de remoção (ER) do cobre ao longo do tempo foi calculada através da equação (5.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem apresentados na Figura 5.9.

$$ER = \left(\frac{C_o - C_n}{C_o} \right) * 100 \quad (5.1)$$

Onde, C_o é a concentração inicial do metal (mg/l) e C_n é a concentração do metal no instante n (mg/l).

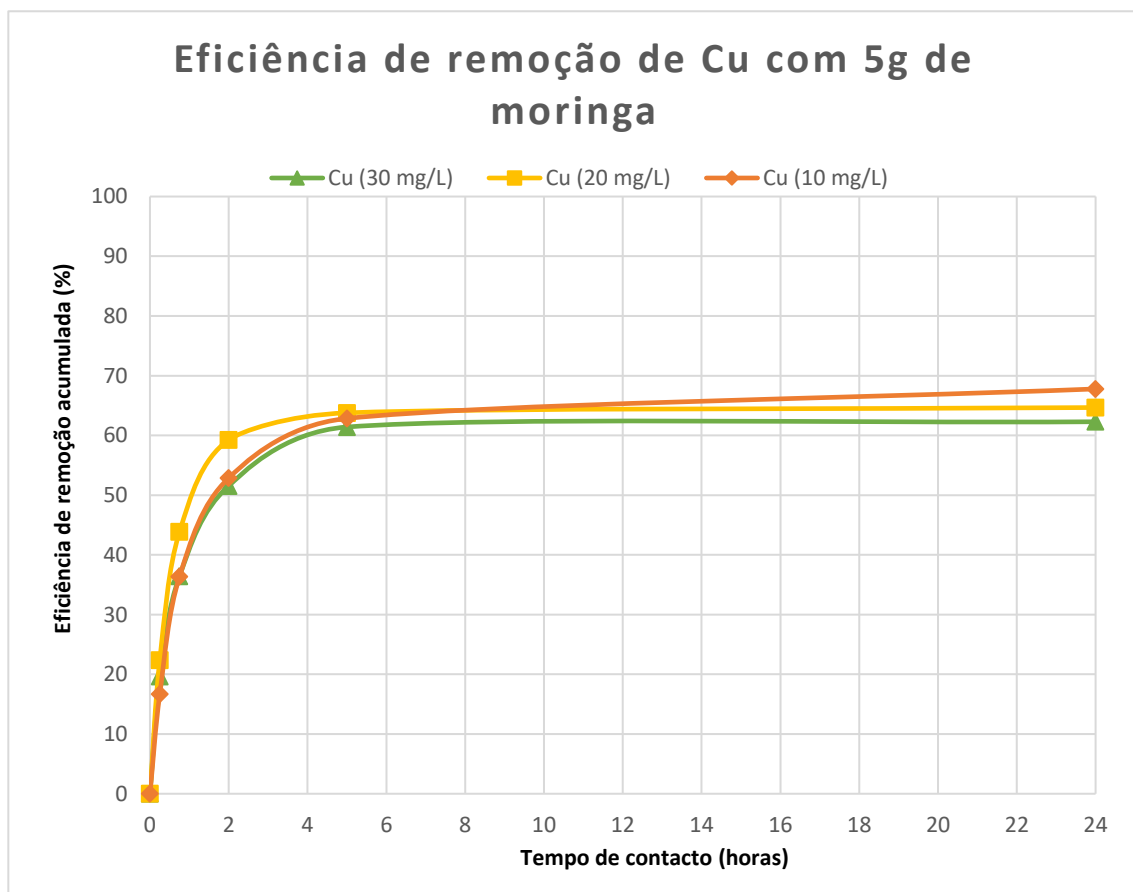


Figura 5.9 - Variação da ER do cobre nos ensaios com cobre e 5g de moringa

A eficiência de remoção acumulada do cobre obteve uma maior variação nas duas primeiras horas, acabando por estabilizar quando foi atingido o equilíbrio. No geral, as ER foram de:

- ✓ 67,79 % para $C_i = 10$ mg/l
- ✓ 64,67 % para $C_i = 20$ mg/l
- ✓ 62,29 % para $C_i = 30$ mg/l

A eficiência de remoção mais elevada ocorreu para a concentração de C_i mais baixa. Devido à sua baixa concentração a remoção foi bastante significativo.

5.2.1 Cinética de remoção do cobre (série I.1)

A partir dos resultados experimentais da variação do cobre, realizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem Eq. (3.1), para determinar a cinética de remoção do cobre, tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento [34].

$$EMQ = \sqrt{\frac{\sum(q_{sim} - q_{exp})^2}{\sum(q_{exp})^2}} \quad (5.2)$$

Onde:

EMQ é o erro médio quadrático;

Q_{exp} é o valor de q_s calculado a partir dos resultados experimentais (mg/g);

Q_{sim} é o valor de q_s simulado pelo modelo (mg/g).

Os valores de q_s foram obtidos através da Eq. (3.2). Os resultados obtidos mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.4), indicando que a velocidade de remoção do cobre ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1).

Tabela 5.4 - Resultados para a cinética de remoção do cobre (ensaios com adição de 5g de moringa)

C_i (teórica mg/l)	C_i (exp mg/l)	C_e (mg/l)	$q_s(e)$ (mg/g)	k_1	EMQ
10	10,12	3,76	0,25	1,099	0,054
20	20,2	7,31	0,51	1,584	0,022
30	30,63	11,82	0,75	1,190	0,052

Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração de equilíbrio; exp: experimental; qe: Valor de qs no equilíbrio

A Figura 5.10 representa os resultados experimentais e simulados de qs, de acordo com a equação (3.1).

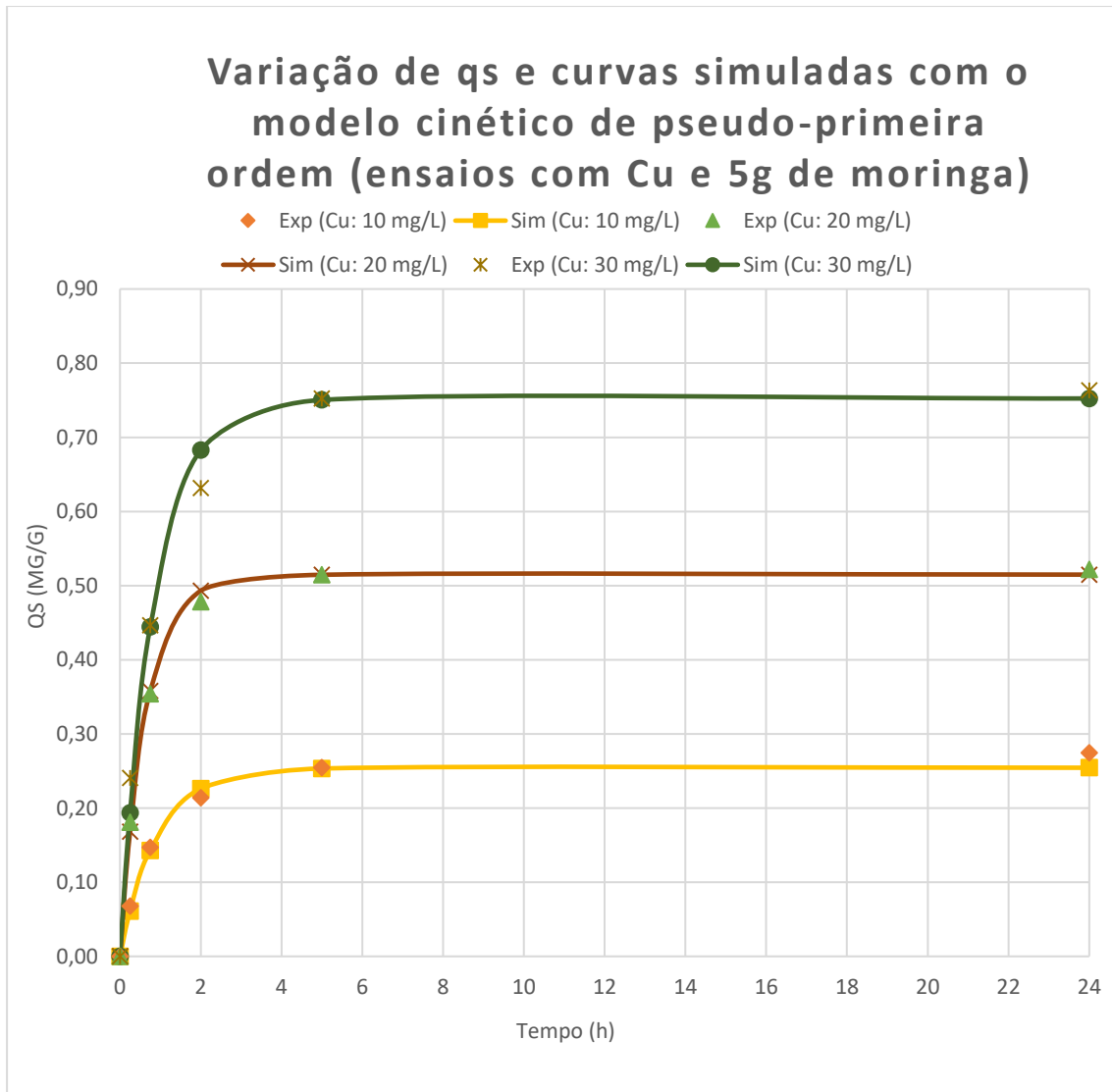


Figura 5.10 - Variação de qs no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção do cobre com adição de 5g de moringa)

5.2.2 Isotérmicas para a remoção de cobre (série I.2)

Os resultados obtidos nos ensaios com a adição de Moringa para o estudo das isotérmicas de sorção com o cobre, após um período de mistura de 24 horas são apresentados na Tabela 5.5, respectivamente. Relacionando, o instante inicial das misturas ($t = 0$ horas) com o instante final das misturas ($t = 24$ horas), pode-se verificar que ocorreu uma diminuição do valor do pH durante todo o processo, excetuando a concentração de 5g de moringa mais 30 mg/l de

cobre, onde constatou um ligeiro aumento do valor do pH (de 5,68 para 5,82), respetivamente.

Após a adição de Moringa, e depois de ter havido a remoção do metal, o valor do pH, ao fim de 24 horas de mistura, diminuiu para valores entre 5,90 e 6,21 (ver Tabela 5.5), isto é, a remoção do cobre levou à diminuição do valor do Ph. Esta circunstância poderá ter estado relacionada com a troca catiónica entre o H⁺ e o Cu²⁺ com as bases de troca Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, que terá sido menos favorecida quando a concentração de metal foi mais baixa, e que terá levado à diminuição do valor do pH da fase líquida nos ensaios.

Tabela 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre (com adição de 5g, 10g e 20g de moringa)

Massa de moringa (g)	Ci (teórico, mg/l)	Tempo de ensaio							
		0 horas				24 horas			
		Ci (mg/l)	pH	T (°C)	Cond. (µS/cm)	Ce (mg/l)	pH	T (°C)	Cond. (µS/cm)
5	10	10,12	6,17	20,5	517	3,26	5,97	18	1253
	20	20,18	6,14	20,2	531	7,13	5,92	18	1247
	30	30,63	5,68	20,2	545	11,55	5,82	18,3	1214
10	10	9,82	6,52	20,1	728	0,92	6,03	21,5	2510
	20	19,51	6,32	20,1	913	3,19	5,96	21,5	2520
	30	28,85	6,34	20,3	811	3,89	5,9	21,8	2280
20	10	9,24	6,73	22,8	2120	0,75	6,2	19,7	4310
	20	20,46	6,7	22,6	2160	2,15	6,18	20,1	4380
	30	29,16	6,71	22,6	1709	2,67	6,21	20,7	3630

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração equilíbrio.

Quando a concentração de metal foi mais elevada, ocorreu um pequeno aumento no valor do pH, porque, ao haver maior competição, e até repulsão, de iões Cu²⁺ entre si e com H⁺, terá diminuído a remoção por troca iónica e aumentado a remoção por adsorção eletrostática e por complexação/precipitação na forma de hidróxidos.

O valor da condutividade sobe muito logo após a mistura da concentração (água mais cobre) e a moringa (ver Tabela 5.5). As maiores diferenças de condutividade (entre o início e o final

dos ensaios) ocorreram nos ensaios com concentração de metal mais ($C_i = 10 \text{ mg/l}$) e quantidade de Moringa mais alta (20g), o que revela a maior permuta entre espécies catiónicas para as concentrações mais baixas, devido a menor competição entre os catiões, em especial quando a quantidade de moringa foi maior.

A remoção mássica de Cu, para o C_i mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade da semente de moringa moída, alcançando remoções de 6,86 mg/l (5g de moringa), 8,9 mg/l (10g de moringa) e 8,49 mg/l (20g de moringa), a que correspondem valores de q_s no equilíbrio de 0,27 mg/g, 0,17 mg/g e 0,085 mg/g, respetivamente.

Para $C_i = 20 \text{ mg/l}$ obteve-se remoções mássicas de 13,05 mg/l (5g de moringa), 16,32 mg/l (10g de moringa) e 18,31 mg/l (20g de moringa), a que correspondem valores de q_s de 0,52 mg/g, 0,33 mg/g e 0,27 mg/g, respetivamente. Para $C_i = 30 \text{ mg/l}$, obteve-se remoções mássicas de 19,08 mg/l (5g de moringa), 24,96 mg/l (10g de moringa) e 26,49 mg/l (20g de moringa), a que correspondem valores de q_s no equilíbrio de 0,76 mg/g, 0,50 mg/g e 0,26 mg/g, respetivamente.

Isto quer dizer que aumentando a carga do cobre e a quantidade da moringa, ainda existiam locais ativos para a adsorção e permuta iónica do metal. A remoção por complexação e precipitação na forma de hidróxidos de cobre e por adsorção eletrostática terão sido os mecanismos predominantes na remoção do cobre.

Os modelos de isotérmicas de Freundlich e Langmuir (Eq. (3.4) e Eq. (3.6)), respetivamente, foram ajustados aos resultados experimentais, tendo sido realizado ajustamento paramétrico dos valores de q_s no equilíbrio e calculados os parâmetros característicos dos modelos, através da minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores de q_s simulados pelos modelos e os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, que resultou no cálculo do erro de ajustamento (erro médio quadrático - EMQ) Eq. (5.2).

Para os dois modelos as curvas simuladas para cada valor de C_e , e os valores de q_s para o cobre, são representados graficamente nas Figuras 5.11 a 5.13, respetivamente. As expressões deduzidas para ambos os modelos estão apresentadas na tabela 5.6, podendo concluir-se que o modelo que melhor ajusta-se a cada massa de Moringa é o modelo de Langmuir.

Os resultados globais encontram-se no Anexo I.

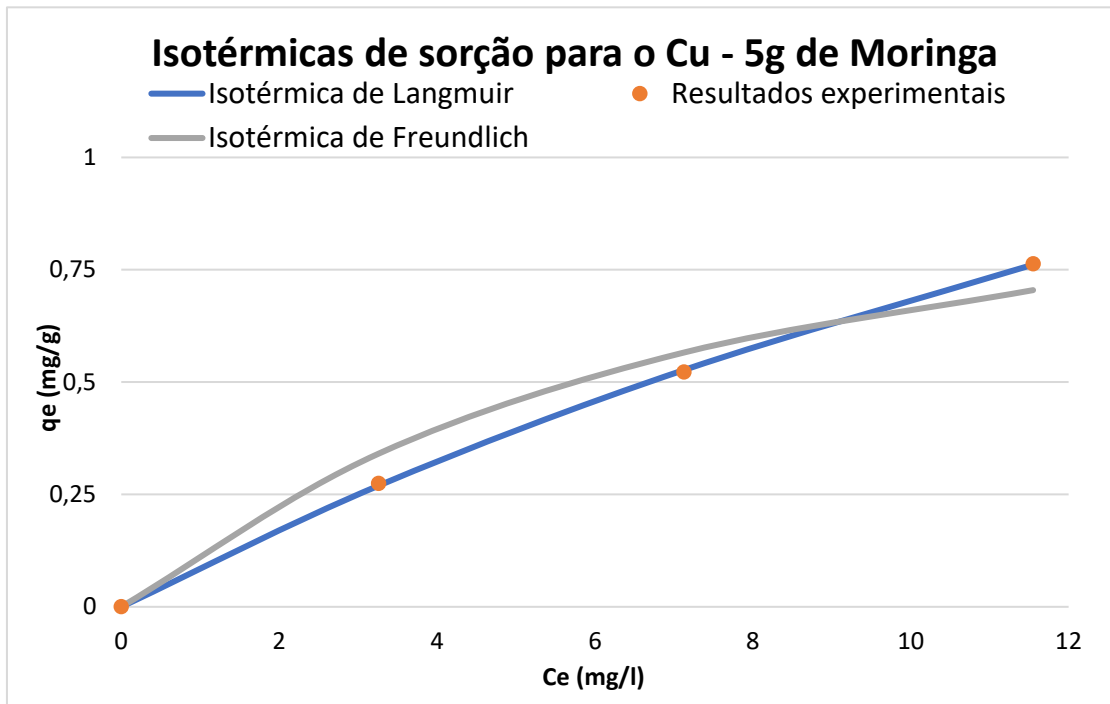


Figura 5.11 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 5 g de moringa)

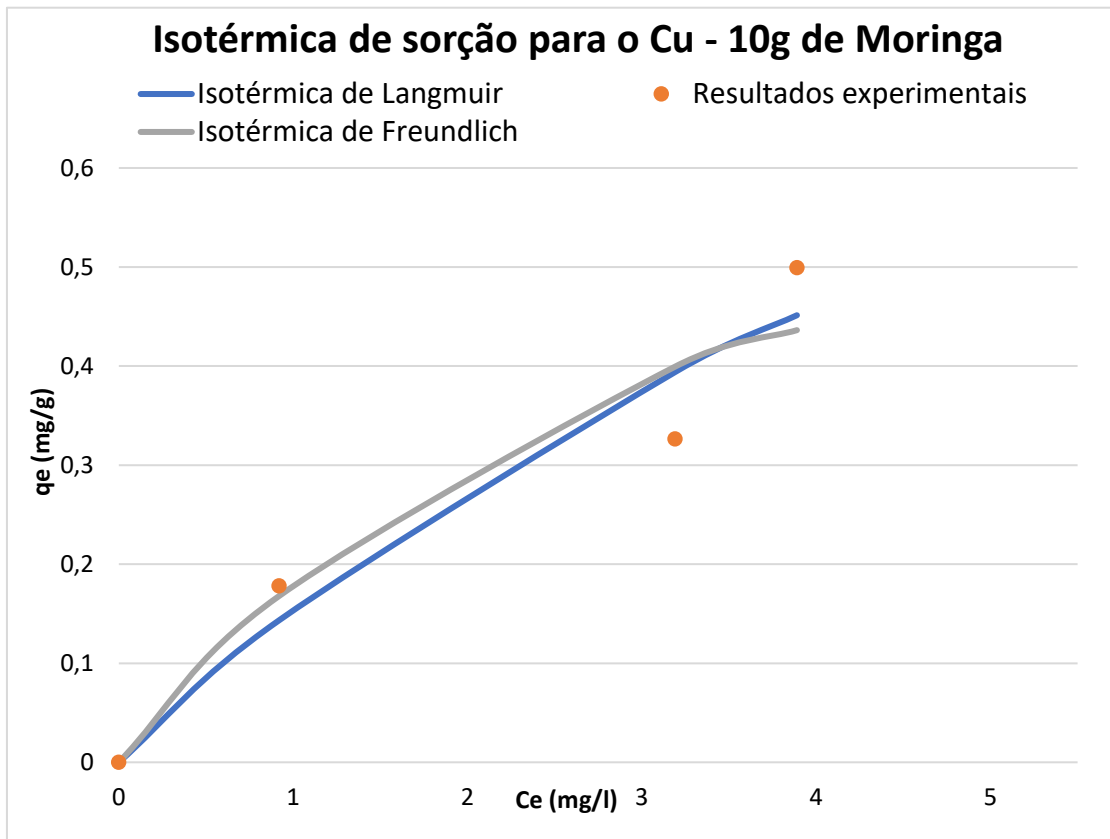


Figura 5.12 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 10 g de moringa)

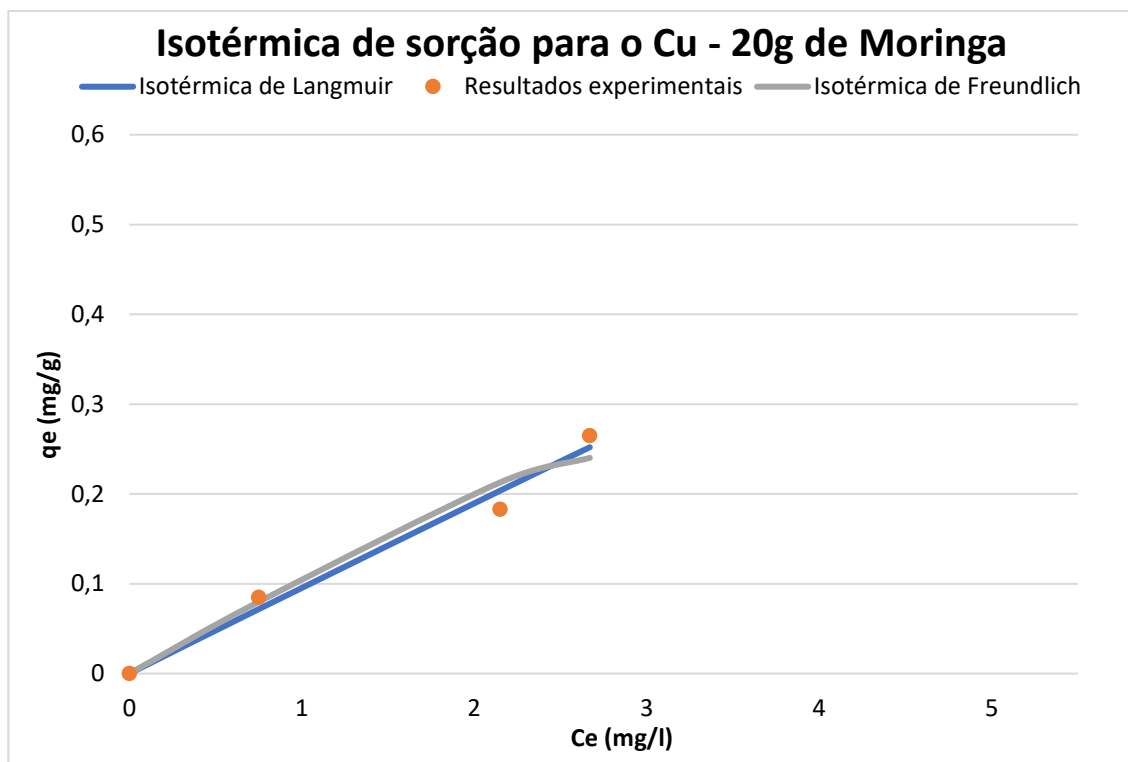


Figura 5.13 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com cobre e adição de 20 g de moringa)

Tabela 5.6 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre (ensaios com adição de 5 g, 10 g e 20 g de moringa)

Modelos para a isotérmica (Cobre)						
Massa	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e}$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
	Xm	Kl	ζMD	Kf	n	ζMD
5 g	2,690	0,034	0,007	0,001	1,510	0,103
10 g	1,347	0,130	0,144	0,183	2,334	0,156
20 g	13,769	0,007	0,083	0,116	3,438	0,117

5.3 Remoção de zinco

As Tabelas 5.7 e 5.8 representam os resultados obtidos nos ensaios realizados para o estudo da cinética de remoção do zinco, na presença e ausência da semente de moringa moída.

Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção do zinco com 5g de moringa

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Zn (mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH		6,88	6,76	6,83	6,62	6,43	6,12
T (°C)		20,0	20,0	21,9	23,5	23,6	20,7
Cond (µS/cm)		570,0	865,0	977,0	1101,0	1242,0	1525,0
Zn (mg/l)	10,0	9,87	6,62	5,52	4,95	4,71	4,51
pH		6,53	6,45	6,25	6,03	5,92	5,84
T (°C)		22,4	21,3	20,6	20,1	19,4	19,1
Cond (µS/cm)		555	838	949	1077	1237	1365
Zn (mg/l)	20,0	20,25	13,79	11,05	10,26	9,67	9,33
pH		6,32	6,27	6,18	5,97	5,81	5,67
T (°C)		22,5	21,8	21,2	20,6	19,6	19,4
Cond (µS/cm)		627	775	919	1044	1196	1488
Zn (mg/l)	30,0	29,78	20,34	17,15	16,03	15,12	14,60
pH		6,19	6,10	5,99	5,81	5,60	5,43
T (°C)		22,6	22,1	21,4	21,1	20,1	19,6
Cond (µS/cm)		587	767	906	1043	1172	1427

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de remoção de zinco sem moringa

Parâmetros	Ci (mg/L)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
Zn (mg/l)	10,0	9,87	9,87	9,87	9,87	9,87	9,87
pH		5,85	5,85	5,85	5,78	5,70	5,70
T (°C)		22,7	21,7	21,3	21,2	20	19,6
Cond (µS/cm)		35	34	34	35	38	43
Zn (mg/l)	20,0	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25
pH		5,68	5,71	5,75	5,47	5,57	5,66
T (°C)		22,7	21,7	21,2	21,4	19,9	19,6
Cond (µS/cm)		65	72	72	73	75	84
Zn (mg/l)	30,0	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8
pH		5,67	5,88	5,68	5,53	5,63	5,69
T (°C)		22,9	21,8	21,2	21,4	19,9	19,6
Cond (µS/cm)		92	97	97	99	102	113

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial

Nas Figuras 5.14 a 5.17 estão representadas a variação da temperatura, do pH, da condutividade e concentração do zinco ao longo do tempo de contato entre as soluções e a semente de moringa moída.

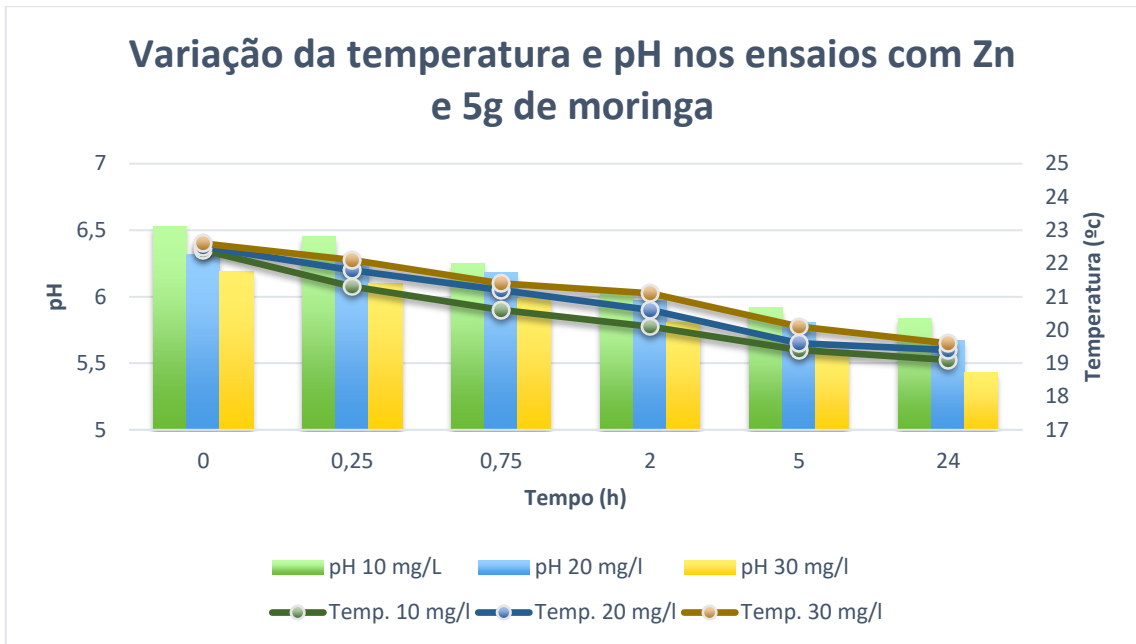


Figura 5.14 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com cobre e 5g de moringa

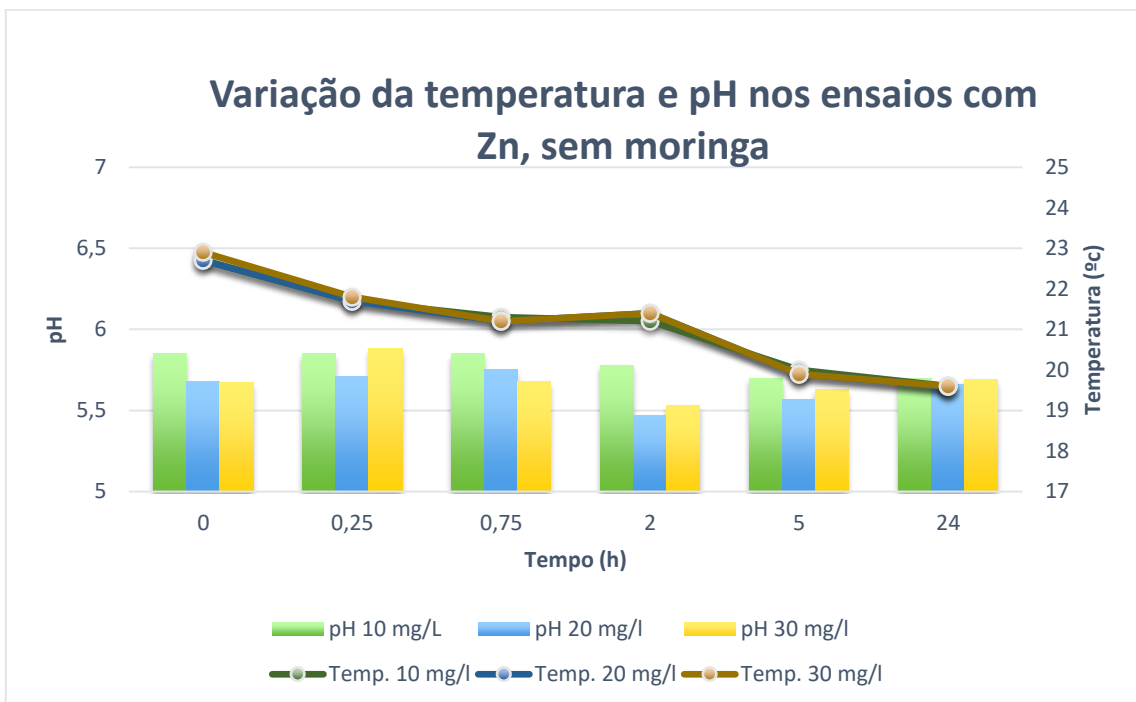


Figura 5.15 - Variação da temperatura e pH nos ensaios com zinco e sem moringa

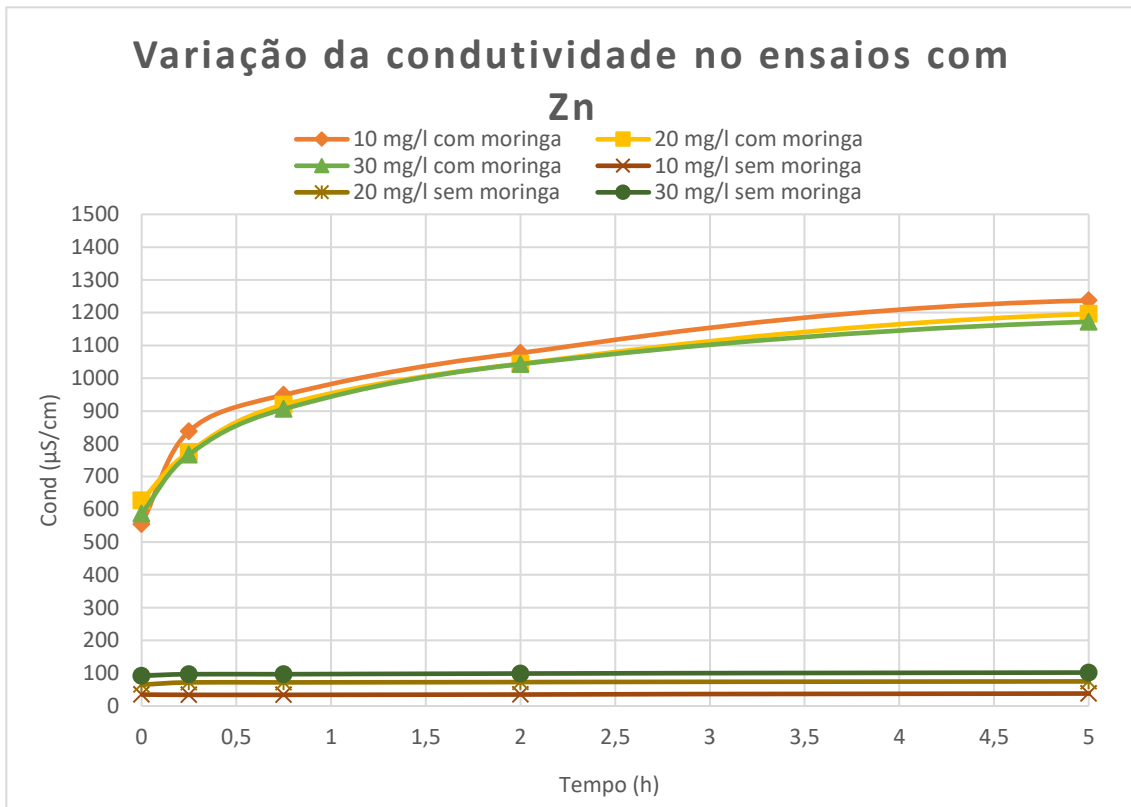


Figura 5.16 - Variação da condutividade nos ensaios com zinco com e sem 5g de moringa

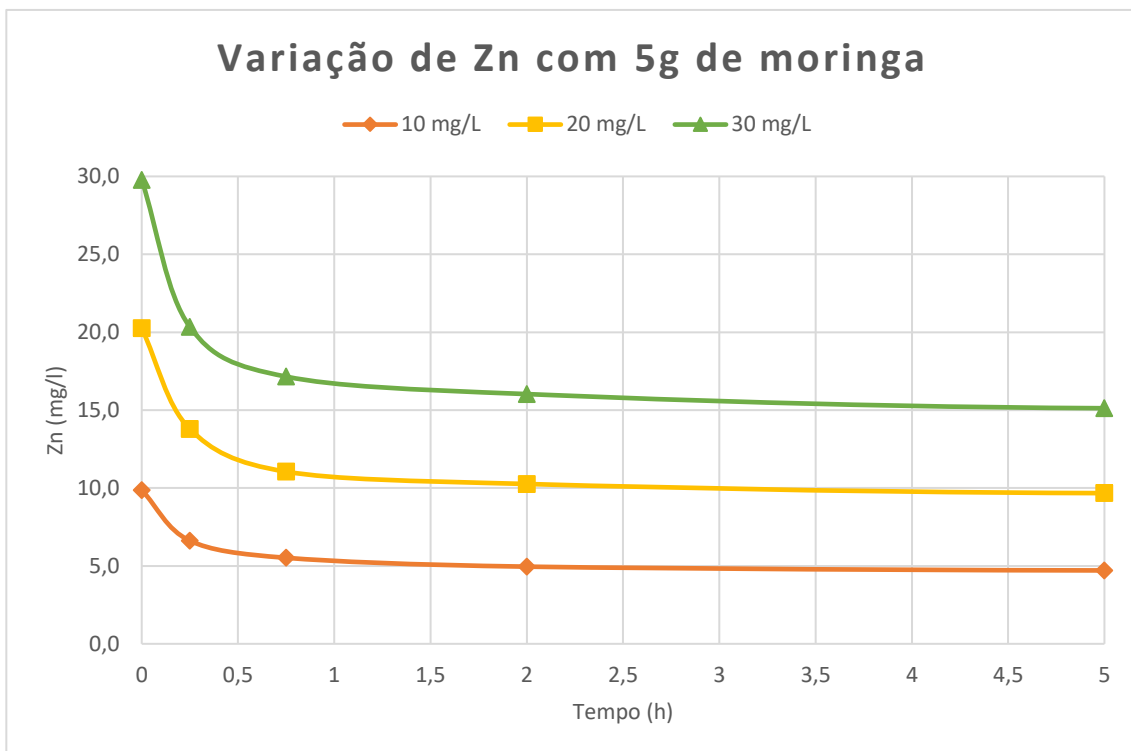


Figura 5.17 - Variação da concentração do zinco com 5g de moringa

À semelhança os resultados obtidos nos ensaios com o cobre, pode-se verificar uma subida no valor do pH, com maior evidência nas concentrações com 10 mg/l e 20 mg/l, constatando uma menor subida do pH na concentração com 30 mg/l. Contudo, a subida do valor do pH nas três concentrações com moringa foi maior nos ensaios com o zinco.

Ainda pode-se verificar que, para as três concentrações iniciais do zinco, ocorreu uma descida significativa da sua concentração nas duas primeiras horas de ensaio, e depois, atingindo assim um equilíbrio, mantendo a concentração quase que inalterada nas restantes 22 horas de ensaio. Os resultados obtidos nos ensaios com zinco são bastantes semelhantes aos resultados obtidos nos ensaios com o cobre, havendo uma ligeira diferença na velocidade com que o metal foi removido.

A eficiência de remoção do zinco ao longo do tempo foi calculada através da Eq. (5.1), sendo os valores acumulados ao longo do tempo de amostragem representados na Figura 5.18.

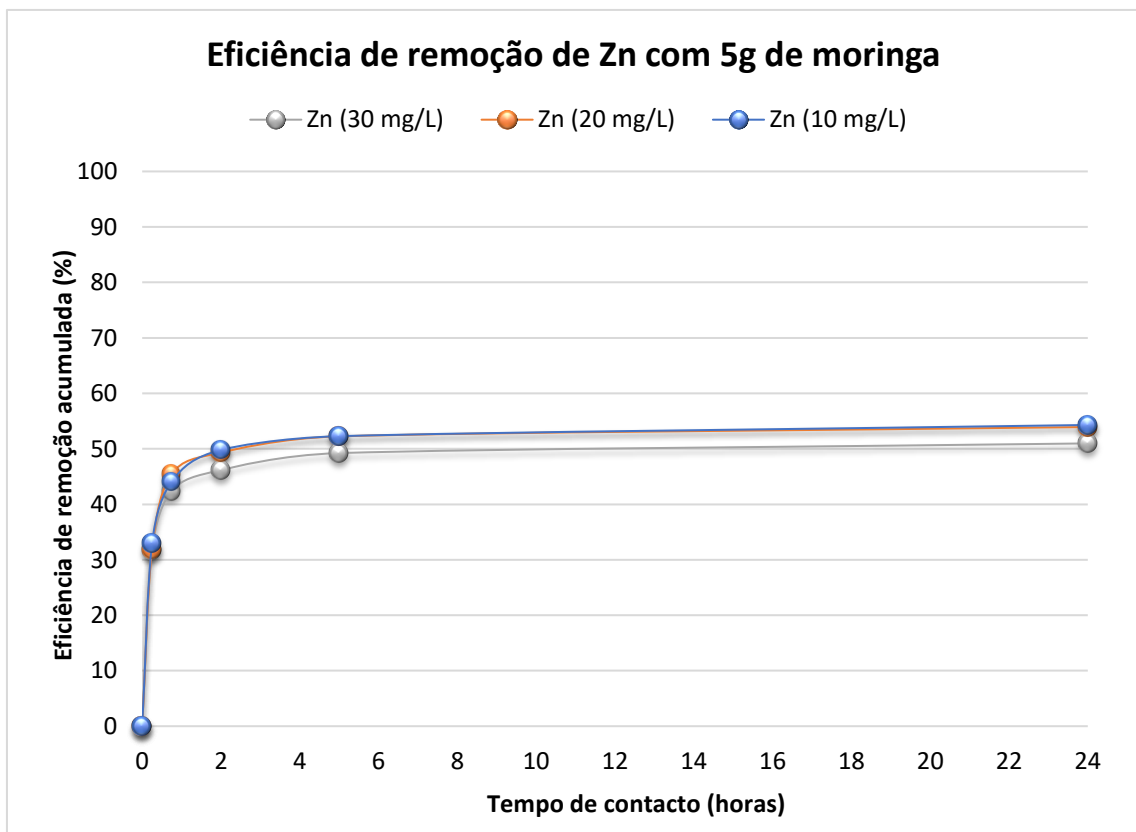


Figura 5.18 - Variação da eficiência de remoção do zinco nos ensaios com zinco e 5g de moringa

Nas duas primeiras horas foi onde verificou-se uma maior variação da eficiência de remoção acumulada do zinco, para as três concentrações de zinco, acabando por estabilizar quando foi atingido o equilíbrio. Comparando, com as eficiências de remoção do cobre, pode-se verificar que a eficiência de remoção do zinco é menor. Apresentando assim, os seguintes valores de eficiência de remoção para o zinco:

- ✓ 54,30 % para $C_i = 10$ mg/l;
- ✓ 53,93 % para $C_i = 20$ mg/l
- ✓ 50,97 % para $C_i = 30$ mg/l

A eficiência de remoção mais alta ocorre na concentração com C_i mais baixa, tendo sido removido 54,30 % do metal.

5.3.1 Cinética de remoção do zinco (série II.1)

A partir dos resultados experimentais da variação do zinco, realizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.1)), para determinar a cinética de remoção do zinco, tendo sido calculado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento [34].

Os valores de q_s foram obtidos através da Eq. (3.2). Os resultados obtidos mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Tabela 5.9), indicando que a velocidade de remoção do cobre ocorre de acordo com a expressão da Eq. (3.1).

A figura 5.19 representa graficamente os resultados experimentais e simulados de q_s , de acordo com a Eq. (3.1).

Tabela 5.9 - Resultados para a cinética de remoção do zinco (ensaios com adição de 5g de moringa)

C_i (teórica mg/l)	C_i (exp mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	k	ζ_{MD}
10	9,9	4,71	0,21	3,519	0,056
20	20,3	9,67	0,42	3,469	0,045
30	29,8	15,12	0,59	3,738	0,055

C_i : Concentração inicial; C_e : Concentração de equilíbrio; exp: experimental; q_e : Valor de q_s no equilíbrio

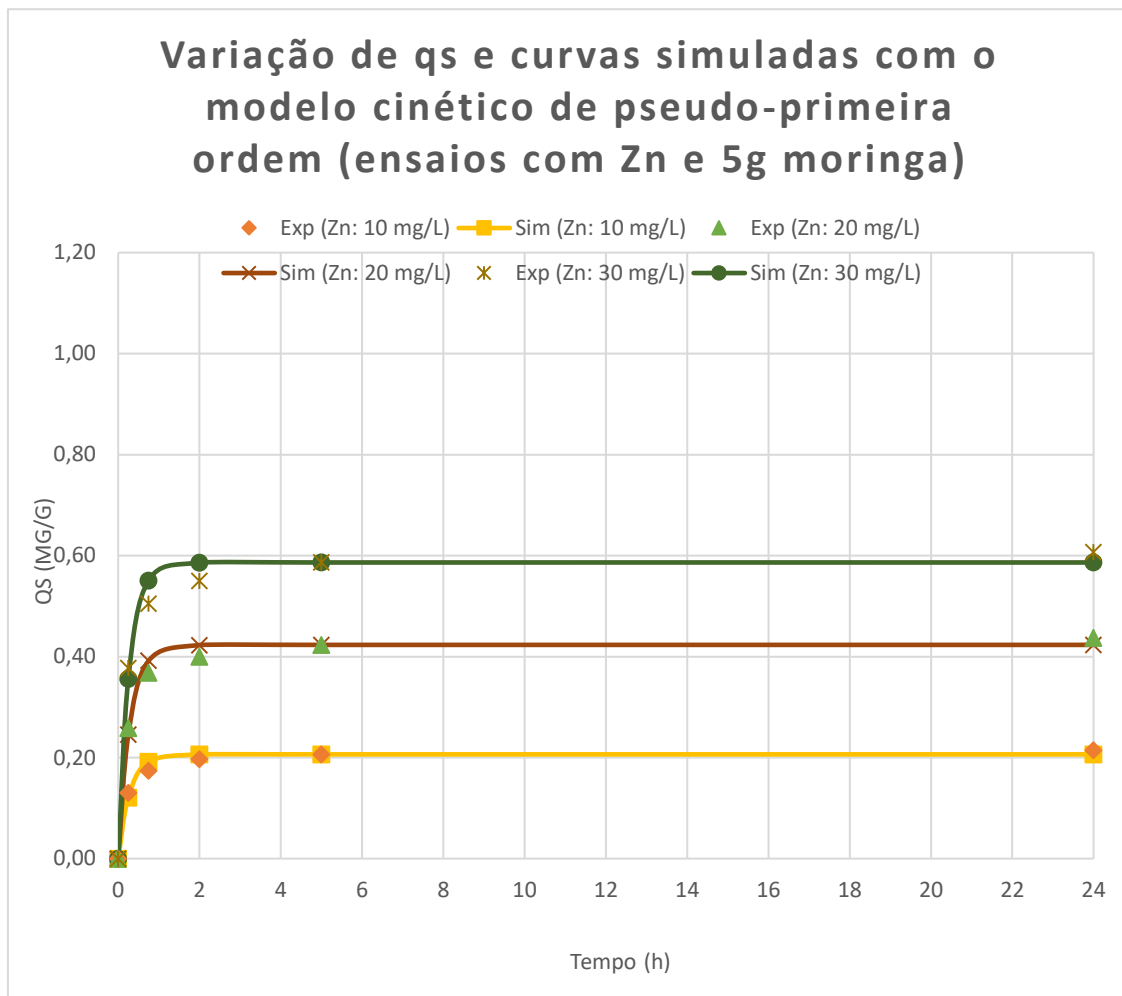


Figura 5.19 - Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo de pseudo-primeira ordem (ensaios para determinação da cinética de remoção de zinco com adição de 5g de moringa)

5.3.2 Isotérmicas para a remoção de zinco (série II.2)

Os resultados obtidos nos ensaios com a adição de Moringa para o estudo das isotérmicas de sorção com o zinco, após um período de mistura de 24 horas são apresentados na tabela 5.10, respetivamente. Relacionando, o instante inicial das misturas ($t= 0$ horas) com o instante final das misturas ($t= 24$ horas), pode-se verificar que ocorreu uma diminuição do valor do pH após 24 horas de misturas. Esta circunstância poderá ter estado relacionada com a troca catiónica entre o H^+ e o Zn^{2+} com as bases de troca Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , que terá sido menos favorecida quando a concentração de metal foi mais baixa, e que terá levado à diminuição do valor do pH da fase líquida nos ensaios.

Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com zinco (com adição de 5g, 10g e 20g de moringa)

Massa de Moringa(g)	Ci (teórico, mg/l)	Tempo de ensaio							
		0 horas				24 horas			
		Ci (mg/l)	pH	T (°C)	Con (µS/cm)	Ce (mg/l)	pH	T (°C)	Con (µS/cm)
5	10	9,87	6,53	22,4	555	4,51	5,84	19,1	1365
	20	20,25	6,32	22,5	627	9,33	5,67	19,4	1488
	30	29,78	6,19	22,6	587	14,6	5,43	19,6	1427
10	10	10,11	6,4	19,3	1000	3,52	5,89	19,6	2500
	20	20,36	6,31	19,2	1011	6,33	5,81	20	2300
	30	29,83	6,2	19,4	976	8,11	5,59	20,6	2160
20	10	10,61	6,63	20,9	1596	2,91	6,07	18,4	4420
	20	19,55	6,61	20,9	1929	5,12	6,05	19,0	4440
	30	29,87	6,6	21,2	1615	5,33	6,01	20,4	3660

T: Temperatura; Cond: Condutividade; Ci: Concentração inicial; Ce: Concentração equilíbrio.

Quando a concentração de metal foi mais elevada, ocorreu uma maior diminuição do valor do pH, porque, ao haver maior competição, e até a repulsão, de iões de Zn^{2+} entre si e com o H^+ , terá diminuído a remoção por troca iónica e aumentado a remoção por adsorção eletrostática e por complexação/precipitação na forma de hidróxidos. O valor da condutividade sobe muito logo após a mistura da concentração (água mais zinco) e a moringa (ver Tabela 5.10). As maiores diferenças de condutividade (entre o início e o final dos ensaios) ocorreram nos ensaios com concentração de metal mais (Ci = 10 mg/l) e quantidade de moringa mais alta (20g), o que revela a maior permuta entre espécies catiónicas para as concentrações mais baixas, devido a menor competição entre os catiões, em especial quando a quantidade de moringa foi maior.

Tal como o cobre a remoção mássica do zinco, para o Ci mais baixo (10 mg/l), aumentou quando foi aumentada a quantidade de Moringa, alcançando remoções de 5,36 mg/l (5g de moringa), 6,59 mg/l (10g de moringa) e 7,7 mg/l (20g de moringa), a que correspondem valores de qs no equilíbrio de 0,21 mg/g, 0,13 mg/g e 0,077 mg/g, respetivamente.

Para Ci = 20 mg/l obteve-se remoções mássicas de 10,92 mg/l (5g de Moringa), 14,03 mg/l (10g de Moringa) e 14,43 mg/l (20g de Moringa), a que correspondem valores de qs no equilíbrio de 0,44 mg/g, 0,28 mg/g e 0,25 mg/g, respetivamente. Para Ci = 30 mg/l, obteve-se remoções mássicas de 15,18 mg/l (5g de moringa), 21,72 mg/l (10g de moringa) e 24,54

mg/l (20g de moringa), a que correspondem valores de q_s no equilíbrio de 0,61 mg/g, 0,43 mg/g e 0,25 mg/g, respetivamente.

Neste caso, pode-se verificar que a remoção do zinco foi inferior quando comparado com a remoção do cobre, sobretudo para a concentração de 10 mg/l.

Para o ajustamento dos resultados experimentais, foi aplicado os modelos de isotérmicas de Freundlich e Langmuir com as Eq. (3.4) e Eq. (3.6) respetivamente, tendo sido realizado o ajustamento paramétrico dos valores de q_s no equilíbrio e calculados os parâmetros característicos dos modelos, através da minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores de q_s simulados pelos modelos e os valores de q_s calculados a partir dos resultados experimentais, que resultou no cálculo do erro de ajustamento (erro médio quadrático - EMQ) com a Eq. (5.2).

Para os dois modelos as curvas simuladas para cada valor de C_e , e os valores de q_s para o zinco, são representados graficamente nas Figuras 5.20 a 5.22, respetivamente. As expressões deduzidas para ambos os modelos estão apresentadas na tabela 5.11, podendo concluir-se que o modelo que melhor ajusta-se a cada massa de Moringa é o modelo de Langmuir.

Os resultados globais encontram-se no Anexo II.

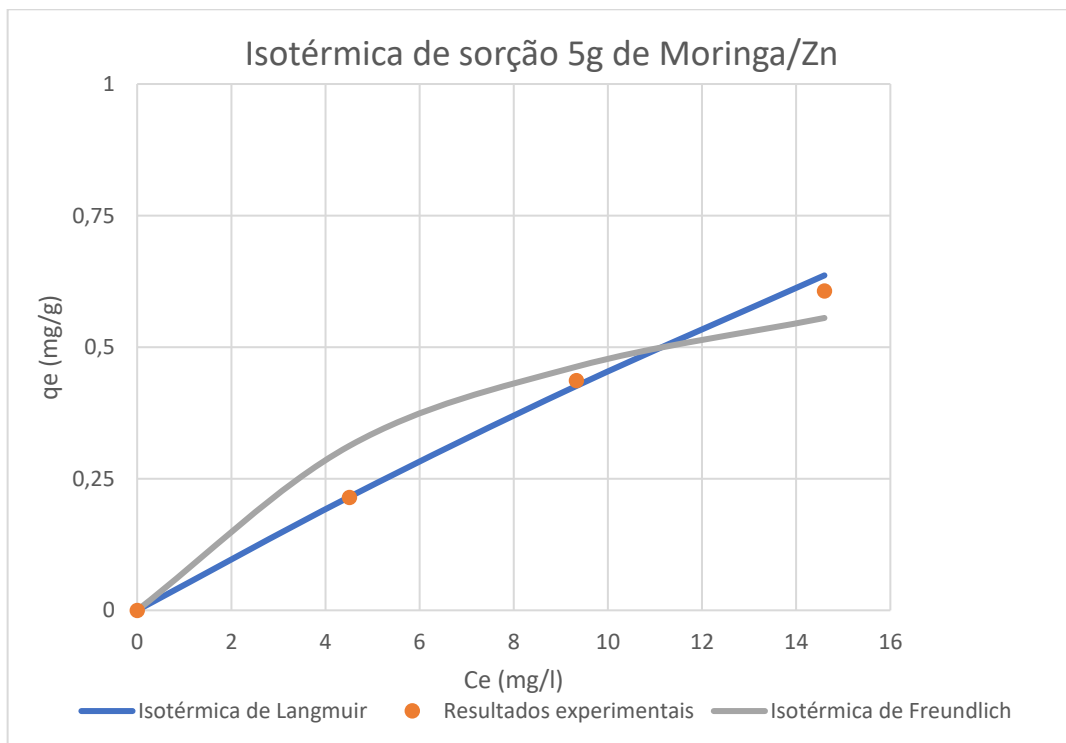


Figura 5.20 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaios com zinco e adição de 5 g de moringa)

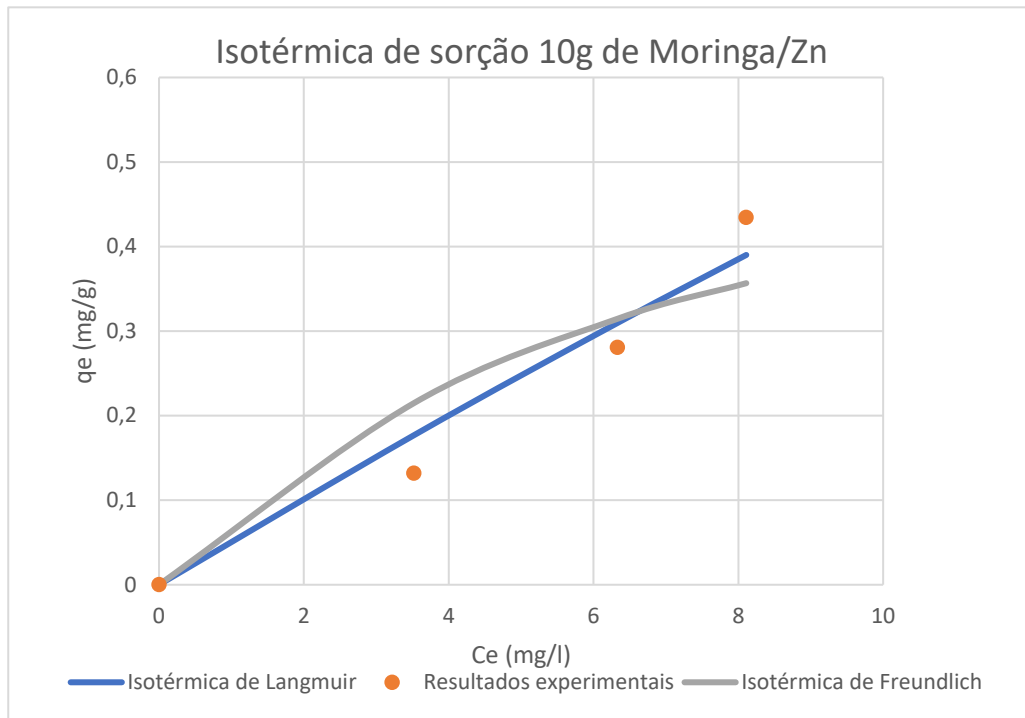


Figura 5.21 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com zinco e adição de 10 g de moringa)

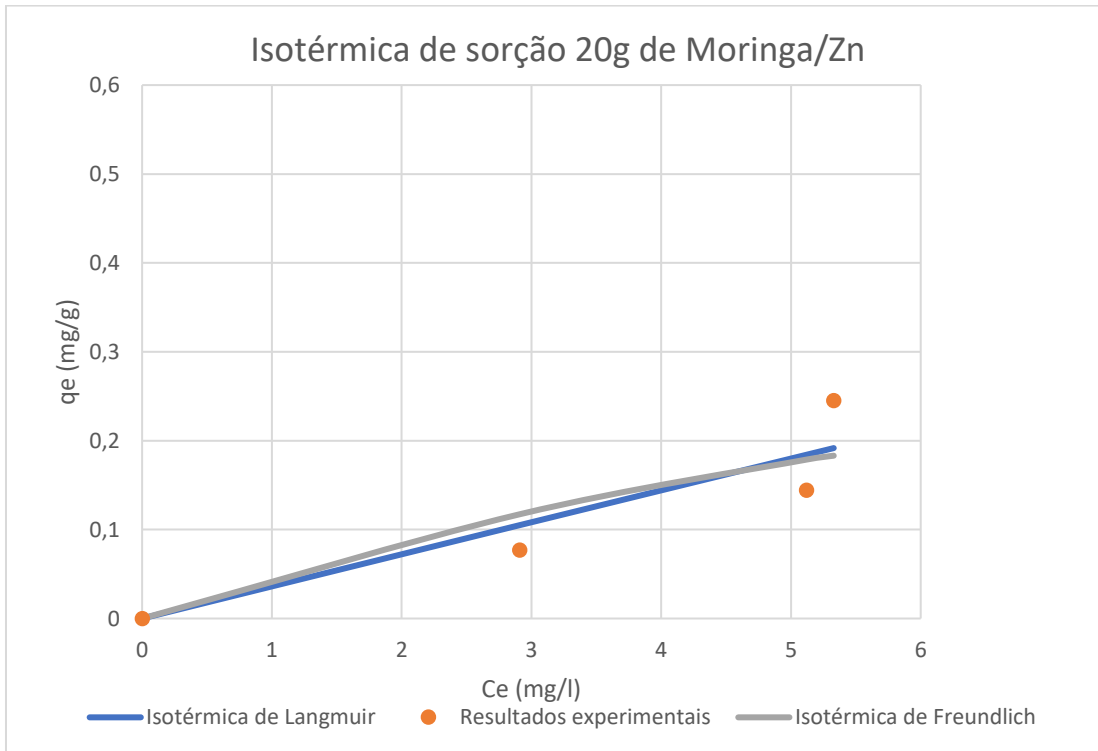


Figura 5.22 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir (ensaio com zinco e adição de 20 g de moringa)

Tabela 5.11 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o zinco (ensaio com adição de 5 g, 10 g e 20 g de Moringa)

Modelos para a isotérmica (zinco)						
Massa	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{(1 + K_l \times C_e)}$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
	Xm	Kl	ζMD	Kf	n	ζMD
5 g	4,995	0,01	0,040	0,001	2,1	0,147
10 g	5,2	0,01	0,130	0,001	2,556	0,222
20 g	24,99956	0,001449585	0,246	0,001	3,99	0,277

5.4 Análise comparativa da remoção de metais

Nas Tabelas 5.12 e 5.13 é apresentado o resumo dos resultados obtidos nos ensaios com ambos os metais.

Tabela 5.12 - Resultados obtidos com o zinco

Massa de Moringa(g)	Ci (teorico) (mg/l)	Ci (exp)(mg/l)	qs (exp) (mg/g)
5	10	9,87	0,214
	20	20,25	0,437
	30	29,78	0,607
10	10	10,11	0,132
	20	20,36	0,281
	30	29,83	0,434
20	10	10,61	0,077
	20	19,55	0,144
	30	29,87	0,245

Tabela 5.13 - Resultados obtidos com o cobre

Massa de Moringa(g)	Ci (teorico) (mg/l)	Ci (exp)(mg/l)	qs (exp) (mg/g)
5	10	10,12	0,274
	20	20,18	0,522
	30	30,63	0,763
10	10	9,82	0,178
	20	19,51	0,326
	30	28,85	0,499
20	10	9,24	0,085
	20	20,46	0,183
	30	29,16	0,265

Pode observar-se que, independentemente da concentração de metal e da massa de moringa utilizada, a remoção de cobre foi sempre mais elevada com taxas de sorção que são 10 a 30% superiores das obtidas com o zinco.

6 Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

6.1 Conclusões

A *Moringa oleífera* Lam. (de nome comum moringa) é uma planta que já é utilizada no tratamento de águas para fins potáveis, nomeadamente para a remoção de cor e turvação, associados à presença de matéria orgânica, ferro e manganês nas águas brutas. Esta dissertação pretendeu testar uma aplicação alternativa das sementes de moringa, como adsorvente para a remoção de metais pesados, nomeadamente do cobre e zinco, que estão presentes em vários efluentes líquidos produzidos por atividades antropogénicas.

A caracterização da semente aponta para que tenha características reativas para poder atrair cátions de uma fase aquosa, como os metais pesados.

Os resultados mostram que a sorção de ambos os metais na moringa terá ocorrido através dos mecanismos de adsorção eletrostática, permuta catiónica (com cátions H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) e complexação/precipitação na forma de hidróxidos. A variação das concentrações de H^+ , OH^- , cátions de bases de troca e cátions metálicos na fase aquosa terão levado à alteração do pH do meio, que pode ter condicionado o grau de ionização do metal e a sua solubilidade, daí tendo resultado a predominância de diferentes mecanismos de sorção.

As condições de pH favoreceram mais a remoção de cobre, que apresentou taxas de sorção superiores às do zinco. Independentemente da quantidade de semente utilizada ou da concentração de metal, a remoção de ambos os metais ocorreu nas duas primeiras horas de contato, de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem. O modelo de isotérmicas de Freundlich ajusta melhor para a remoção de ambos os metais, independentemente das condições experimentais utilizadas.

Assim, a moringa pode ser considerada como material adsorvente para a remoção de metais pesados de efluentes líquidos.

6.2 Perspetivas de trabalho futuro

Este trabalho pode ser aprofundado no futuro, antevendo-se que poderão ser estudados os seguintes tópicos:

- 1) Avaliação da remoção de outros metais pesados constituintes de efluentes líquidos, utilizando a variação de temperatura, concentração e pH e ensaios em descontínuo e contínuo.
- 2) Determinação das concentrações de espécies hidratadas e de aniões e cátions em solução após os ensaios, para melhor avaliar os mecanismos de sorção.

3) Estudo da viabilidade económica e ambiental da utilização da moringa em estruturas de tratamento e infiltração.

Referências Bibliográficas

- [1] Dias, L. “Avaliação da Capacidade Reativa da Componente Fina dos Solos Residuais para a Remoção de Poluentes,” Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal., 2014.
- [2] Silva, F. “Avaliação da capacidade reativa de solos residuais destinados à infiltração de águas residuais tratadas,” Universidade da Beira Interior, 2015.
- [3] Silva, A. “AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TRATAMENTO DE UM BIOFILTRO COM UTILIZAÇÃO DE AGREGADOS GEOPOLIMÉRICOS ARTIFICIAIS,” Universidade da Beira Interior, 2010.
- [4] Silva, I. “Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais,” UBI, Covilhã, Portugal, 2013.
- [5] Mendes, C. “Avaliação do potencial de utilização de lamas de ETA para a remoção de metais pesados,” Universidade da Beira Interior, 2012.
- [6] Coelho, G. “Avaliação da capacidade reativa de uma lama de ETA para a remoção de metais pesados de escorrências rodoviárias,” Universidade da Beira Interior, 2016.
- [7] Ribeiro, S. “Utilização de resíduo de polimento de porcelanato para remoção de cobre e zinco de escorrências rodoviárias,” Universidade da Beira Interior, 2015.
- [8] Carapito, L. “Avaliação da capacidade reativa de resíduo de queima de biomassa vegetal para a remoção de cobre e zinco de efluentes líquidos,” Universidade Beira Interior, 2016.
- [9] Silva, B. “Tese” U. F. de Rio Grande do Norte, 2012.
- [10] Okuda, T. Baes, A. and Nishijima, W. “ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF COAGULANT EXTRACTED FROM MORINGA OLEIFERA SEED BY SALT SOLUTION,” vol. 35, no. 2, pp. 405-410, 2001.
- [11] Mendes, F. and Coelho, N. “Estudo Do Uso Da Moringa Oleifera Para Remoção De Prata E Manganês Em Águas,” pp. 1-18.
- [12] Bezerra, A. Momenté, V. and Medeiros, S. “Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato,” *Hortic. Bras.*, vol. 22, no. 2, pp. 295-299, 2004.
- [13] Kwaambwa, H. and Maikokera, R. “Infrared and circular dichroism spectroscopic characterisation of secondary structure components of a water treatment coagulant protein extracted from *Moringa oleifera* seeds,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 64, no. 1, pp. 118-125, 2008.

- [14] Katayon, S. *et al.*, “Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 13, pp. 1455-1460, 2006.
- [15] Sánchez, N. Spörndly, E. and Ledin, I. “Effect of feeding different levels of foliage of *Moringa oleifera* to creole dairy cows on intake, digestibility, milk production and composition,” *Livest. Sci.*, vol. 101, no. 1-3, pp. 24-31, 2006.
- [16] Okuda, T., Baes, A. Nishijima, W. and Okada, M. “Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed,” *Water Res.*, vol. 33, no. 15, pp. 3373-3378, 1999.
- [17] Mani, S., Jaya, S. and Vadivambal, R. “Optimization of Solvent Extraction of *Moringa (Moringa Oleifera)* Seed Kernel Oil Using Response Surface Methodology,” *Food Bioprod. Process.*, vol. 85, no. 4, pp. 328-335, 2007.
- [18] Muyibi, S. and Evison, L. “*Moringa oleifera* seeds for softening hardwater,” *Water Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 1099-1104, 1995.
- [19] Ndabigengesere, A. and Subba Narasiah, K. “Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds,” *Water Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 781-791, 1998.
- [20] Amagloh, F. and Benang, A. “Effectiveness of *Moringa Oleifera* Seed as Coagulant for Water Purification,” *African J. Agric. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 119-123, 2009.
- [21] Okuda, T., Baes, A., Nishijima, W. and Okada, M. “Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in *Moringa oleifera* seeds,” *Water Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 830-834, 2001.
- [22] Sharma, P., Kumari, P. Srivastava, M. and Srivastava, S. “Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 2, pp. 474-477, 2007.
- [23] Bhuptawat, H., Folkard, G., and Chaudhari, S. “Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1-2, pp. 477-482, 2007.
- [24] Akhtar, M., Hasany, s., Bhangar, M. and Iqbal, S. “Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 546-556, 2007.
- [25] Heredia, J. and Martín, J. “Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1-3, pp. 1215-1218, 2009.
- [26] Bhattacharya, S., Das, A. and Banerji, N. “Chemical investigations on the gum exudate from sajna (*Moringa oleifera*),” *Carbohydr. Res.*, vol. 102, no. 1, pp. 253-262, 1982.
- [27] S. Bhatia, Z. Othman, and A. L. Ahmad, “Pretreatment of palm oil mill effluent (POME)

- using *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1-2, pp. 120-126, 2007.
- [28] Bhatia, S., Othman, Z. and Ahmad, A. “Coagulation-flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: Optimization studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 133, no. 1-3, pp. 205-212, 2007.
- [29] Ghebremichael, K., Gunaratna, K., Henriksson, H., Brumer, H. and Dalhammar, G. “A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed,” *Water Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 2338-2344, 2005.
- [30] *NP-83 1965 Determinação da densidade das partículas.* .
- [31] Fernandes, M. “*Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais*”, Volume 1, 2ª edição. FEUP, Porto, 2011.
- [32] Trussel, R. “Water treatment: the last 30 years,” pp. 87-98, 2006.
- [33] Kawamura, S. “Two stage filtration,” *AWWA, Denver*, v. 77, n. 12, pp. 42-47, 1985.
- [34] Hurst, A., Edwards, M., Chipps, M., Jefferson, B. and Parsons, S. “The impact of rainstorm events on coagulation and clarifier performance in potable water treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 321, no. 1-3, pp. 219-230, 2004.
- [35] Duan, J. and Gregory, J. “Coagulation by hydrolysing metal salts,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100-102, no. SUPPL., pp. 475-502, 2003.
- [36] Alves, C. “*Tratamento de Águas de Abastecimento*”. 2007.
- [37] Jiang, J. and Lloyd, B. “Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 1397-1408, 2002.
- [38] Vimonses, V., Jin, B., Chow, C. and Saint, C. “Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1-3, pp. 941-947, 2009.
- [39] Menkhous, T., Anderson, J., Lane, S. and Waddell, E. “Polyelectrolyte flocculation of grain stillage for improved clarification and water recovery within bioethanol production facilities,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 7, pp. 2280-2286, 2010.
- [40] Eisenlauer, J. and Horn, D. “Fibre-optic on-line flocculant dose control in water treatment operations,” *Colloids and Surfaces*, vol. 25, no. 2-4, pp. 111-129, 1987.
- [41] Zouboulis, A. and Traskas, G. “Comparable evaluation of various commercially available aluminium-based coagulants for the treatment of surface water and for the post-treatment of urban wastewater,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, no. 10, pp. 1136-1147, 2005.
- [42] Rawlings, M., Fitzpatrick, C., Gregory, J. and Wetherill, A. “The effect of polymeric flocculants on floc strength and filter performance,” *Water Sci. Technol.*, vol. 53, no.

- 7, pp. 77-85, 2006.
- [43] Albuquerque, A. "Tratamento a águas residuais - 2ª versão". 2003.
- [44] Branco, S. "Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária", 3ª Edição. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1986.
- [45] CLARISSE, E., AMORIM, M. LUCAS, M. "Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados," *Rev. Química Ind. n. 715*, pp. 16-24, 1999.
- [46] Metcalf, A. and EDDY, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*, 3ª ed. New York, 1991.
- [47] Ramísio, P. "Retenção de metais pesados de escorrência rodoviárias por filtração reactiva," Universidade do Minho, Braga, 2007.
- [48] Sposito, G. "The Chemistry of Soils". 2nd ed. Oxford University Press, Inc., New York. 2008.
- [49] Noll, H., Gounaris, V., *Adsorption Technology for air and water pollution control*. Lewis Publishers: Michigan, 1992.
- [50] Worch, E. "Adsorption Technology in Water Treatment". 2012.
- [51] Wilcox, D., Chang, E., Dickson, K. and Johansson, K. "Microbial growth associated with granular activated carbon in a pilot water treatment facility," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 46, no. 2, pp. 406-416, 1983.
- [52] Snoeyink, R., Summers, V. "Adsorption of organic compounds". In: *American Public Health Association*. 1999.
- [53] Brandão, A., Silva, C. "Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado". in: *Pádua, V. L. (coord). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. 2006.
- [54] Di Bernardo, M., Luca, L., Kuroda, S., Pegorer, E. "oxidação. in: *Pádua, V. L. (coord). contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para o consumo humano*" - PROSAB - Programa de pesquisa em Saneamento Básico. Belo Horizonte., 2006.
- [55] Svrcek, C. and Smith, D. "Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review," *J. Environ. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 155-185, 2004.
- [56] Geada, O. "Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho," p. 137, 2006.
- [57] Teixeira, A. "Remoção de metais pesados de efluentes industriais mediante técnicas de absorção, utilizando como absorventes argilas nacionais," Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal., 2000.

- [58] Volesky, B. "*Biosorption of Heavy Metals*". Boston, 1990.
- [59] Costa, J. "*Caracterização e constituição do solo*", 8ª. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian., 2011.
- [60] Knox, R. "*Subsurface Transport and Fate Processes*". Florida, USA: Lewis Publishers., 1993.
- [61] Fiúza, A. "Proteção e reabilitação de solos e aquíferos contaminados," 2004.
- [62] COSTA, P. "Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/Ba," Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil., 2002.
- [63] Martins, M. "Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reativa: efeito da constituição do meio do meio filtrante," Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2011.
- [64] Neto, N. "Adsorção de Micropoluentes por Casca de Pinheiro," Porto, 2002.
- [65] Vasconcelos, H. "Equilíbrio de adsorção de íões metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reactivos (RA 2 e RL 16) e agente complexante (H2FMBME).," Florianópolis, Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [66] Bedient, C., Rifai, H. e Newell, "*Groundwater contamination - transport and remediation*", Prentice Hall PTR,. New Jersey, EUA, 1999.

Anexos

Anexo I - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção

I.1 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção do cobre.

Nos Quadros I.1 a I.3 estão apresentados os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 4.3.1.1 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.2.1.

Quadro I.1 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - cobre (10 mg/L) e 5g de Moringa.

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
10	10,1	4,8

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,068	0,061	0,0046	0,0000
0,75	0,147	0,143	0,0217	0,0000
2	0,214	0,226	0,0458	0,0001
5	0,254	0,253	0,0647	0,0000
24	0,274	0,254	0,0753	0,0004

EMQ	k1 (h-1)
0,054	1,1

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,2120	0,0006

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.2 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - cobre (20 mg/L) e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
20	20,2	8,2

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,181	0,168	0,0327	0,0002
0,75	0,354	0,358	0,1253	0,0000
2	0,478	0,493	0,2289	0,0002
5	0,515	0,515	0,2650	0,0000
24	0,522	0,515	0,2725	0,0001

EMQ	k1 (h-1)
0,022	1,6

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,9244	0,0004

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.3 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - cobre (30 mg/L) e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
30	30,6	14,8

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,241	0,194	0,0580	0,0022
0,75	0,446	0,444	0,1993	0,0000
2	0,632	0,683	0,3989	0,0026
5	0,752	0,750	0,5661	0,0000
24	0,763	0,752	0,5825	0,0001

EMQ	k1 (h-1)
0,052	1,2

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,8048	0,0050

exp: experimental; sim: simulado.

I.2 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação da cinética de remoção do zinco.

Nos Quadros I.4 a I.6 estão apresentados os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico do modelo de pseudo-primeira ordem com os dados obtidos nos ensaios experimentais com zinco descritos no ponto 4.3.2.1 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.3.1.

Quadro I.4 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - zinco (10 mg/L) e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
10	9,9	5,0

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0
0,25	0,130	0,121	0,0169	0,0001
0,75	0,174	0,192	0,0303	0,0003
2	0,197	0,206	0,0387	0,0001
5	0,206	0,206	0,0426	0,0000
24	0,214	0,206	0,0459	0,0001

EMQ	k1 (h-1)
0,056	3,5

Σ (q(exp)^2)	Σ ((q(sim)-q(exp))^2)
0,1744	0,0006

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro I.5 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem - zinco (20 mg/L) e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
20	20,3	10,3

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp)^2	(q(sim)-q(exp))^2
0	0	0	0	0
0,25	0,258	0,245	0,0668	0,0002
0,75	0,368	0,392	0,1354	0,0006
2	0,400	0,423	0,1597	0,0005
5	0,423	0,423	0,1791	0,0000
24	0,437	0,423	0,1908	0,0002

EMQ	k1 (h-1)
0,045	3,5

Σ (q(exp)^2)	Σ ((q(sim)-q(exp))^2)
0,7318	0,0015

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro 1.6 - Resultados para o ajustamento paramétrico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem com zinco (30 mg/L) e 5g de Moringa.

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (experimental) (mg/L)	Ce (mg/L)
30	29,8	16,0

t (h)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0
0,25	0,378	0,356	0,1426	0,0005
0,75	0,505	0,551	0,2552	0,0021
2	0,550	0,586	0,3025	0,0013
5	0,586	0,586	0,3439	0,0000
24	0,607	0,586	0,3687	0,0004

EMQ	k1 (h-1)
0,055	3,7

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
1,4129	0,0043

exp: experimental; sim: simulado.

Anexo II - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção

II.1 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção do cobre.

Nos Quadros II.1 a II.6 estão apresentados os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico dos modelos de isotérmica de sorção (Langmuir e Freundlich) com os dados obtidos nos ensaios experimentais com cobre descritos no ponto 4.3.1.2 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.2.2.

Quadro II.1 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir com cobre e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,12	3,26	0,2744	0,270	0,075	0,0000
20	20,18	7,13	0,522	0,527	0,272	0,0000
30	30,63	11,55	0,7632	0,761	0,582	0,0000

EMQ	Xm	Kl
0,007	2,69	0,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,9303	0,0001

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.2 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo isotérmico de Freundlich com cobre e 5g de Moringa

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,12	3,26	0,2744	0,341	0,075	0,0044
20	20,18	7,13	0,522	0,566	0,272	0,0019
30	30,63	11,55	0,7632	0,705	0,582	0,0034

EMQ	K	n
0,103	0,00	1,51

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,9303	0,0001

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.3 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir com cobre e 10g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,82	0,92	0,178	0,143	0,032	0,0012
20	19,51	3,19	0,3264	0,394	0,107	0,0045
30	28,85	3,89	0,4992	0,451	0,249	0,0023

EMQ	Xm	KI
0,144	1,35	0,13

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3874	0,0080

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.4 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich com cobre e 10g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,82	0,92	0,178	0,168	0,032	0,0001
20	19,51	3,19	0,3264	0,399	0,107	0,0053
30	28,85	3,89	0,4992	0,436	0,249	0,0040

EMQ	K	n
0,156	0,18	2,33

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,3874	0,0094

Exp: experimental; sim: simulado

Quadro II.5 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir com cobre e 20g de Moringa.

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,24	0,75	0,085	0,072	0,007	0,0002
20	20,46	2,15	0,183	0,204	0,034	0,0004
30	29,16	2,67	0,265	0,252	0,070	0,0002

EMQ	Xm	Kl
0,083	13,77	0,01

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,1109	0,0008

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.6 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich com cobre e 20g de Moringa.

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,24	0,75	0,085	0,080	0,007	0,0000
20	20,46	2,15	0,183	0,213	0,034	0,0009
30	29,16	2,67	0,265	0,240	0,070	0,0006

EMQ	K	n
0,117	0,12	3,4

$\Sigma (q(\text{exp})^2)$	$\Sigma ((q(\text{sim})-q(\text{exp}))^2)$
0,1109	0,0015

exp: experimental; sim: simulado.

II.2 - Resultados do ajustamento paramétrico para determinação das isotérmicas de sorção do zinco.

Nos Quadros II.7 a II.12 estão apresentados os resultados obtidos com o ajustamento paramétrico dos modelos de isotérmica de sorção (Langmuir e Freundlich) com os dados obtidos nos ensaios experimentais com zinco descritos no ponto 4.3.2.2 e aplicando a metodologia descrita no ponto 5.3.2.

Quadro II.7 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir com zinco e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	9,87	4,511056511	0,214	0,216	0,046	0,000
20	20,25	9,33	0,437	0,426	0,191	0,000
30	29,78	14,6	0,607	0,636	0,369	0,001

EMQ	Xm	Kl
0,040	5,00	0,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,6054	0,0010

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.8 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich com zinco e 5g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
22,9	68	0	0	0	0	0,0000
10	9,87	4,511056511	0,21435774	0,313	0,046	0,010
20	20,25	9,33	0,4368	0,463	0,191	0,001
30	29,78	14,6	0,6072	0,555	0,369	0,003

EMQ	K	n
0,147	0,00	2,1

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,6054	0,0130

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.9 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir com zinco e 10g de Moringa.

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,11	3,52	0,1318	0,177	0,017	0,0020
20	20,36	6,33	0,2806	0,310	0,079	0,0008
30	29,83	8,11	0,4344	0,390	0,189	0,0020
EMQ	Xm	Kl			Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,130	5,20	0,0			0,2848	0,0048

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.10 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich com zinco e 10g de Moringa.

Ci (teórico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,11	3,52	0,1318	0,215	0,017	0,0069
20	20,36	6,33	0,2806	0,315	0,079	0,0012
30	29,83	8,11	0,4344	0,357	0,189	0,0060

EMQ	K	n
0,222	0,00	2,6

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,2848	0,0141

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.11 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Langmuir com zinco e 20g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,61	2,91	0,077	0,105	0,006	0,0008
20	19,55	5,12	0,1443	0,184	0,021	0,0016
30	29,87	5,33	0,2454	0,192	0,060	0,0029

EMQ	Xm	Kl
0,246	25,00	0,00

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,0870	0,0053

exp: experimental; sim: simulado.

Quadro II.12 - Valores utilizados para o ajustamento paramétrico do modelo de isotérmico de Freundlich com zinco e 20g de Moringa.

Ci (teorico) (mg/L)	Ci (exp) (mg/L)	Ce (mg/L)	q(exp) (mg/g)	q(sim) (mg/g)	q(exp) ²	(q(sim)-q(exp)) ²
0	0	0	0	0	0	0,0000
10	10,61	2,91	0,077	0,117	0,006	0,0016
20	19,55	5,12	0,1443	0,179	0,021	0,0012
30	29,87	5,33	0,2454	0,183	0,060	0,0039

EMQ	K	n
0,277	0,00	4,0

Σ (q(exp) ²)	Σ ((q(sim)-q(exp)) ²)
0,0870	0,0067

exp: experimental; sim: simulado.