



Universidade de Aveiro
2017

Departamento de Química

Fabiana Andreia
Pereira Teixeira

Biossorbentes de baixo custo para remover
contaminantes inorgânicos prioritários de águas



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2017

Fabiana Andreia
Pereira Teixeira

Biossorventes de baixo custo para remover
contaminantes inorgânicos prioritários de águas

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques, Bolseiro de Pós-Doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Mestre Paula Alexandra Macedo Figueira do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.^a Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira

Professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale

Investigador Principal do Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental da Universidade do Porto

Agradecimentos

Quero deixar um agradecimento sincero aos meus orientadores Bruno, Paula e a Professora Dr.^a Eduarda pelo apoio e ajuda ao longo deste ano.

Quero agradecer aos colegas que estavam presentes no laboratório que me deram dicas e contribuíram para a minha evolução, em especial à Daniela.

Quero agradecer a todos os professores que tive durante todo o processo académico que contribuíram para a minha educação, assim como, os colegas que de alguma maneira tornaram esta etapa mais fácil.

E quero agradecer todo o apoio e compreensão que os meus pais me deram não só durante a tese, mas desde sempre.

A todos, muito obrigada

Palavras-chave

Biossorventes, casca de fruta, águas, remoção, contaminantes inorgânicos

Resumo

A remoção de contaminantes inorgânicos em água é, atualmente, uma prioridade em todo o mundo. A fim de alcançar um ambiente aquático com cada vez menores concentrações de contaminantes inorgânicos e cumprir com as normas estabelecidas para a proteção desses meios, surge a necessidade de desenvolver métodos que sejam por um lado mais eficientes e por outro, sejam também economicamente viáveis. Neste sentido, este trabalho focou-se na utilização de resíduos biológicos, tais como, casca de maçã, casca de pera e ainda uma mistura de resíduos de maçã de origem industrial para a remoção de arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio de uma água natural (água da torneira). Foram testadas diferentes condições experimentais, tais como, a massa de material (0,5 g e 5 g), o método de secagem dos biossorventes (liofilização vs. secagem em estufa) e o método de separação sólido-líquido (filtração vs. centrifugação), com uma concentração de contaminantes de 50 µg/L para os quatro elementos estudados. A cinética do processo de remoção foi também alvo de estudo. Os resultados obtidos indicam de um modo geral que os três biossorventes estudados têm elevada capacidade de sorção para Hg, Cd e Pb, não se verificando o mesmo comportamento para o As. O aumento de massa de biossorvente não refletiu uma melhoria significativa no processo de remoção. Entre os métodos de desidratação estudados, aquele que conduziu a um biossorvente mais eficiente foi a secagem em estufa, e o processo de separação sólido-solução mais adequado para este estudo foi a centrifugação. Dos materiais estudados destaca-se a mistura de resíduos de maçã proveniente da indústria, com percentagens de remoção bastante significativas para Hg (88%), Cd (60%) e Pb (55%). No caso do As apenas foi possível obter uma remoção máxima de 14%, com a casca de pera liofilizada. A modelação cinética evidenciou um melhor ajuste para o Hg e Cd do modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto no caso do Pb o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Key words

Biosorbents, fruit peels, water, removal efficiency, inorganic contaminants

Abstract

The removal of inorganic contaminants in water is currently a priority worldwide. To achieve an aquatic environment with lower concentrations of inorganic contaminants, and to comply with the established standards, there is a need to develop methods that are both efficient and economically viable. This work focused on the use of biological wastes such as apple and pear peels, and a mixture of industrial wastes of apple origin, for the removal of arsenic, cadmium, lead and mercury (50 µg/L) from a tap water. Different parameters affecting sorption, such as mass of material (0.5g and 5 g), biosorbent drying method (freeze-drying vs. oven drying), and solid-liquid separation method (filtration vs. centrifugation) were tested. The kinetics of the removal process was also studied. The results indicate that the three biosorbents studied have a high sorption capacity for Hg, Cd and Pb, but the same behavior was not observed for As. The increase in biosorbent mass did not reflect a significant improvement in the removal. Among the dehydration methods studied, the one that led to a more efficient biosorbent was oven drying, and the most suitable solid-solution separation process was centrifugation. Of the materials studied, the mixture of apple residues from industry showed the best performance, with very significant removal percentages for Hg (88%), Cd (60%) and Pb (55%). In the case of As, only a maximum removal of 14% with the lyophilized pear peel was possible. The kinetic modeling showed a better fit for the Hg and Cd by pseudo-second order model, while in the case of Pb the best fit was obtained by the pseudo first order model.

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	vii
1. Introdução e objetivos	1
1.1. Principais fontes de contaminantes inorgânicos	1
1.2. Toxicidade dos contaminantes inorgânicos.....	2
1.3. Legislação para contaminantes inorgânicos em águas	3
1.4. Métodos de remoção de contaminantes inorgânicos de águas.....	4
1.5. Outros métodos de remoção de contaminantes inorgânicos de águas.....	7
1.5.1. Materiais de síntese	7
1.5.2. Biossorventes.....	8
1.6. Objetivos do presente trabalho	21
2. Materiais e métodos	22
2.1. Equipamentos, materiais e reagentes utilizados	22
2.2. Lavagem do material laboratorial.....	23
2.3. Preparação e caracterização elementar dos biossorventes.....	23
2.4. Trabalho experimental	26
2.4.1. Métodos de separação sólido-solução.....	26
2.4.2. Ensaio de remoção dos contaminantes inorgânicos de águas.....	26
2.4.3. Quantificação dos contaminantes inorgânicos em solução	28
2.4.3.1. Quantificação do arsénio, cádmio e chumbo	28
2.4.3.2. Quantificação de mercúrio	29
2.4.4. Quantificação dos contaminantes inorgânicos no sorvente	31
2.4.4.1. Quantificação do arsénio, cádmio e chumbo	31
2.4.4.2. Quantificação de mercúrio	31
2.4.5. Tratamento dos resultados experimentais.....	32
3. Resultados e discussão	37
3.1. Controlo da qualidade dos resultados e otimização das condições experimentais	37
3.2. Níveis de contaminantes inorgânicos nos biossorvente	55
3.3. Comparação da eficiência de sorção da casca da maçã, casca da pera e mistura de resíduos de maçã.....	58
4. Conclusão	60
4.1. Perspetivas para trabalhos futuros	61
5. Referências bibliográficas.....	62

Índice de Figuras

Figura 1: Frações granulométricas da mistura de resíduos de maçã obtidas por crivos	25
Figura 2: Materiais utilizados na separação de sólido-solução. a) seringa com o tubo de recolha e unidades de filtração; b1) tubo de centrifugação comercializado pela VWR de polipropileno com fundo cónico; b2) tubo de centrifugação comercializado pela <i>Orange Scientific</i> de polipropileno com fundo cónico.	26
Figura 3: Fotografia do equipamento CV-AFS usado neste trabalho	30
Figura 4: Variação das concentrações normalizadas de a) Hg, b) Cd, c) Pb e d) As ao longo do tempo.....	37
Figura 5: Variação das concentrações normalizadas do Pb ao longo do tempo	39
Figura 6: a) Comparação de perdas por centrifugação entre 2 tubos de centrifugação	40
Figura 7: Variação das concentrações normalizadas de Pb ao longo do tempo	41
Figura 8: Dependência linear da correlação entre as concentrações normalizadas de Fe e Pb ao longo do tempo	42
Figura 9: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo	43
Figura 10: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo	44
Figura 11: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo	46
Figura 12: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo	48
Figura 13: Representação gráfica da comparação das remoções máximas para as massas de 0,5g e 5,0g	49
Figura 14: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo	51
Figura 15: Modelação dos dados cinéticos para os contaminantes inorgânicos a)Cd, b)Pb e c)Hg com massa de biossorvente de 0,5g/L.....	52
Figura 16: Principais componentes da maçã e pera: a) Flavona, b) quercetina, c) ácido clorogénico	54
Figura 17: Concentrações previstas e obtidas de a) Hg, b) Cd, C) Pb e d) As nos biossorventes utilizados neste trabalho. As barras de erro representam o desvio padrão das réplicas realizadas nos ensaios 2 e 6 para a mistura de resíduos de maçã seca à estufa com massa de 0,5g	56

Índice de Tabelas

Tabela 1: Contaminantes inorgânicos e respectivos valores limite em águas residuais e concentrações limite para água de consumo e águas destinadas à rega	4
Tabela 2: Descrição dos principais processos físicos e químicos, usados na remoção de contaminantes inorgânicos de águas residuais, e respectivas vantagens e desvantagens.	5
Tabela 3: Vantagens e desvantagens da biossorção	14
Tabela 4: Quadro resumo de alguns artigos da literatura sobre remoção de contaminantes inorgânicos por biossorventes.....	15
Tabela 5: Equipamentos utilizados neste trabalho experimental.....	22
Tabela 6: Reagentes utilizados neste trabalho experimental	22
Tabela 7: Descrição dos parâmetros dos ensaios realizados	28
Tabela 8: Modelos cinéticos e respectivas equações químicas.....	34
Tabela 9: Dados obtidos com a modelação cinética para os contaminantes estudados	53
Tabela 10: Concentração média de elementos minoritários e majoritários presentes nos biossorventes antes de serem utilizados	55
Tabela 11: Remoções máximas obtidas em todos os ensaios realizados.....	58

1. Introdução e objetivos

1.1. Principais fontes de contaminantes inorgânicos

Os processos naturais e as atividades antropogénicas são fontes de contaminantes inorgânicos no ambiente (Ali et al. 2016). Como fontes naturais pode citar-se a atividade vulcânica, a erosão da crosta terrestre e o intemperismo (Rasool et al. 2016).

Relativamente às fontes antropogénicas pode mencionar-se a agricultura, que é uma fonte relevante de contaminantes inorgânicos (Tipping et al. 2006; Ismail et al. 2016) devido aos fertilizantes, pesticidas e fungicidas, que contribuem para a presença de cádmio, chumbo e mercúrio (Farooq et al. 2010; Ismail et al. 2016), à utilização de lamas de depuração (Wei & Yang 2010) que contribuem com chumbo e cádmio, e às águas de irrigação de áreas industriais contaminadas que contribuem com chumbo e cádmio (Nagajyoti et al. 2010). As indústrias são outra fonte relevante de contaminação (Tipping et al. 2006), nomeadamente a mineração e a fundição, onde são utilizados metalóides e metais, que contribuem com arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio (Dudka et al. 1996; Farooq et al. 2010; Rodrigues et al. 2010). O processamento de papel, plásticos, têxteis, electrónica (Nagajyoti et al. 2010) e galvanoplastia (Farooq et al. 2010; Al-qahtani 2016), são outras fontes de contaminação. Existem ainda outras fontes como, o tráfego de veículos, que contribui com arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio, a combustão de combustíveis fósseis e a incineração de resíduos que contribuem com chumbo e mercúrio (Nagajyoti et al. 2010; Farooq et al. 2010; Rodrigues et al. 2010), e os efluentes municipais e industriais tratados por estações de tratamento, que geram lamas contendo arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio (Al-qahtani 2016).

As propriedades do chumbo, tais como, a resistência à corrosão e o baixo ponto de fusão, fazem deste elemento um metal muito utilizado, podendo ser encontrado em tubos, solda, pesos, munições, baterias e folhas utilizadas para proteção dos raios-X. O arsénio é utilizado principalmente em baterias para automóveis, semicondutores e díodos emissores de luz. Algumas utilizações relevantes de cádmio são os pigmentos, revestimentos de metal e plásticos. O mercúrio encontra-se em termómetros, barómetros, dispositivos de medição da pressão arterial, obturações dentárias, baterias, lâmpadas de luz fluorescente e interruptores de luz eléctrica, sendo os sais deste elemento ainda usados em alguns cremes, pomadas, desinfetantes, fungicidas e tintas (ATSDR, 2016).

O aumento da urbanização e da industrialização (Chand et al. 2015; Ali et al. 2016) tem contribuído para aumentar consideravelmente a contaminação dos ecossistemas aquáticos. A

descarga de contaminantes inorgânicos gera preocupação, devido à sua toxicidade e persistência (Ali et al. 2016), pois não são biodegradáveis (A. Ali et al. 2016; Al-qahtani 2016; Chand et al. 2015), e ao fato de serem facilmente bioacumulados pelos organismos e bioamplificados ao longo das cadeias alimentares (Tang et al. 2016).

1.2. Toxicidade dos contaminantes inorgânicos

A lista de substâncias perigosas prioritárias, da Agência para o Registo de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), classifica o arsénio, o chumbo, o mercúrio e o cádmio como os primeiros elementos inorgânicos da lista, o que significa que estes apresentam riscos para o Ambiente e para a saúde humana. De referir que esta lista tem em consideração a combinação da toxicidade do elemento, a quantidade existente no ambiente, a forma de contaminação e a potencial exposição humana em determinados locais onde existem resíduos perigosos. Os efeitos da exposição a qualquer substância perigosa dependem da dose, duração, forma da exposição, características fisiológicas do organismo, e presença de outros elementos químicos.

A exposição aos contaminantes pode ocorrer através da inalação de ar contaminado, ingestão de água e alimentos contaminados, e por absorção pela pele. Os efeitos da exposição ao chumbo são independentes da via ser respiração ou ingestão, sendo o seu principal alvo o sistema nervoso (Farooq et al. 2010; Chowdhury et al. 2016). A inalação de arsénio provoca irritação da garganta e pulmões, mas a ingestão é a principal forma de entrada no organismo e pode provocar distúrbios das funções gastrointestinais, cardiovasculares e do sistema nervoso (Chowdhury et al. 2016; Farooq et al. 2010). O sistema nervoso é também muito afetado pelos vapores de mercúrio, que após serem inalados, entram nos pulmões e na corrente sanguínea e são transportados por todo o corpo, incluindo o cérebro. Já os sais de mercúrio inorgânico quando ingeridos são absorvidos pelo estômago e intestinos, acumulando-se no cérebro e rins (Farooq et al. 2010). A inalação de níveis elevados de cádmio pode prejudicar gravemente os pulmões e a sua ingestão pode provocar mineralização óssea causando ossos frágeis, distúrbios renais, insuficiência pulmonar e doença Itai-Itai (Farooq et al. 2010; Chowdhury et al. 2016; Chand et al. 2015; Al-qahtani 2016). Geralmente, apenas uma pequena quantidade de algumas formas destes elementos é absorvida pela pele. Apenas uma pequena quantidade destes contaminantes inorgânicos no organismo é excretada, pela urina, fezes e respiração. Estes contaminantes são também apontados como potenciais cancerígenos (ATSDR, 2016).

1.3. Legislação para contaminantes inorgânicos em águas

Devido aos problemas que os contaminantes inorgânicos podem causar à saúde humana, torna-se prioritário reduzir ou eliminar a contaminação causada pela descarga de águas residuais contendo substâncias perigosas no meio aquático. Desta forma, foram implementadas normas para proteção das águas, de modo a que as descargas de efluentes tenham o menor impacto possível nos recursos hídricos. A nível Europeu, a Diretiva-quadro da Água prevê medidas contra a contaminação química das águas superficiais, estabelecendo uma lista das substâncias prioritárias que representam risco para o ambiente aquático (Ref DQA/WFD). A classificação das substâncias tem em consideração avaliações de ecotoxicidade aquática e de toxicidade humana por vias de exposição ao meio aquático. São usados dados resultantes de monitorização ambiental, e elementos que indiquem potencial contaminação ambiental, tais como, volume de produção e utilização da substância em causa.

No anexo VIII, relativo à lista dos principais contaminantes, verifica-se nos pontos 7 e 8 a referência aos metais e ao arsénio e respetivos compostos. No anexo X, relativo à lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água, são encontrados o cádmio, o chumbo e o mercúrio, e respetivos compostos, sendo o cádmio e o mercúrio identificados como substâncias perigosas prioritárias (Ref DQA/WFD). É necessário tomar medidas específicas para combater a contaminação da água por elementos que apresentem um risco e para esses elementos as medidas têm como finalidade reduzir gradualmente, ou no caso das substâncias perigosas prioritárias, eliminar gradualmente, as descargas, emissões e perdas de substâncias identificadas. São apresentadas propostas para controlar as emissões e, de acordo com o artigo 11º, é prioritário tomar medidas para cumprir as Normas de Qualidade Ambiental regulamentadas (Ref DQA/WFD).

A nível nacional, no anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, encontram-se os valores limite para a emissão de contaminantes inorgânicos na descarga de águas residuais em águas superficiais, territoriais, subterrâneas e no solo. Na Tabela 1 é apresentada uma lista de contaminantes inorgânicos e os respetivos limites de emissão para as águas residuais.

Mais recente, o Decreto-Lei n.º 218/2015, de 7 de Outubro, que é uma segunda alteração ao Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de Setembro, e a transposição nacional da Diretiva n.º 2013/39/EU, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Agosto de 2013, estabelece uma concentração máxima de 0,07µg/L para o mercúrio em águas de superfície, sendo que para o cádmio as concentrações estão dependentes da classe da dureza da água, podendo variar entre

valores de concentração de $\leq 0,45 \mu\text{g/L}$ (Classe 1: $< 40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$) a $1,5 \mu\text{g/L}$ (Classe 5: $\geq 200 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$), enquanto a concentração máxima (média anual) do chumbo se mantém nos $7,2 \mu\text{g/L}$.

No Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, encontra-se ainda o anexo XVI relativo à qualidade das águas destinadas à rega. A utilização das águas residuais na rega de jardins públicos e nas culturas agrícolas e florestais está dependente dos valores de concentração dos contaminantes. Os correspondentes valores limite para o uso destas águas em rega estão descritos na Tabela 1.

Relativamente à água destinada para consumo humano, existe o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, que tem como objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água, e assegurar a disponibilização de água salubre, limpa e equilibrada na sua composição. No anexo I deste Decreto-Lei estão indicadas as concentrações máximas dos contaminantes inorgânicos em água de consumo.

Tabela 1: Contaminantes inorgânicos e respetivos valores limite em águas residuais e concentrações limite para água de consumo humano e águas destinadas à rega

Contaminante	Águas residuais (VLE* ¹)	Água para rega (VMR* ²)	Água de consumo (VMA* ³)
Arsénio	1,0 mg/L	0,10 mg/L	0,010 mg/L
Cádmio	0,2 mg/L	0,01 mg/L	0,005 mg/L
Chumbo	1,0 mg/L	5,0 mg/L	0,010 mg/L* ⁴
Mercúrio	0,05 mg/L	-	0,001 mg/L

*¹VLE – valor limite de emissão, entendido como média mensal

*²VMR – valor máximo recomendável

*³VMA – valor máximo admissível

*⁴ passou de 0,025 mg/L a 0,010 mg/L após 25 de Dezembro de 2013.

1.4. Métodos de remoção de contaminantes inorgânicos de águas

Os métodos de remoção de contaminantes inorgânicos de águas podem ser divididos em três categorias: biológicos, químicos e físicos.

O tratamento biológico é em alguns casos uma alternativa económica quando comparado com os processos físicos e químicos. Os métodos de biodegradação são comumente aplicados ao tratamento de efluentes industriais, porque muitos microrganismos, como bactérias e leveduras, são capazes de acumular e degradar diferentes contaminantes. No entanto, a sua aplicação é muitas vezes limitada pela sensibilidade à luz solar e pela falta de resistência à toxicidade de alguns produtos químicos.

Os principais métodos de tratamento de águas residuais industriais envolvem processos físicos e químicos (Ahmaruzzaman 2011), que incluem a adsorção, filtração por membrana, precipitação química, troca iónica, tratamento electroquímico, coagulação, floculação e flotação (Al-qahtani 2016; Salam et al. 2011). Devido à natureza complexa dos efluentes é frequente combinar vários processos para obter resultados mais eficientes e económicos.

Os processos de remoção de contaminantes inorgânicos de águas residuais, denominados de convencionais, apresentam várias limitações, tais como, baixa eficiência de remoção, condições de operação sensíveis (Raval et al. 2016), custos elevados de operação e manutenção, uso de materiais sem possibilidade de regeneração (Farooq et al. 2010; Raval et al. 2016) e produção de quantidades elevadas de lamas tóxicas, que requerem um tratamento adicional de eliminação, tornando-se dispendioso (Ahmaruzzaman 2011; Purkayastha et al. 2014; Al-qahtani 2016). Devido às suas limitações, alguns destes métodos convencionais para tratamento de águas residuais não foram aplicados em grande escala (Ahmaruzzaman 2011). Na Tabela 2 apresenta-se a descrição, as vantagens e as desvantagens dos principais métodos físicos e químicos utilizados convencionalmente para remover contaminantes inorgânicos de águas.

Tabela 2: Descrição dos principais processos físicos e químicos, usados na remoção de contaminantes inorgânicos de águas residuais, e respetivas vantagens e desvantagens.

Métodos físicos e químicos	Descrição do método	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química (Purkayastha et al. 2014; Kemmer 1988; Fu & Wang 2011)	Reação de produtos químicos com iões dos contaminantes inorgânicos, formando-se precipitados insolúveis que podem ser separados da solução por sedimentação ou filtração. Utiliza agentes químicos (carbonato, sulfito ou hidróxido) para promover a precipitação	Simple; barato; remove a maioria dos contaminantes inorgânicos	Produção de grande quantidade de lamas; formação de iões complexos
Troca iónica (Purkayastha et al. 2014; Kemmer 1988; Fu & Wang 2011)	Remove os iões de uma solução transferindo-os para um permutador de iões, que os recebe enquanto devolve um número equivalente de iões armazenados no seu interior. As resinas sintéticas são as mais utilizadas por serem as mais eficazes	Seletivo; boa eficiência de remoção e recuperação; cinética rápida; potencial de regeneração da resina; aplicabilidade numa gama alargada de pH	Adsorventes requerem regeneração; custos elevados
Filtração por membrana (Kemmer 1988; Fu & Wang 2011; Purkayastha et al. 2014; Gupta & Suhas 2009)	A água passa através de uma membrana como resultado de uma força motriz, deixando para trás uma parte das impurezas originais na forma de concentrado	Eficiente; boa remoção de contaminantes inorgânicos; produz poucos resíduos sólidos; consumo químico mínimo	Caudais pequenos; a remoção diminui com a presença de outros contaminantes inorgânicos; custos elevados

Tabela 2 (Continuação)

Métodos físicos e químicos	Descrição do método	Vantagens	Desvantagens
Tratamento eletroquímico (Fu & Wang 2011; Gupta & Suhas 2009)	Envolve o revestimento de uma superfície de cátodo com íons metálicos, sendo possível recuperar metais no estado elementar	Seletivo; não requer produtos químicos	Formação de lamas; custos elevados; contaminação por metais e compostos orgânicos clorados devido à oxidação indireta
Coagulação/floculação (Purkayastha et al. 2014; Fu & Wang 2011; Kemmer 1988)	A coagulação utiliza coagulantes (alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico e polieletrólitos) em sólidos suspensos de concentração elevada para promover a remoção de contaminantes por neutralização da carga das partículas e retem as impurezas nos precipitados formados. O floculante acelera a taxa de sedimentação obtendo-se grandes aglomerados	Sedimentação de lamas; para concentrações iniciais elevadas é muito eficiente	Produção de lamas; requer elevada quantidade de produtos químicos; os flocos formados podem não ser grandes o suficiente para sedimentar
Flotação (Purkayastha et al. 2014; Fu & Wang 2011; Hoseinian et al. 2015)	Flotação de espuma: utiliza um tensoativo que torna ativa a superfície de um material, formando um produto que é removido borbulhando um gás na solução para formar espuma; Flotação de íons: confere hidrofobicidade às espécies iônicas de metal presentes na solução pelo uso de surfactantes, estas são removidas por bolhas de ar; Flotação coloidal adsorvente: a adsorção ocorre num precipitado/coagulante que atua como um transportador, ocorrendo flotação acompanhada por um surfactante	Produce pouco volume de lamas; elevada seletividade e eficiência numa ampla gama de pH; operação rápida; pequenas exigências de espaço	Custos elevados; depende de vários fatores difíceis de regular
Adsorção com carvão ativado (Raval et al. 2016; De Gisi et al. 2016; Ahmaruzzaman 2011; Fu & Wang 2011; Kemmer 1988; Abdel Salam et al. 2011; A. Ali et al. 2016; Bartczak et al. 2015; Purkayastha et al. 2014)	Processo de transferência de massa que acumula as substâncias na interface de duas fases (líquido-sólido). A eficácia da adsorção é dependente das condições (pH, massa de sorvente, temperatura e tempo do processo). O tamanho dos poros dos adsorventes é importante para a seletividade dos íons	Custo inicial reduzido; simples e flexível a operar; remove a maioria dos contaminantes inorgânicos; eficaz em contaminantes de concentração baixa; Carvão ativado: elevada área de superfície e capacidade de sorção; estrutura microporosa e reatividade de superfície; reutilizável	Requer regeneração dos adsorventes reduzindo a capacidade de sorção e acrescentando um custo adicional; carvão ativado comercial tem custos elevados

1.5. Outros métodos de remoção de contaminantes inorgânicos de águas

Devido às limitações que os processos convencionais têm, é importante encontrar alternativas que removam os contaminantes inorgânicos de uma forma eficiente, econômica e ecológica (Purkayastha et al. 2014; Al-qahtani 2016; Farooq et al. 2010). É prioritário desenvolver tecnologias de baixo custo para remover esses contaminantes inorgânicos antes de chegarem aos sistemas aquáticos (Chowdhury et al. 2016).

1.5.1. Materiais de síntese

Os nanomateriais sintéticos, entre eles os fulerenos, os nanotubos, as nanopartículas, as nanofibras e os nanofios, têm estado em constante investigação e desenvolvimento, possuindo diversas aplicações. Estes materiais são conhecidos pela sua estabilidade e oferecem uma elevada área superficial e locais ativos na superfície, apresentando-se, portanto como sorventes eficientes (Raval et al. 2016; Fu & Wang 2011). Os nanotubos de carbono têm sido amplamente estudados e têm provado ter um grande potencial para remoção de íons de contaminantes inorgânicos a partir de águas residuais (Fu & Wang 2011; Chowdhury et al. 2016). Os mecanismos pelos quais os íons metálicos são sorvidos nos nanotubos de carbono envolvem atração eletrostática, precipitação e interação química entre os íons metálicos e os grupos funcionais da superfície dos nanotubos (Fu & Wang 2011; Purkayastha et al. 2014; Raval et al. 2016). A capacidade de sorção de íons metálicos por nanotubos de carbono é baixa, mas aumenta após serem oxidados por soluções, tais como, HNO_3 , NaClO e KMnO_4 (Fu & Wang 2011). As principais vantagens dos nanotubos de carbono são as suas propriedades estruturais, eletrônicas, semicondutoras, mecânicas, químicas e físicas (Purkayastha et al. 2014). No entanto, a sua utilização em larga escala pode ser limitada pelo seu elevado custo e toxicidade (Chowdhury et al. 2016).

Outros nano-sorventes são os nano-óxidos metálicos, que incluem os óxidos de ferro, de manganês, de titânio e de cério (Purkayastha et al. 2014).

Outros materiais sintéticos têm sido também explorados como sorventes para a remoção de íons metálicos a partir de águas residuais, como óxido de grafeno, lama ativada aeróbia modificada, espuma de poliuretano, hidrogel de ácido poliacrílico, entre muitos outros (Raval et al. 2016).

1.5.2. Biossorventes

A biossorção é uma alternativa atrativa para a remoção dos contaminantes inorgânicos no tratamento de água contaminada, especialmente se o biossorvente for barato, não requerer pré-tratamento e for eficiente na ligação a iões em sistemas multi-elementares (Ahmaruzzaman 2011; Volesky 2007).

Entende-se por biossorção, a remoção de iões (solvato) de uma solução através de biomassa metabolicamente inativa ou não viva (fase sólida – sorvente), baseada na afinidade entre o sorvente e o solvato, por forças atrativas entre os dois, sendo que estas forças dependem da presença de certos grupos funcionais na parede celular da biomassa, tais como, hidroxilo, carboxilo, carbonilo, fosfodiéster, tioéster, sulfidril, sulfonato, amina, amida, imina, imidazol, entre outros (Farooq et al. 2010; Saha & Orvig 2010; Volesky 2007).

Os iões metálicos são ligados à biomassa por um processo que compreende uma série de mecanismos, tais como, a adsorção na superfície e nos poros, troca iónica, precipitação superficial, complexação, quelação e aprisionamento em capilares e espaços da rede, devido à concentração que provoca a difusão através da parede celular (Farooq et al. 2010; Raval et al. 2016; Sud et al. 2008). Se a interação entre o biossorvente e o solvato tem uma natureza física, existem forças de van der Waals, e como estas ligações são fracas, o processo é reversível. Por outro lado, se as forças de atração entre o biossorvente e o solvato são devidas à ligação química, ocorre apenas como uma monocamada, e o solvato na superfície sólida é dificilmente removido devido às forças serem mais fortes (De Gisi et al. 2016). Para estudar o mecanismo é necessário ter informação sobre a estrutura da parede celular da biomassa, bem como a química da solução. A eficácia da biossorção está dependente da seleção apropriada das condições do processo, tais como o pH, a massa de biossorvente, a temperatura e o tempo do processo (Bartczak et al. 2015). Uma vez que a biossorção é um processo de superfície, onde existe transferência de massa e que envolve a acumulação de substâncias na interface entre as fases líquido-sólido, a área de superfície do biossorvente está relacionada com a eficácia. Os biossorventes são porosos e o tamanho dos poros é importante para a seletividade dos iões metálicos (Kemmer, 1988).

Para substituir o carvão ativado comercial e outros sorventes usados atualmente, para além do baixo custo o biossorvente deve ser eficiente na remoção de vários contaminantes presentes individualmente e em simultâneo, ter elevada capacidade e afinidade de sorção e ter elevada seletividade para diferentes concentrações (De Gisi et al. 2016; Farooq et al. 2010).

Os biossorventes de baixo custo podem ser materiais naturais ou materiais obtidos de resíduos ou subprodutos, estarem disponíveis localmente e podem ser usados tal como são ou modificados

por tratamento químico e/ou térmico para aumentar as suas capacidades de sorção (Raval et al. 2016; Salam et al. 2011; Sud et al. 2008).

Os subprodutos de baixo custo dos setores agrícola, doméstico e industrial podem ser uma solução sustentável para o tratamento de águas residuais, permitindo a remoção de contaminantes inorgânicos das águas residuais, ao mesmo tempo que contribuem para a minimização, recuperação e reutilização dos resíduos, bem como o acesso a um material mais barato (De Gisi et al. 2016; Raval et al. 2016; Saha & Orvig 2010).

Os biossorbentes de baixo custo podem ser de vários tipos:

Os resíduos sólidos agrícolas e domésticos são provenientes de recursos baratos e estão facilmente disponíveis. Existem na literatura inúmeros estudos com diversos resíduos para a remoção de íons metálicos de efluentes. Alguns exemplos desses resíduos são cascas (de amêndoa, noz, amendoim, damasco, nêspira, manga, melão, arroz, batata, abóbora, maçã, laranja, banana, coco, soja, ervilha, feijão, lentilha, alho, árvores, trigo), resíduos da produção de sumo de fruta, resíduos de folhas de chá, polpa de beterraba, caroço de azeitona, relva, bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de uva, caule de girassol, cinza branca, sementes de algodão, espigas de milho, grãos de café, serrim de pinheiro, folhas de árvores, argila, biomassa de plantas, etc. (De Gisi et al. 2016; Saha & Orvig 2010; Salam et al. 2011; Sud et al. 2008).

Muitos deles são resíduos agrícolas e ao mesmo tempo subprodutos da indústria.

As biomassas de origem agrícola são compostas por celulose, hemicelulose, lignina, pectina, lípidos, proteínas, amido, hidrocarbonetos, açúcares, água, e muitos mais compostos com uma variedade de grupos funcionais, entre eles, álcool, éter, aldeído, cetona, ácido carboxílico, acetamido, carbonilo, fenol, amido, amino, sulfidril, etc., com afinidade para se ligarem a íons metálicos formando complexos em solução e tornando possível o processo de biossorção (A. Ali et al. 2016; De Gisi et al. 2016; Sud et al. 2008; Raval et al. 2016). As paredes celulares das diferentes biomassas diferem significativamente umas das outras, porque os grupos funcionais presentes, o tipo e o tamanho dos poros, as cadeias de polissacarídeos, entre outros, variam no material não vivo e na estrutura das paredes celulares destes materiais (Farooq et al. 2010; Sud et al. 2008). Em particular, os que contêm celulose mostram uma boa capacidade de biossorção de contaminantes inorgânicos. Estes materiais de resíduos agrícolas são recursos já sem utilidade, disponíveis facilmente a partir de fontes renováveis, abundantes a um custo mínimo, ecológicos, têm uma composição química única e são eficientes no processo de remoção de contaminantes inorgânicos (Al-qahatani 2016; Raval et al. 2016).

As culturas alimentares tais como grãos e resíduos resultantes da produção de sumos têm sido testadas como biossorventes. No caso específico do trigo, a palha e o farelo de trigo são dois biorresíduos produzidos em grandes quantidades. A composição e a estrutura da palha de trigo têm como principais componentes a celulose, hemicelulose, lignina e açúcares, bem como outros compostos portadores de diferentes grupos funcionais, tais como, o carboxilo, hidroxilo, amida, amina, etc. A palha do trigo apresenta uma superfície porosa, sendo portanto, adequada para adsorção de íons metálicos. A presença de diferentes grupos funcionais, grandes quantidades de celulose e a porosidade da superfície são fatores importantes para a escolha deste material para biossorvente (Farooq et al. 2010).

Devido à sua disponibilidade abundante, os resíduos agrícolas têm pouco valor econômico e apresentam graves problemas de eliminação devido ao seu volume, toxicidade ou natureza física. Ao utilizar estes resíduos como sorventes de baixo custo, tem-se uma dupla vantagem, isto é, o volume de subprodutos ou resíduos é reduzido e o sorvente de baixo custo pode reduzir a contaminação das águas residuais a um custo mínimo. Os carvões ativados derivados de alguns destes resíduos têm sido utilizados com sucesso para a remoção de contaminantes inorgânicos de soluções aquosas (Salam et al. 2011).

Estes resíduos agrícolas são utilizados na remoção de íons metálicos quer na sua forma natural quer após alguma modificação físico-química (De Gisi et al. 2016; Sud et al. 2008). Na forma natural, o produto é lavado, triturado e peneirado até atingir o tamanho de partícula desejado. Na forma modificada, o produto é pré-tratado para melhorar as propriedades físico-químicas, tais como, a área de superfície, o tamanho do poro e a presença de grupos funcionais de superfície de modo a aumentar e reforçar o potencial do grupo funcional, aumentando o número de locais ativos e por consequência a eficiência (Chand et al. 2015; De Gisi et al. 2016; Sud et al. 2008).

A produção de sumos, nomeadamente sumo de maçã, gera grandes quantidades de bagaço como resíduo, podendo este comportar-se como quelante de contaminantes inorgânicos devido à presença do grupo fenólico, carboxilo e amina, e a sua capacidade de sorção pode aumentar através de modificação química. A presença de grupos contendo enxofre, como o xantato, pode aumentar a capacidade de biossorção do sorvente, devido à alta afinidade para contaminantes inorgânicos, melhorando a eficiência para a remoção destes íons de uma solução aquosa (Chand et al. 2015; Purkayastha et al. 2014).

A biomassa microbiana (bactérias, fungos e leveduras) tem emergido também como uma das opções econômicas e ecológicas para a remoção de contaminantes inorgânicos. O biomaterial vem de microorganismos, como um subproduto resultante da indústria de fermentação, de

organismos naturalmente disponíveis na natureza ou de organismos cultivados (Purkayastha et al. 2014).

Os fungos e leveduras são fáceis de cultivar, apresentam altos rendimentos de biomassa e ainda podem ser manipulados geneticamente (Fu & Wang 2011). A estrutura da parede celular de certos fungos e bactérias é responsável pela bio sorção. O grupo NH_2 é muitas vezes o elemento que é ativo nas paredes de células fúngicas. Enquanto os fungos têm camadas de quitina nas paredes celulares, as bactérias têm peptidoglicano e ácido teicoico (Volesky 2007).

A biomassa microbiana tem baixo custo, sorção rápida e encontra-se em muitas fontes, mas as experiências com estes bio sorventes ainda estão em fase inicial e a separação do bio sorventes é difícil após a sorção (Fu & Wang 2011; Purkayastha et al. 2014).

A utilização de resíduos e subprodutos industriais e municipais como sorvente é desejável, uma vez que as atividades industriais geram grandes quantidades de resíduos sólidos de difícil eliminação, e portanto, a possibilidade de reutilização em processos de sorção é uma solução interessante, principalmente porque esses resíduos industriais estão disponíveis quase sem custos (De Gisi et al. 2016; Purkayastha et al. 2014). Dos produtos industriais que podem ser usados como sorventes de baixo custo para remoção de contaminantes inorgânicos em águas residuais destacam-se as cinzas volantes, lama vermelha, escória e pasta de resíduos (Ahmaruzzaman 2011; De Gisi et al. 2016; Raval et al. 2016).

As cinzas volantes são resíduos que são produzidos a partir da combustão do carvão em indústrias termoelétricas (Purkayastha et al. 2014; Raval et al. 2016). Os principais componentes da cinza volante são a alumina, sílica, óxido de cálcio, óxido de ferro e carvão residual, que tornam as cinzas volantes um bom candidato para utilização como sorvente para a remoção de iões de contaminantes inorgânicos em grande escala (De Gisi et al. 2016; Salam et al. 2011).

No processo de fabricação de aço, a escória é um subproduto importante e um material de desperdício, que é amplamente reutilizado devido às suas propriedades (De Gisi et al. 2016; Purkayastha et al. 2014; Raval et al. 2016). A escória consiste em óxido de cálcio, óxido de magnésio e outros óxidos metálicos, tendo uma boa capacidade como sorvente para a remoção de contaminantes inorgânicos em solução (Raval et al. 2016).

A lama vermelha é um material de desperdício obtido da indústria de alumínio sendo por isso muito tóxica. Os sorventes baseados em lamas de depuração são produzidos por diferentes métodos de ativação química e podem ser utilizados para a remoção de contaminantes inorgânicos (De Gisi et al. 2016).

Existem ainda sorventes à base de materiais marinhos que incluem resíduos de processamento de quitosano, musgo de turfa e algas.

O quitosano é abundante, económico e ecológico e pode ser usado como um sorvente eficaz. O quitosano é um polissacarídeo, e é encontrado na parede celular de alguns fungos e nas cascas de crustáceos. Pode também ser preparado quimicamente a partir da quitina (De Gisi et al. 2016).

A turfa é um material natural, poroso, muito disponível e barato. É constituída por uma mistura complexa de compostos orgânicos, que incluem, ácidos orgânicos (húmicos e fúlvicos), celulose, lignina, proteínas e componentes minerais, tais como, magnésio, potássio, cálcio, sódio, ferro, silício e alumínio. Estes constituintes têm os seguintes grupos funcionais: álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidróxidos fenólicos e éteres que podem estar envolvidos na ligação química (Raval et al. 2016). Devido a estas propriedades, a turfa tem uma elevada capacidade catiónica, tornando-a eficaz na remoção de contaminantes inorgânicos (Bartczak et al. 2015; De Gisi et al. 2016).

As algas são uma biomassa natural e renovável que proliferam de forma abundante nas zonas litorais. Usar as algas como biossorvente tem muitas vantagens, tais como, a ampla disponibilidade, baixo custo e elevada capacidade de sorção de iões metálicos. Há um grande número de trabalhos de pesquisa sobre a biossorção de contaminantes inorgânicos utilizando biomassa de algas marinhas e estes têm demonstrado capacidades de sorção elevadas (Sud et al. 2008). Algumas algas marinhas como as algas castanhas têm propriedades de troca iónica associadas ao seu conteúdo em polissacarídeo (De Gisi et al. 2016). As algas marinhas têm na parede celular biopolímeros, tais como, o alginato que contém grupos carboxílicos ativos na sorção de contaminantes inorgânicos (Volesky 2007). Os biopolímeros são sintetizados por organismos vivos e possuem vários grupos funcionais, tais como, hidroxilos e aminas que aumentam a eficiência da captação de iões metálicos. Além disso, os biopolímeros são seletivos, eficientes, baratos e não são tóxicos (Raval et al. 2016). Muitos biopolímeros como o alginato extraído de várias espécies de algas castanhas, a quitina extraída de microalgas, camarão, caranguejo e em alguns fungos são conhecidos por se ligarem fortemente a iões metálicos. O carboxilato destes polissacarídeos é carregado negativamente em meios neutros e alcalinos o que implica elevada afinidade para catiões. Visto que a maioria dos contaminantes inorgânicos nos efluentes industriais ocorre na forma catiónica, estes resíduos têm grande potencial para serem bons sorventes (Raval et al. 2016; Volesky 2007).

O solo e os minérios são outra categoria de sorventes e destes fazem parte as argilas, zeólitos e sedimentos. As argilas pertencem ao grupo dos aluminossilicatos hidratados que predominam na

fração argilosa dos solos. As argilas têm como vantagem o baixo custo, abundância, fácil manipulação e inocuidade no ambiente. As estruturas cristalinas da maioria dos minerais argilosos têm grande área de superfície, estabilidade química e mecânica, estrutura em camadas e elevada capacidade de troca catiônica, que tornaram as argilas bons sorventes (Raval et al. 2016). Existem muitos tipos de argilas, mas as argilas montmorilonitas têm a maior capacidade de sorção em comparação com as outras (De Gisi et al. 2016).

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos altamente porosos, de ocorrência natural (Raval et al. 2016; Salam et al. 2011), podendo também ser sintetizados (De Gisi et al. 2016). Os zeólitos naturais mais comuns são formados pelas alterações de rochas vulcânicas. As estruturas dos zeólitos consistem em estruturas tridimensionais de tetraedros SiO_4^{+} e AlO_4^{+} (Salam et al. 2011) e a sua elevada capacidade para trocar catiões, determina a capacidade para remoção de contaminantes inorgânicos de efluentes (De Gisi et al. 2016; Raval et al. 2016). Existem atualmente mais de 50 zeólitos naturais. A clinoptilolite é o zeólito natural mais abundante e a sua morfologia característica é uma estrutura de canais abertos de fácil acesso. A clinoptilolite tem a capacidade de remover pequenas quantidades de vários catiões de contaminantes inorgânicos das soluções aquosas utilizando a permuta iônica e a adsorção (Raval et al. 2016).

Os estudos de biossorção de contaminantes inorgânicos têm dado prioridade aos metais como o chumbo e o cádmio. As espécies ou complexos de metaloides aniônicos, tal como, o arsénio, oferecem um desafio tanto na sua toxicidade como na sua remoção (Volesky 2007). Volesky (2007) listou os principais grupos funcionais que contribuem para a biossorção através de troca de iões, adsorção, complexação, entre outros, e classificou-os usando o conceito de ácido-base duro e macio, valores de pKa e átomo dador de pares de eletrões. Os locais ativos envolvidos na remoção dos sorvatos e o papel dos grupos para explicar o mecanismo real da biossorção podem ser ilustrados usando técnicas convencionais como a titulação ou análises instrumentais como a espectroscopia, microscopia eletrónica, ressonância magnética nuclear, análise de difração de raios-X, entre outros (Farooq et al. 2010; Volesky 2007).

A biossorção possui algumas vantagens, assim como, desvantagens relativamente a outras técnicas, que estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens da biossorção

Vantagens	Desvantagens
(Al-qahtani 2016; Ahmaruzzaman 2011; Farooq et al. 2010; Purkayastha et al. 2014; Ramrakhiani et al. 2017; Raval et al. 2016; Sud et al. 2008; Bartczak et al. 2015; Fu & Wang 2011)	(Ahmaruzzaman 2011; Farooq et al. 2010; Purkayastha et al. 2014; Ramrakhiani et al. 2017; Raval et al. 2016; Sud et al. 2008; De Gisi et al. 2016)
<ul style="list-style-type: none">- Custo reduzido, eficaz na remoção de contaminantes com baixa concentração, simples, flexível e de rápida operação;- Em muitos casos produz efluentes tratados de alta qualidade e as lamas concentradas de difícil eliminação são minimizadas;- A biossorção é reversível e o contaminante inorgânico pode ser desorvido facilmente, possibilitando a regeneração dos biossorbentes e recuperação dos íons metálicos retidos;- Os biossorbentes são encontrados facilmente como desperdícios ou subprodutos;- O biossorvente pode ser modificado para aumentar o número de locais de ligação ativos disponíveis, aumentando assim a eficiência;- Não necessita de meios de crescimento;- Usar biossorbentes a partir de resíduos com boas características já mencionadas, oferece vantagens em relação aos outros sorbentes disponíveis e contribui para a minimização de resíduos.	<ul style="list-style-type: none">- As características dos biossorbentes não podem ser biologicamente controladas;- O biossorvente precisa de desorver o metal para ser reutilizado;- Para tornar o processo viável economicamente à escala industrial, tem que haver mais estudos no sentido de recuperação dos contaminantes inorgânicos e a regeneração dos biossorbentes;- O fato de haver poucos estudos com amostras de efluentes reais, representa uma forte limitação para aplicações à escala industrial;- Os efluentes industriais geralmente contêm multi-elementos, isto é, são sistemas competitivos. A presença de um segundo componente implica que ambos estejam a competir pelos mesmos locais de ligação no biossorvente, diminuindo a eficiência;- O descarte final do biossorvente carregado de contaminantes é preocupante a nível ambiental. As respostas convencionais à sua eliminação envolvem armazenagem, deposição em aterro ou incineração, o que por sua vez contamina o ambiente e por isso mais estudos têm que ser feitos a este nível.

Na literatura é notório o elevado estudo de sorbentes de baixo custo para remoção de contaminantes inorgânicos em águas contaminadas. Diferentes formas de material vegetal barato e não vivo, como as cascas têm sido amplamente investigados como potenciais biossorbentes (Sud et al. 2008). Na Tabela 4 encontram-se resumidos alguns detalhes e resultados de trabalhos publicados sobre biossorbentes à base de cascas de fruta e a sua capacidade para remover alguns contaminantes inorgânicos.

Tabela 4: Quadro resumo de alguns artigos da literatura sobre remoção de contaminantes inorgânicos por bioissorventes

Referência	Bioissorvente	Tipo de água	pH	T(°C)	Pré-tratamento do bioissorvente	m(solvente) / V(solução a tratar)	Tempo de remoção	[contaminantes] _i	% remoção (capacidade de sorção)	Tipo de sistema
(Al-qahtani 2016)	Casca de Banana, Kiwi, Tangerina	Solução sintética com água destilada	2-10 (6)	28	As cascas foram secas a 40°C durante 6 dias. Depois moídos e peneirados a 1 e 2mm	0,1-2,0 g/ 25 mL Valor ótimo: (2 g em 10 mg/L)	5 – 120min (60min)	10-100 mg/L	<u>Kiwi:</u> Cd(II)=78% Cr(III)=98% Zn(II)=57% <u>Tangerina:</u> Cd(II)=73% Cr(III)=96% Zn(II)=52% <u>Banana:</u> Cd(II)=44% Cr(III)=55% Zn(II)=32%	Mono elementar
(Abdolali et al. 2016)	Vários bioissorventes	Solução sintética com água Milli-Q	2-5,5	25	Lavagem, secagem num forno a 105°C e moagem a (< 75 µm, 75-150 µm, 150-300 µm > 300 µm)	Bioissorvente: 5 g/L Dose de bioissorvente: (0,2- 20) g/L	15min – 5h	[metal] _o = 50 mg/L	Cd(II) 31,73 mg/g Cu(II) 41,06 mg/g Pb(II) 76,25 mg/g Zn(II) 26,63 mg/g	Solução multi-metal
(Bhatti et al. 2016)	Cascas de citrinos	Solução sintética com água ultra pura	2-5 (3,5)	30– 60	Tamanho das partículas: 0,25 mm	Dose bioissorvente (0,05–0,25 g/L)	5–160min (40min)	10–100 mg/L [metal] _o = 90mg/L	Zr(IV)=42,02 mg/g	Mono elementar
(A. Ali et al. 2016)	Casca de banana modificada (GBPs)	Solução sintética com água destilada	3	25	acrilonitrilo (CH ₂ =CH-C≡N)	1–5 g/L adsorvente (GBPs) Valor ótimo: (4 g/L)	120min	Cr(VI)=400 mg/L	Cr(VI) : 96%	Mono elementar

(Garba et al. 2016)	Casca de banana da terra modificada	Solução sintética com água destilada	2-10 (4,4)	30	A casca seca é peneirada a 150 µm	0,82 g, 100 mL de solução dos íons metálicos em 250 mL	180min	120 mg/L	Ni(II)=77,52 mg/g Cd(II)=70,92 mg/g	Mono elementar
(Anwar et al. 2010)	Casca de banana	Solução sintética com água duplamente destilada	1-9 (3)	25		Cd: 30 g/L Pb: 40 g/L	20min	[Cd(II)] _o , [Pb(II)] _o = 30–80mg/L	Cd(II):5,71mg/g =89,2% Pb(II):2,18 mg/g =85,3%	Mono elementar
(Abdelhafez & Li 2016)	Biocarvão de casca de laranja (OP-BC)	Solução sintética com água destilada	2-6 (5)	15-45	A biomassa é seca a 80°C durante 2 dias	1 g/L adsorvente 0,5g de biocarvão em 50ml de NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ e [NaOH]=0,05M	5–360 min	[Pb(II)]padrão = (6, 30, 57, 112, 223) mg/L	OP-BC: Pb(II)= 27,86 mg/g dessorção de Pb(II): 94%	Mono elementar
(Feng & Guo 2012)	Casca de laranja modificada (SCOP)	Solução sintética com ácido hidroclórico e HEPES	2-6 (5,5)	25	Após obter partículas de tamanho menor que 0,45 mm são tratadas com soluções de NaOH e CaCl ₂	0,10 g de adsorvente em 25mL de solução com íons metálicos Valor ótimo: (4g/L)	0–120 min (10 min)	Cu ²⁺ = 50 mg/L Pb ²⁺ = 200 mg/L Zn ²⁺ = 50 mg/L	Cu ²⁺ =70,73 mg/g Pb ²⁺ = 209,8 mg/g Zn ²⁺ = 56,18 mg/g Cu ²⁺ = 93,7%, Pb ²⁺ = 99,4%, Zn ²⁺ = 86,6%	Solução multi-metal
(Schiewer & Patil 2008)	Cascas de citrinos	Solução sintética de CdCl ₂	3-5	-	Cascas de laranja, Cascas de limões e Casca de limões com pectina protonada (PPP) 0,7–0,9 mm	0.1g de adsorvente com a solução de CdCl ₂	60 min	solução sintética de [CdCl ₂] _o = (10–700 mg/L)	Cd: (39–67 mg/g) a pH5: q _{max} (m _{equiv} ./g) 0,7=casca de laranja, 0,9=casca de limão, 1,0=PPP	Mono elementar

(Liang et al. 2010)	Casca de laranja com xantato (XOP)	Sol. sintética com água duplamente destilada e HEPES	2-7	25	Casca de laranja com adição de dissulfeto de carbono (CS ₂)	0,5g em 100 mL de sol. [M ²⁺] ₀ =50mg/L (para [Pb ²⁺] ₀ =100 mg/L (5g/L)	180min (20 min)	[] ₀ = (50 a 1 000 mg/L) com 50 mg fixos de XOP	Cu ²⁺ =77,60 mg/g Cd ²⁺ =76,57 mg/g Pb ²⁺ =218,34 mg/g Zn ²⁺ =49,85 mg/g Ni ²⁺ =15,45mg/g	Mono elementar
(FENG et al. 2009)	Casca de laranja	Solução aquosa	2-6,5 (5,3)	16 – 60 (25)	Casca de laranja modificada quimicamente (SCOP) com NaOH e CaCl ₂	0,100 g de SCOP com 25 mL de solução de Cu(II) 50 mg/L	120 min	[Cu(II)] ₀ = 25-800 mg/L (50 mg/L)	Cu(II): SCOP=72,73mg/g OP = 44,28mg/g Dessorção: Cu(II) = 94,8%	Mono elementar
(Li et al. 2007)	Casca de laranja modificada com ácido cítrico	Solução sintética com água destilada	6	25	0,1-0,2mm Area superfície: 128,7m ² /g	4,3g/L 0,02 g de adsorvente, em 15mL de solução aquosa	120min	0,001-0,005 mol/L	Cd(II): 0,90 mol/Kg desadsorção de Cd(II): 94% com 0,15 mol/L HCl	Mono elementar
(Feng et al. 2009)	Casca de laranja modificada quimicamente	Solução aquosa e águas residuais galvanoplastia	2-7 (5,5)	30	Modificação com soluções saturadas de NaOH e Ca(OH) ₂ (COP) + HNO ₃ + nitrato amônio cerico + metil acrilato + solução quinona (OPMA). (OPMA) + NaOH= (OPAA)	2g/L 0,050g adsorvente com 25mL solução de cobre em 100mL	180min	50–970mg/L 50mL da amostra do efluente tem: [Cu(II)]=14,33 mg/L	Cu(II): OP: 44,28mg/g OPAA: 289mg/g OP: 68,6% OPAA: 94,6% 97,1% de Cu(II) no efluente	Mono elementar
(Aman et al. 2008)	Casca de batata	Solução sintética com água deionizada	2-8 (6)	30-70	0,2mm Casca de batata em carvão (PPC)	10 g/l 1 g/100 ml	20min	150–400 mg/l	Cu(II): 0,3877 mg/g 1g PPC remove 99,8% Cu da solução	Mono elementar

(Liang et al. 2009)	Casca de laranja com xantato (XOP)	Solução sintética com água duplamente destilada	2-7 (5)	30	Adição de carbono dissulfeto (CS ₂)	2,0 g/L Pb ²⁺ 50mg OP e XOP em 10mL da sol. Pb ²⁺ 100mg /L	90min (20min)	100mg /L	Pb(II): OP: 89,77 mg/g XOP:204,50mg/g	Mono elementar
(Feng et al. 2010)	Casca de laranja modificada com NaOH (SOP)	Solução aquosa	2-7 (5,3)	25	Áreas de superfície: OP: 0,83 m ² /g SOP: 1,17 m ² /g	Dosagem de adsorvente: 4g/L 0,100g adsorvente em 25 mL de Cu(II) (25-400 mg/L)	120min (60min)	25-400 mg/L	Cu(II): OP:35,56 mg/g SOP:50,25 mg/g	Mono elementar
(Lasheen et al. 2012)	Casca de laranja modificada quimicamente (MOP)	Solução sintética com água deionizada	5	25	0,2 mm. Protona-se a OP com 0,1M HNO ₃ (10g de casca/L) para remover os iões presentes e ocupar com protões todos os locais ácidos	Dosagem de sorvente: para: Pb(II): >0,1 g Cu (II): >0,5 g Cd (II): >0,8 g (4 g/L)	30min	100 - 600mg/L	Cd: 85% e 13,7 mg/g; Cu: 93% e 15,27 mg/g; Pb: 96% e 73.53 mg/g	Mono elementar
(Asuquo & Martin 2016)	Casca de batata doce (PTPS)	Solução sintética com água deionizada	2-10 (6,5)	25		2,0g/L	5min – 72h (180min)	500 mg/L	Cd(II): 18,9 mg/g	Mono elementar
(Torab-Mostaedi et al. 2013)	Casca de toranja	Solução sintética dissolvida com água duplamente destilada e com água destilada	5	20-50	355 µm * Os grupos carboxil e hidroxil na casca são responsáveis pela biossorção dos iões.	1–6,0g/L 100 mL sol. metal	5 – 120min (60min)	10–200 mg/L	Cd: 42,09 mg/g Ni: 46,13 mg/g Recuperação com 0,1M HCl elui 97% dos iões no biossorvente	Mono elementar

(Liang et al. 2011)	Casca de laranja sulfurado (MOP)	Solução sintética com água duplamente destilada	2-6 (5)	30	< 0.45 mm 60g de OP seco é pré-tratado com NaOH e etanol... ácido mercapto - acético é adicionado a 30g do produto do pré-tratado seco (MOP).	5 g/L <u>Estudo de pH:</u> 50mg de MOP com 10mL de sol. Pb^{2+} e Zn^{2+} <u>Estudo cinético:</u> 500mg de MOP com 10mL de Pb^{2+} [100mg/L] ou Zn^{2+} [50mg/L]	120min	$[Pb^{2+}]_o = [Zn^{2+}]_o = (25-800) \text{ mg/L}$ ← <u>Estudo isotérmico:</u> 50mg de MOP com 10mL de $[Pb^{2+}]_o$ e $[Zn^{2+}]_o = (25-800 \text{ mg/L})$	Pb^{2+} : MOP: 164 mg/g OP: 90 mg/g Zn^{2+} : MOP: 80 mg/g OP: 25 mg/g A pH 5 MOP Pb^{2+} : 100% Zn^{2+} : 83%	Mono elementar
(Sha et al. 2009)	Casca de laranja modificada com ácido mercapto - acético	Solução sintética com água duplamente destilada	2-7	25	< 0.45 mm 60g de OP seco é pré-tratado com NaOH e etanol... ácido mercapto - acético é adicionado a 30g do produto do pré-tratado seco (MOP).	Cinético: 5 g/L sorvente 0,05g de sorvente em 10mL de Cu^{2+} ou Cd^{2+}	90min (20min)	50-1000 mg/L	$Cu(II)$: OP: 50,94 MOP:70,67 mg/g $Cd(II)$: OP: 47,60 mg/g MOP:136,05 mg/g	Mono elementar
(Feng et al. 2011)	Casca de laranja modificada com copolímero (OPAA)	Solução aquosa	2-7 (5,5)	30	OPAA = OP com hidrólise do copolímero enxertado, sintetizado por interação de acrilato de metilo com ligação cruzada com OP	0,050g de biossorvente em 25mL de sol. de metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em V_f 100mL	180min	50-1200mg/L	Pb^{2+} = 476,1 mg/g 92,2% Cd^{2+} = 293,3 mg/g 93,6% Ni^{2+} = 162,6 mg/g 92,2%	Multi-elementar
(Schiewer & Balaria 2009)	Casca de laranja original e protonada	Solução sintética com água duplamente deionizada	5	21-25	Protonação: suspende-se o sorvente em 0,1M HNO_3 (10g de cascas/L) em 3h e seca-se a 40°C para remover os catiões	Dosagem de adsorvente: 0,1-1,0g/L	180min	$[Pb(II)]_o = (20-400 \text{ mg/L})$	$Pb(II)$: 658 mg/g >90%	Mono elementar

(Jiang et al. 2015)	Casca de lichia magnética MLP	Solução sintética com água deionizada	2-12 (6)	25	MLP é sintetizado com pó de revestimento das cascas da lichia com nanocristais de Fe ₃ O ₄ magnético	Dosagem de sorvente: 5g/L 0,25g MLP, 50mL de solução metal	120min	[Pb(II)] ₀ =50mg/L (50-240 mg/L)	Pb(II): 78,74mg/g 94,23% para 5g/L de adsorvente	Mono elementar
(Hossain et al. 2012)	Casca de banana	Solução sintética dissolvida com água Milli-Q e em água destilada	1-13,5 (6,5)	20	7,5µm	0,5g biossorvente /100ml água com 10 mg/L [Cu]	60min	[Cu(II)] ₀ =(1-200 mg/L)	Cu(II): 20,37mg/g Dessorção: 32,40 mg/g 94%	Mono elementar
(El-Ashtoukhy et al. 2008)	Casca de romã	Solução sintética em água destilada	1-9,4 (5,6-5,8)	26	0,3–0,6 mm	2,5g/L	120min	Pb(II):10-50mg/L Cu(II):10-80mg/L	Pb(II): - Cu(II): -	Mono elementar
(Krishna & Sree 2013)	Casca de maçã	Solução sintética em água destilada	1-10 (3)	30-50	63-125 µm	m _{sorvente} =0,4 g [sorvente]=5-30 mg/L 0,1-0,6mg em 50mL de solução.	120min (50min)	[Cr(VI)]=1000mg/L [Cr(VI)] ₀ =5 mg/L	Cr(VI):7,784mg/g 90,47%	Mono elementar
(Mallampati & Valiyaveetil 2013)	Casca de maçã	Solução sintética em água deionizada	2-12	30	Casca imobilizada com Zr(IV) cortada a 0,04cm ² pH: Arsenato e cromato: 2-6 pH: Arsenite:9-10	0,1g de casca tratada com Zr em 10mL de solução a diferentes conc.	24h (6h)	5–200 mg/L	AsO ₂ ⁻ :15,64mg/g AsO ₄ ³⁻ :15,68 mg/g Cr ₂ O ₇ ²⁻ :25,28mg/g PO ₄ ³⁻ : 20,35mg/g	Mono elementar
(Hossien et al. 2014)	Casca de maçã	Solução sintética com água duplamente destilada	3 -7 (7)	25	Lavagem, secagem a 25°C e moagem com malha de 60-100	0,25; 0,5; 1; 2g/100 ml relativamente a [Ni(II)] ₀ =50mg/L	30min	1000 mg/L (50 mg/L)	Ni(II):50.5%	Mono elementar

1.6. Objetivos do presente trabalho

Este trabalho tem como principal objetivo usar sorventes de baixo custo, desenvolvidos a partir de cascas de maçã, cascas de pera, e de resíduos industriais resultantes da produção de concentrados e aromas de maçã, para a remoção de alguns contaminantes inorgânicos, como é o caso do arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio de águas.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Avaliar a capacidade de remoção de contaminantes inorgânicos de soluções contaminadas, tendo em conta o tipo e o pré-tratamento do sorvente, a massa e o tempo de contato.
- Comparar a capacidade de sorção da casca da maçã, a casca da pera e a mistura de resíduos de maçã em relação a outros sorventes já testados na literatura.
- Estabelecer uma utilização futura de sorventes de baixo custo para remover contaminantes inorgânicos de águas, com potencial aplicação em empresas com efluentes industriais.

2. Materiais e métodos

2.1. Equipamentos, materiais e reagentes utilizados

No âmbito deste trabalho experimental utilizaram-se alguns equipamentos e reagentes de qualidade analítica, obtidos de fornecedores comerciais. Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os equipamentos e reagentes utilizados.

Tabela 5: Equipamentos utilizados neste trabalho experimental

Equipamento	Marca / Modelo
Balança analítica	Mettler / AE 200
Microbalança	Sartorius / M5P
Medidor de pH	WTW / inoLab pH 720
Placa de agitação magnética	Fisher Scientific / FB 15002
Micropipeta	Eppendorf / -
Seringa	Lyra / -
Unidades de filtração	Millipore 10
Filtros de acetato de celulose	Sartorius Stedium
Sistema de água ultrapura	Millipore / Milli-Q Plus 185
Estufa	MMM-Group / Venticell
Liofilizador	Unicryo / MC-4L-60°C
Centrifuga	LW Scientific / Straight8-5k
Espectrometro de fluorescência atômica com gerador de vapor frio (CV-AFS)	PSA 10.003 / Merlin 10.023
Espectrômetro de absorção atômica com decomposição térmica e amálgama de ouro	LECO / AMA-254
Espectrômetro de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS)	Thermo X Series
Micro-ondas	CEM / MDS-81D

Tabela 6: Reagentes utilizados neste trabalho experimental

Reagente	Fornecedor
Ácido nítrico 65% (m/m)	Merck
Ácido clorídrico 37% (m/m)	Merck
Cloreto de estanho (II) di-hidratado	Merck
Hidróxido de sódio 1M (NaOH)	José M. G. Santos
Nitrato de mercúrio (II) 1000 mg/L	Merck
Tricloreto de Arsênio (II) 1000 mg/L	Merck
Nitrato de Cádmio (II) 1000 mg/L	Merck
Nitrato de Chumbo (II) 1000 mg/L	Merck

2.2. Lavagem do material laboratorial

Para a realização deste trabalho laboratorial todo o material utilizado foi previamente lavado de forma adequada a fim de evitar contaminações e evitar que os contaminantes em estudo fiquem adsorvidos no material utilizado. O processo de lavagem iniciou-se com passagem abundante por água da torneira, seguido de água destilada. De seguida, o material foi colocado em ácido nítrico diluído a 25% (v/v) durante 24h. Finalmente o material é passado abundantemente com água destilada e colocado a secar à temperatura ambiente. No caso dos frascos *Schott* de 25 mL usados nas recolhas para quantificação de mercúrio, estes foram igualmente lavados com água da torneira e água destilada e posteriormente foram cheios com ácido nítrico 65% (m/m) durante 24h. De seguida, os frascos são lavados com água da torneira e destilada e submersos em ácido nítrico diluído a 25% (v/v) durante pelo menos 24h. Para finalizar o processo de lavagem, foram lavados com água destilada e depois foram colocados a secar à temperatura ambiente. Na quantificação do mercúrio em solução aquosa são utilizados balões volumétricos, que antes e depois de cada utilização são lavados abundantemente com água da torneira, seguido de água destilada e com solução de ácido nítrico diluído a 2% (v/v).

No ensaio em que se recorreu a seringas como método de separação sólido-solução, as seringas com os respetivos tubos e as unidades de filtração permaneceram em contato com a solução de ácido nítrico diluído a 2% (v/v) até utilização. Antes da utilização, as seringas foram passadas por água destilada, enquanto as unidades de filtração foram utilizadas diretamente. Após a utilização, todo o material usado na separação sólido-solução foi lavado com água da torneira, água destilada e colocado novamente em contato com a solução de ácido nítrico diluído a 2% (v/v).

2.3. Preparação e caracterização elementar dos biossorventes

No âmbito deste trabalho experimental utilizaram-se como sorventes alguns biorresíduos, entre eles, cascas de maçã e cascas de pera provenientes de consumo próprio e uma mistura de resíduos de maçã proveniente da empresa Indumape – Industrialização de Fruta, S.A., indústria que transforma as maçãs, que não têm características de comercialização em fresco, em concentrado e aroma. Esta mistura de resíduos contém essencialmente as cascas, pedúnculos e caroços da maçã após processamento. A quantidade deste material produzida mensalmente é muito variável, podendo ir de 100 a mais de 600 toneladas em alguns meses. Este material foi fornecido em dois sacos de onde foi retirado um pouco de cada saco de modo a garantir a representatividade da amostra. Posteriormente, procede-se à secagem/desidratação do material até este ficar com peso constante.

A secagem é um dos métodos mais utilizados para a preservação de alimentos e tem como finalidade remover a água dos alimentos, a fim de prevenir a deterioração microbiana e as reações bioquímicas que podem alterar as características organolépticas, aumentando assim, a vida útil dos alimentos. O método de secagem aplicado pode afetar vários fatores, tais como, o tamanho, cor, forma, estrutura, componentes nutricionais e bioativos, capacidade antioxidante e propriedades físico-químicas. Portanto, é muito importante encontrar a temperatura e o tempo ideal de secagem (Pirbalouti et al. 2017; Chen et al. 2017).

As qualidades dos produtos resultantes são determinadas pelos métodos de secagem e pelas condições utilizadas. Na prática, a secagem mais simples é a secagem ao ar, pois tem a vantagem da simplicidade e do baixo custo, mas também têm desvantagens, tais como estar dependente do clima, ser demorada e ser susceptível a contaminação.

Dos diferentes métodos de secagem, a secagem numa estufa é a mais comum devido à sua acessibilidade e baixo custo (Chen et al. 2017). A secagem ao ar quente é realizada num forno elétrico, onde as amostras são colocadas num tabuleiro metálico numa única camada de espessura fina e uniforme. As condições de secagem ao ar quente rondam os 30°C de temperatura durante 24 horas (Valadez-carmona et al. 2017).

A liofilização é considerada um bom método porque utiliza baixa temperatura combinada com baixa pressão para remover a água por sublimação e como ocorre na ausência de oxigénio evita reações oxidativas. Esta técnica preserva as características dos materiais, no entanto é dispendiosa e demorada (Valadez-carmona et al. 2017; Chen et al. 2017; Correia et al. 2017). A amostra previamente congelada é colocada num recipiente dentro do liofilizador, onde é submetida a baixa pressão e temperatura durante o tempo necessário.

A secagem em estufa pode causar efeitos sobre o conteúdo de compostos fenólicos, atividade antioxidante, atividade enzimática de polifenol oxidase e microestrutura de cascas de fruta. A temperatura de secagem pode afetar a perda de substâncias voláteis, o conteúdo, a atividade, a biodisponibilidade dos fitoquímicos nas frutas (Valadez-carmona et al. 2017) e pode também causar a desnaturação de proteínas (Chen et al. 2017). Assim, a escolha do método de secagem e as condições de secagem são muito importantes.

A liofilização liberta compostos antioxidantes, que inativam a polifenol oxidase e preservam melhor a microestrutura comparativamente com a secagem ao ar quente (Valadez-carmona et al. 2017). Em condições de elevada temperatura e ao ar livre pode ocorrer oxidação e degradação de polifenóis. Estudos revelam que as cascas de fruta liofilizadas contêm quantidades elevadas de fenóis, taninos e flavonóides (John et al. 2017).

Outro estudo indica que o pó seco de uma fruta seca num forno de ar quente a 40°C resulta em melhores propriedades físico-químicas, tais como, excelente fluidez, mudança de cor, maior ângulo de matiz e retenção máxima de conteúdo fenólico comparativamente com a liofilização. A liofilização e a secagem no forno a temperatura inferior a 40°C fornecem boas condições físicas aos materiais (Raja et al. 2017).

Neste trabalho experimental foram utilizados dois métodos de secagem, a estufa e o liofilizador. Neste caso, uma parte dos biorresíduos foi colocada na estufa a 80°C durante 24 horas e a outra parte no liofilizador a -60°C em vácuo durante tempo variável.

Após a secagem, o tratamento foi igual para ambas as amostras de mistura de resíduos de maçã. As amostras foram trituradas num liquidificador de modo a obter uma mistura o mais fina possível. Depois de triturado, as amostras foram peneiradas com o auxílio de três crivos com fração de 1 mm, 0,5 mm e 0,2 mm, obtendo-se as frações de >1 mm; 1-0,5 mm; 0,5-0,2 mm e <0,2 mm (Figura 1). Neste trabalho, apenas a fração 0,5-1 mm foi utilizada.



Figura 1: Frações granulométricas da mistura de resíduos de maçã obtidas por peneiração

Relativamente às cascas de maçã e de pera obtidas do consumo próprio da fruta, foram armazenadas no congelador, até ser reunida uma quantidade significativa, tendo sido posteriormente desidratadas pelos mesmos processos: uma parte foi colocada na estufa e outra parte no liofilizador.

Após a secagem, as cascas de maçã e de pera foram usadas sem posterior tratamento. Estas amostras, assim como a fração selecionada da mistura de resíduos de maçã proveniente da empresa, foram colocadas no excicador, para garantir a ausência de humidade nas amostras até o trabalho experimental ser iniciado (Patnaik 2004).

A análise elementar (quantificação dos elementos maioritários e minoritários) de todos os biossorventes, nas diferentes formas de secagem, foi também realizada.

2.4. Trabalho experimental

2.4.1. Métodos de separação sólido-solução

No âmbito deste trabalho experimental é necessário garantir que a solução extraída no momento das recolhas não contém biossorvente. De modo a utilizar um método que contribua com menos erros e incertezas foram testados dois métodos de separação sólido-solução. Estes dois métodos são usados no momento da recolha de alíquotas das soluções contaminadas em contato com o biossorvente e consistem na filtração com o auxílio de seringas e unidades de filtração, e na centrifugação.



Figura 2: Materiais utilizados na separação de sólido-solução. **a)** seringa com o tubo de recolha e unidades de filtração; **b1)** tubo de centrifugação comercializado pela *VWR* de polipropileno com fundo cónico; **b2)** tubo de centrifugação comercializado pela *Orange Scientific* de polipropileno com fundo cónico.

Para proceder à filtração, para cada alíquota foi usado um filtro de acetato de celulose com diâmetro de 0,45 μm , fazendo-se passar a solução por este filtro.

Para proceder à centrifugação, a alíquota recolhida é colocada no tubo de centrifugação, sendo centrifugada a 5000 rpm durante 3 minutos. Depois de centrifugado, o sobrenadante é retirado cuidadosamente para não pipetar o sorvente que ficou no fundo.

2.4.2. Ensaios de remoção dos contaminantes inorgânicos de águas

No âmbito deste trabalho experimental pretendeu-se remover de águas, quatro dos contaminantes inorgânicos mais preocupantes para o ambiente, As, Cd, Hg e Pb. As soluções contendo os contaminantes foram preparadas em frascos de vidro *schott* de 1L com rolha, mantendo-as sob agitação magnética constante (700 rpm) e a temperatura ambiente, durante

todo o tempo dos ensaios. Para além das soluções em contato com cada sorvente, em todos os ensaios é estudada em simultâneo uma solução controlo, de modo a ser possível avaliar a incerteza associada aos resultados de sorção. A solução controlo tem a mesma matriz, os mesmos contaminantes, nas mesmas quantidades, e as mesmas condições experimentais que as soluções amostra, apenas não contém o sorvente. As soluções são multielementares, contendo os quatro contaminantes em igual concentração, 50 µg/L.

Todas as soluções são preparadas na tarde anterior e ficam a pré-equilibrar durante a noite. Imediatamente após a primeira recolha, designada por tempo zero (t_0), é adicionado o biossorvente, que foi pesado anteriormente numa balança analítica. Na primeira recolha, com o auxílio de uma micropipeta com pontas descartáveis são retirados 5 mL de cada solução para os frascos de borosilicato *shott* 25 mL, para análise de mercúrio, e 5 mL das mesmas soluções para tubos de poliestireno, para análise dos restantes contaminantes inorgânicos. Todas as amostras recolhidas são imediatamente acidificadas com 25 µL de solução HNO₃ (65% m/m) para pH < 2, e colocadas no frigorífico até se procederem às análises.

Na segunda recolha (t_1) e seguintes, como as soluções já contêm o biossorvente, é necessário utilizar a filtração ou a centrifugação nas recolhas.

No final da experiência, os biossorbentes foram separados da solução, no caso da mistura com granulometria de 1-0,5 mm, por filtração através de filtros de porosidade 0,45µm, e no caso das cascas de maçã e de pera, com auxílio de uma pinça. Os biossorbentes são depois colocados em caixas de petri e levados à estufa a 30°C até peso constante, e armazenados no exsiccador, para posterior quantificação da concentração dos contaminantes inorgânicos nos biossorbentes.

As soluções resultantes dos ensaios de remoção no final foram depositadas num recipiente próprio para soluções contendo mercúrio para posterior tratamento por empresa externa, seguindo-se a respetiva lavagem do material.

Em todos os ensaios procedeu-se à análise do pH das soluções, medido em alíquotas de 5 mL recolhidas para um tubo de poliestireno, no início e no fim das experiências. Neste trabalho, foram avaliados vários parâmetros, que se encontram na Tabela 7.

Tabela 7: Descrição dos parâmetros dos ensaios realizados

Ensaio	Sorvente	Tipo de secagem	m_{sorvente} (g)	C_0 contaminantes ($\mu\text{g/L}$)	$V_{\text{solução}}$ (L)	Matriz	Ajuste de pH	Método de separação sólido-solução
E1	mistura de resíduos de maçã	estufa	0,5	50	1	água da torneira	-	filtração
Avaliação de perdas por filtração	-	-	-	50	1	água da torneira	-	filtração
Avaliação de perdas por centrifugação	-	-	-	50	1	água da torneira	-	centrifugação
Avaliação de perdas pelo ferro	-	-	-	50	1	Água Milli-Q	com e sem ajuste	centrifugação
E2	mistura de resíduos de maçã	estufa	0,5	50	1	água da torneira	-	centrifugação
E3	casca de maçã e de pera	estufa	0,5	50	1	água da torneira	-	centrifugação
E4	casca de maçã e de pera e mistura de resíduos de maçã	liofilizador	0,5	50	1	água da torneira	-	centrifugação
E5	casca de maçã e de pera e mistura de resíduos de maçã	estufa	5	50	1	água da torneira	-	centrifugação
E6	mistura de resíduos de maçã	estufa	0,5	50	1	água da torneira	-	centrifugação

Nota: A água da torneira foi recolhida no laboratório e foi armazenada em vários garrafões mantendo-os em local fresco e sem luz. Apenas os ensaios 2 e 6 foram realizados em duplicado.

2.4.3. Quantificação dos contaminantes inorgânicos em solução

2.4.3.1. Quantificação do arsénio, cádmio e chumbo

Para quantificar o arsénio, cádmio e chumbo presentes nas soluções recolhidas ao longo deste trabalho experimental, foi utilizada a espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS), tendo as análises sido efetuadas externamente por um técnico especializado no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro. O ICP-MS utilizado neste trabalho é um ICP-MS *Thermo X Series*, equipado com uma bomba peristáltica, um nebulizador

Burgener (1,0 mL/min), cones de níquel, analisador e detetor (0,1-1,5 mL/min) (Henriques et al. 2017; Rodrigues et al. 2011).

Nesta técnica o plasma gerado pela ionização de uma corrente de árgon (20 L/min) com 99,996% de pureza, presente num campo eletromagnético, vai fornecer energia suficiente para atomizar e excitar a amostra que sai do nebulizador. A amostra quando deixa de estar excitada volta ao estado fundamental emitindo radiação com diferentes comprimentos de onda relativos aos elementos presentes na amostra. Entre o plasma e o analisador está a interface, que é constituída por dois cones metálicos que têm como função atrair os iões presentes no plasma para o analisador. A separação dos iões é realizada no analisador de massas quadrupolo que consiste em quatro eléctrodos paralelos dois a dois, onde é aplicada uma diferença de potencial de corrente contínua e uma diferença de potencial de corrente alternada de radiofrequências a cada par de eléctrodos. Combinando estes potenciais obtêm-se trajetórias dos iões no seu interior e ao variar as voltagens aplicadas, ocorre um varrimento estável dos iões para uma determinada razão massa/carga, e assim é possível separar os iões. À medida que vão sendo separados, os iões chegam ao detetor, que é um multiplicador de electrões com dínodos discretos. Os iões ao incidirem em todos os dínodos, provocam um efeito em cascata produzindo uma amplificação de corrente, donde a amplitude do sinal (concentração) é proporcional com o número de iões detetados (Skoog et al., 2002).

O ICP-MS possibilita a análise de vários elementos simultaneamente numa gama alargada de concentrações, o tempo de análise é rápido e têm bons limites de deteção sendo eles, 2 µg/L para o arsénio e 0,05 µg/L para o cádmio e chumbo. A quantificação dos contaminantes inorgânicos é feita através da utilização de padrões e retas de calibração (Rodrigues et al. 2011).

2.4.3.2. Quantificação de mercúrio

Para quantificar o mercúrio presente nas soluções recolhidas ao longo deste trabalho experimental, foi utilizada a espectroscopia de fluorescência atómica com gerador de vapor frio (CV-AFS). Esta técnica é uma das mais convenientes para analisar o mercúrio em solução, pois não requer fonte externa de energia para geração de vapor, sendo ainda uma técnica simples, sensível, seletiva, de rápida análise e com limites de deteção e quantificação baixos, sendo eles, 1,6 e 3,0 ng/L de Hg respetivamente (Henriques et al. 2015). Nesta técnica ocorre a excitação dos átomos através de uma fonte de radiação ultravioleta com comprimento de onda de 253,7 nm. A fluorescência atómica ocorre quando os electrões dos átomos de mercúrio deixam o estado

excitado e passam para o estado fundamental, emitindo assim radiação fluorescente, cuja intensidade é posteriormente determinada para a quantificação do Hg.

O equipamento de CV-AFS utilizado neste trabalho é composto por três fluxos líquidos distintos (amostra, branco e agente redutor), duas bombas peristálticas, uma válvula de mistura, uma célula de separação gás-líquido, uma membrana de secagem, um detetor de fluorescência e um processador de sinal, mais especificamente um computador com *software* apropriado (Figura 3).



Figura 3: Fotografia do equipamento CV-AFS usado neste trabalho

O branco é água Milli-Q, a amostra tem como solvente a solução de HNO_3 (2% v/v) e o agente redutor é uma solução de cloreto de estanho II (2% m/v em HCl 10% v/v). A amostra e o branco são bombeados a um caudal de 6,8-7,2 mL/min por uma bomba peristáltica, enquanto outra bomba peristáltica bombeia o cloreto de estanho a caudal de 2,4–3,0 mL/min, direcionando as soluções à célula de mistura, onde ocorre a reação entre o agente redutor e a amostra:



O cloreto de estanho II quando entra em contato com o mercúrio presente na amostra reduz o mercúrio a mercúrio elementar, esta mistura juntamente com os produtos gasosos que se formaram, são encaminhados numa próxima etapa para uma célula de separação gás-líquido, onde está presente o gás de arraste argon (250 mL/min), que entra em contato com a mistura de modo a promover a passagem do mercúrio elementar da corrente líquida para a corrente gasosa. O vapor de mercúrio passa posteriormente por uma membrana de secagem, donde é removido o vapor de água formado, de modo a eliminar as interferências relativas a compostos com comprimentos de onda próximos do mercúrio, e para finalizar chega ao detetor através da

corrente de árgon. O detetor de fluorescência é constituído por uma fonte de radiação monocromática ultravioleta com comprimento de onda de 253,7 nm, que excita o mercúrio atómico, permitindo a deteção e a quantificação do mesmo (Bagheri & Gholami 2001). A quantificação de mercúrio é realizada através de uma reta de calibração, que é obtida pela leitura de cinco padrões, em triplicado, com concentrações de 0; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,5 µg/L. O sinal obtido é proporcional à concentração de Hg em solução.

2.4.4. Quantificação dos contaminantes inorgânicos no sorvente

2.4.4.1. Quantificação do arsénio, cádmio e chumbo

Para quantificar o arsénio, cádmio e chumbo presente no sorvente foi necessário proceder-se a um pré-tratamento de digestão em meio ácido do sorvente, com recurso a micro-ondas, antes da sua análise por ICP-MS. Para fins de controlo de qualidade é usado um branco de digestão (apenas reagentes, sem amostra) e um material de referência certificado, o NCS DC 73348 (matriz *Bush Branches and Leaves*), que seguiu o mesmo procedimento que as amostras. Resumidamente, esta digestão consiste em pesar cerca de 200 mg da amostra para tubos de Teflon, previamente lavados com ácido, e adicionar 2 mL de HNO₃ (70% m/m). De seguida, os tubos são colocados no micro-ondas, correndo um programa de temperaturas que consiste em 5 min a elevar a temperatura e 10 min a 170°C. Posteriormente deixam-se arrefecer os tubos e adiciona-se 250 µL de H₂O₂, deixando a repousar 20 min antes de ser aplicado novo ciclo no micro-ondas, idêntico ao primeiro. As amostras são recolhidas para tubos de polietileno de 25 mL e perfaz-se o seu volume com água Milli-Q (Henriques et al. 2017). Após a digestão, os contaminantes inorgânicos são analisados por espectrometria de massa com plasma induzido acoplado.

2.4.4.2. Quantificação de mercúrio

A quantificação de Hg presente no sorvente foi realizada por espectrometria de absorção atómica com decomposição térmica e amálgama de ouro, usando o LECO-AMA-254. O limite de deteção e de quantificação do equipamento é de 0,01 e 0,03 ng de Hg respetivamente (Henriques et al. 2015).

A amostra é pesada para uma barquinha de níquel, que depois entra no equipamento, onde é aquecida e decomposta termicamente a 750 °C com oxigénio. Através de um fluxo de oxigénio, o vapor de mercúrio formado atravessa o tubo de combustão (catalisador), onde resíduos e

impurezas ficam retidos, sendo direcionado até uma amálgama de ouro. Esta amálgama vai posteriormente ser aquecida e o vapor de mercúrio é libertado e direcionado até uma célula onde se dá a sua quantificação através da absorvância a um comprimento de onda de 253,6nm (Costley et al. 2000).

Resumidamente, a operação do equipamento inicia-se, após abrir a rede de oxigénio, ligar o equipamento e o computador, com a limpeza da parte óptica através de “reads” até que o valor de absorvância estabilize. De seguida, limpa-se o catalisador através de brancos, até que o valor estabilize abaixo de 0,0200 ng de Hg. A análise dos brancos é realizada com a barquinha de níquel vazia, e o tempo de análise é cerca de 5 minutos. O valor dos brancos é subtraído automaticamente às análises, pelo que é essencial ajustar a média dos brancos ao valor dos brancos mais recentes do equipamento. Depois, procede-se à avaliação das condições de funcionamento do equipamento, através da análise do material de referência certificado (MRC), sendo que este deve ter a matriz e concentração de Hg o mais próxima possível às amostras a analisar. No caso das amostras limpas, o MRC foi o ERM-CD200 e entre as amostras contaminadas utilizou-se o PACS-2 nas amostras com menor concentração de Hg de modo a coincidir com a 1ª reta de calibração 0,5-30 ng de Hg, e o MRC DOLT 3 nas amostras com maior concentração de mercúrio, de modo a que os resultados estejam dentro da 2ª reta de calibração 100-500 ng de Hg. No mínimo, devem ser feitas duas leituras concordantes dos MRC no início do dia e no fim do dia. Se o valor obtido nas análises de MRC for concordante com o valor certificado, avança-se para a análise das amostras. As amostras foram analisadas em duplicado e os resultados foram aceites desde que o desvio padrão relativo entre as réplicas fosse < 10%. Entre as análises das amostras é sempre realizada uma análise do branco.

2.4.5. Tratamento dos resultados experimentais

Assim que o bioissorvente é colocado na solução contaminada, inicia-se imediatamente o processo de bioissorção dos contaminantes inorgânicos pelo bioissorvente. Este processo ocorre até que seja atingido um equilíbrio, ou até que todos os contaminantes inorgânicos sejam removidos na totalidade. Assim, é de prever que a concentração dos contaminantes inorgânicos diminua na solução e aumente no bioissorvente ao longo do tempo.

Ao longo do ensaio, as perdas devidas ao processo de separação sólido-solução foram avaliadas através das concentrações do controlo a cada tempo de recolha, utilizando as seguintes expressões:

$$\% \text{ Perdas por filtração} = \frac{\text{Conc. (não filtrada)} - \text{Conc. (filtrada)}}{\text{Conc. (não filtrada)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Perdas por centrifugação} = \frac{\text{Conc. (não centrifugada)} - \text{Conc. (centrifugada)}}{\text{Conc. (não centrifugada)}} \times 100 \quad (2)$$

De modo a uniformizar os resultados obtidos, as concentrações são normalizadas, procedendo-se ao cálculo da razão entre a concentração inicial de contaminante em solução (C_0 , $\mu\text{g/L}$) e a concentração de contaminante após um determinado tempo t (C_t , $\mu\text{g/L}$), sendo a concentração normalizada apresentada na forma de C_t/C_0 .

O desempenho do processo de remoção foi avaliado e comparado utilizando a percentagem de remoção dos contaminantes inorgânicos na solução pelo biossorbente num determinado tempo t , e é definido através da equação:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

A quantidade de contaminante ligado por unidade de massa de biossorbente num determinado tempo t , é definida por (q_t , $\mu\text{g/g}$) com a seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (4)$$

onde C_0 ($\mu\text{g/L}$) é a concentração inicial do contaminante, C_t ($\mu\text{g/L}$) é a concentração após um determinado tempo de contato, m (g) é a massa de biossorbente adicionada à solução e V (L) é o volume de solução. Quando o equilíbrio é atingido verifica-se que $t=t_e$, $q_t=q_e$ e $C_t=C_e$ (Henriques et al. 2016; Figueira et al. 2016).

- Modelação cinética dos resultados experimentais do processo de sorção em solução aquosa

Os modelos matemáticos podem descrever o comportamento dos processos de sorção em diferentes condições experimentais. A avaliação de um sistema de sorção sólido-líquido pode basear-se em modelos cinéticos. Muitos dos processos de sorção são dependentes do tempo, e para prever o tempo necessário para atingir o equilíbrio e compreender a dinâmica das interações dos solutos com as fases sólidas é importante conhecer a cinética desses processos. A cinética de sorção é dependente das características químicas e/ou físicas do sorvente.

Quando um sorvente (sólido) está em contato com uma solução (líquido), com uma concentração conhecida em iões metálicos, a sorção dos iões pelo sorvente faz aumentar a concentração de iões metálicos no sorvente e diminuir a concentração de iões metálicos na solução. Este processo ocorre até que o equilíbrio entre as duas fases seja alcançado. A cinética do processo de remoção

indica a velocidade de remoção dos iões metálicos desde que o sorvente e a solução são postos em contato até ao equilíbrio.

Os modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais mais utilizados para descrever o processo cinético da sorção do contaminante pelo sorvente são, o modelo de pseudo-primeira ordem (ou modelo de Lagergren), o modelo de pseudo-segunda ordem (ou modelo de Ho) e o modelo de Elovich (Lasheen et al. 2012; Henriques et al. 2017).

O modelo de pseudo-primeira ordem é usado para sistemas de sorção sólido-líquido e baseia-se na capacidade de sorção do sorvente sólido. O modelo de pseudo-segunda ordem também se baseia na capacidade de sorção do sorvente sólido, mas neste modelo, prevê-se o comportamento do sistema em toda a gama de sorção. Nestes modelos assume-se que a capacidade de sorção do sorvente é proporcional ao número de locais ativos ocupados no sorvente pelos contaminantes da solução.

O modelo de Elovich é utilizado para o estudo da cinética de quimiossorção, baseia-se na interação química (complexação e/ou quelação) entre os iões e os grupos funcionais que se encontram à superfície do biossorvente.

Os modelos cinéticos foram usados nas suas formas não-lineares e as suas equações estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8: Modelos cinéticos e respetivas equações químicas

Modelo cinético	Equação química
Modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (5)
Modelo de pseudo-segunda ordem (Ho)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ (6)
Modelo de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ (7)

Onde, q_e ($\mu\text{g/g}$) e q_t ($\mu\text{g/g}$) são as quantidades de soluto sorvido por grama de sorvente isto é, a capacidade de sorção no equilíbrio e num determinado tempo t , respetivamente, k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade de sorção no modelo de pseudo-primeira ordem, k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a constante de velocidade de sorção no modelo de pseudo-segunda ordem, α é a taxa inicial de sorção ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e β é a constante de dessorção ($\text{g } \mu\text{g}^{-1}$) (Henriques et al. 2017; Figueira et al. 2016).

O *software GraphPad Prism 7.0* versão de demonstração foi utilizado para realizar as análises estatísticas, os gráficos de modelação e o cálculo dos parâmetros cinéticos da modelação. Este *software* utiliza o método de ajuste dos mínimos quadrados e os métodos de Marquardt e

Levenberg para ajustar as variáveis. Utilizando o *software* com uma regressão não linear são obtidos os valores de k_1 , k_2 (constantes de velocidade), q_e (capacidade de sorção) e R^2 (coeficientes de determinação). A avaliação da qualidade do ajuste e a comparação dos modelos é feita através da análise do coeficiente de determinação (R^2) e do desvio padrão dos resíduos ($S_{y,x}$). Foi também calculado o erro relativo (E_r) entre os valores experimentais e os valores obtidos de q_e (Henriques et al. 2017).

- Controlo da qualidade dos resultados

Os métodos analíticos são propícios a erros relacionados com os equipamentos, com o processo de análise, entre outros, e por esse motivo, torna-se imprescindível controlar a incerteza pelo controlo da qualidade. Como neste trabalho experimental se trabalha com gamas de concentração baixas, existem também erros associados. De modo a garantir a qualidade dos resultados obtidos na remoção e na quantificação dos contaminantes inorgânicos são aplicados parâmetros, tais como, reta de calibração, precisão e exatidão.

- Reta de calibração

Os equipamentos utilizados na quantificação do mercúrio e dos outros contaminantes em solução necessitam de soluções padrão de concentração conhecida, que são analisadas nos equipamentos, gerando um sinal. Através da concentração conhecida e do sinal é possível obter uma reta de calibração recorrendo ao *Microsoft Excel*. Com o valor da média das réplicas das leituras das amostras e através do método dos mínimos quadrados é possível converter o sinal em concentração recorrendo à equação:

$$y=mx+b \quad (8)$$

onde y corresponde ao sinal analítico, x é a concentração da amostra, m é o declive da reta e b é a ordenada na origem.

Após a leitura inicial dos padrões é obtida a reta de calibração, que para ser aceite tem que ter um coeficiente de correlação $R^2 > 0,9985$. Após garantir uma reta com boa correlação linear são analisadas as amostras em triplicado com desvio padrão relativo entre análises menor que 5% e entre cada amostra é lido o branco em duplicado.

Como os equipamentos são suscetíveis a flutuações de sensibilidade, geralmente por cada três a quatro amostras analisadas são lidos dois padrões, para garantir a validade do método de calibração. Após a realização da reta de calibração é possível determinar os restantes parâmetros de controlo de qualidade (Miller & Miller 2010).

- Precisão (fidelidade)

A precisão avalia a concordância entre valores obtidos por um conjunto de réplicas da análise da mesma amostra ou do mesmo padrão. É usada para definir a repetibilidade das análises e é geralmente expressa pelo coeficiente de variação e desvio padrão. O coeficiente de variação é expresso pela equação:

$$\%CV = \frac{\sigma_0}{x_0} \times 100 \quad (9)$$

onde, σ_0 é o desvio padrão dos sinais da amostra ou padrões e x_0 é a respectiva concentração da média dos mesmos sinais, em condições de repetibilidade, isto é, a mesma amostra, o mesmo equipamento, o mesmo método e o mesmo operador.

Os valores analisados só são aceites quando o coeficiente de variação for menor que 10%, caso não seja, volta-se a analisar até ter pelo menos três valores concordantes em que o coeficiente de variação é inferior a 10%.

- Exatidão

Na quantificação de Hg no sorvente, a exatidão do método foi avaliada pelas percentagens de recuperação obtidas através da análise do material de referência certificado (MRC). Os valores obtidos da análise dos MRC são comparados com os valores tabelados. Portanto, é utilizada a equação:

$$\%Recuperação = \frac{\text{média [MRC] obtida experimentalmente}}{[MRC]} \times 100 \quad (10)$$

Para avaliar a diferença entre a quantidade de contaminante que se esperava que estivesse no biossorvente no final dos ensaios, e a quantidade determinada analiticamente, usou-se o erro relativo, $\%E_r$, que avalia a concordância entre um valor medido (x_{exp}) e um valor verdadeiro (x_v) através da equação:

$$\%E_r = \frac{x_{exp} - x_v}{x_v} \times 100 \quad (11)$$

3. Resultados e discussão

3.1. Controlo da qualidade dos resultados e otimização das condições experimentais

O trabalho laboratorial iniciou-se com a realização de alguns ensaios para otimizar as condições experimentais.

Num dos ensaios (E1) testou-se a mistura de resíduos de maçã (0,5 g) seca à estufa (MSE) com granulometria 0,5-1 mm, em 1 L de água da torneira contendo 50 µg/L de cada um dos seguintes contaminantes: arsénio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg).

A cinética foi estudada através da recolha e quantificação da amostra de solução nos tempos 0; 0,5; 1; 3; 6; 9; 24 e 48 horas. O método de separação sólido-solução utilizado foi a filtração. O pH inicial da solução foi 6,84. Os resultados encontram-se representados na Figura 4, sendo possível observar que o bioissorvente foi capaz de remover consideravelmente Hg, Cd e Pb.

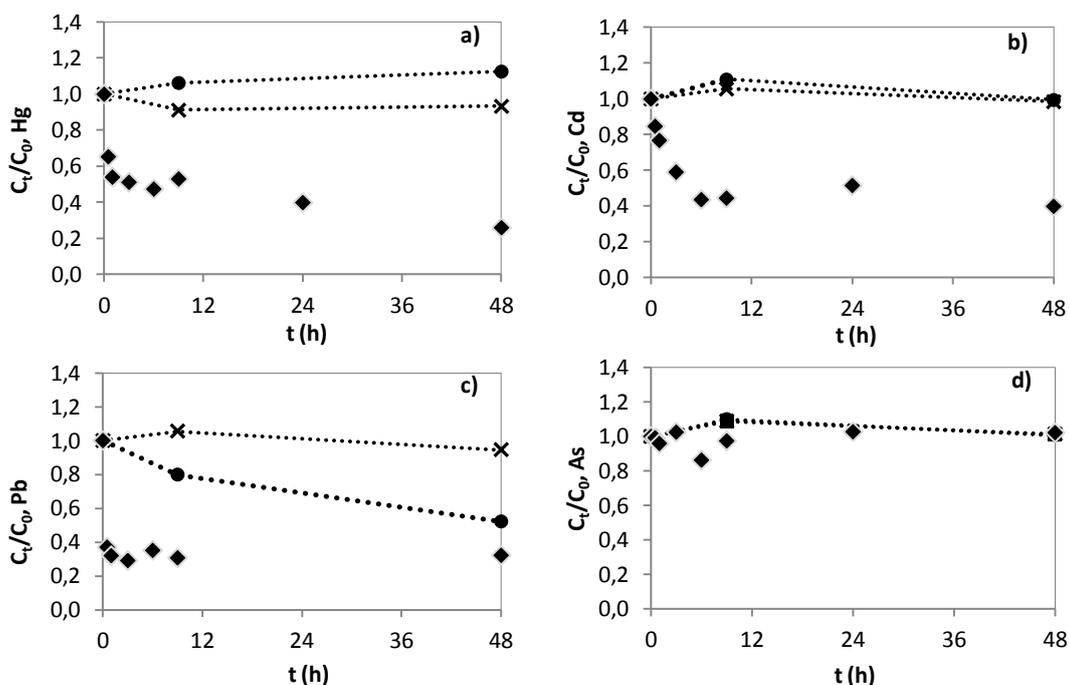


Figura 4: Variação das concentrações normalizadas de a) Hg, b) Cd, c) Pb e d) As ao longo do tempo. Legenda: controlo ("X"), controlo filtrado ("●") e com bioissorvente "MSE 0,5g" (◆).

Pelo contrário, a remoção de arsénio pela MSE foi muito baixa, atingindo um máximo de 13% às 6 horas de contato.

Os perfis cinéticos, correspondentes à remoção dos 4 contaminantes inorgânicos da solução seguiram padrões diferentes. Para o Pb registou-se um decréscimo inicial muito acentuado da concentração em solução (63% após 30 minutos), com o equilíbrio a ser atingindo rapidamente,

às 3 horas, o que correspondeu a uma diminuição de 71% nos níveis deste contaminante. A remoção de Hg pela MSE foi também muito rápida inicialmente ($C_t/C_0 = 0,54$ ao fim de 1 hora), seguindo-se uma fase em que o decréscimo dos níveis deste contaminante continuou a um ritmo menor, sem que o equilíbrio fosse atingido durante o ensaio. Ao fim de 48 horas a remoção de Hg da solução atingiu os 76%. Na bioadsorção de Cd pela MSE foi possível identificar várias etapas: uma remoção inicial muito rápida ($C_t/C_0 = 0,77$ após 1 hora), embora menos acentuada do que o observado para o Pb e Hg, seguindo-se uma fase onde a velocidade de remoção diminuiu, até ser atingido o equilíbrio às 6 horas (60% de remoção). Por fim, a concentração de As ao longo do ensaio variou muito pouco, flutuando em torno do valor inicial, o que revela baixa afinidade da MSE para este contaminante.

Na literatura, a sorção muito rápida dos contaminantes pelos bioadsorventes no período inicial é justificada como sendo resultado da elevada força motriz existente no início, devido ao gradiente de concentração, uma vez que a superfície dos bioadsorventes está inicialmente sem contaminante (Henriques et al. 2016; Figueira et al. 2016).

Através da Figura 4 é possível verificar que as concentrações de Hg, Pb, Cd e As no controlo (solução sem bioadsorvente) se mantiveram praticamente inalteradas ao longo das 48 horas de ensaio, o que indica que as perdas por adsorção ao vidro estiveram controladas. Para todos os contaminantes, no ponto das 9 horas foi observado um pequeno desvio na concentração normalizada, C_t/C_0 , para valores ligeiramente superiores a 1, que poderá estar ligado a uma situação pontual de contaminação durante a recolha.

Analisando-se as concentrações no controlo filtrado e comparando-as com aquelas sem filtração, verificou-se que existiram perdas durante o processo de separação sólido-solução: 15% para o As, 17% para o Hg, 8% para o Cd e 74% para o Pb (valores médios). Estas perdas corresponderão à parte dos contaminantes que foi sorvida ou ficou retida no filtro.

Se para o As, o Hg e o Cd pode ser efetuada uma correção aos resultados tendo em conta as perdas, de modo a inferir a real capacidade de bioadsorção do MSE, no caso do Pb, o valor 74% é demasiado elevado para que se possa retirar conclusões.

Além de As, Cd, Hg e Pb, foi também quantificada uma vasta gama de outros elementos na matriz de estudo por ICP-MS. A presença de ferro foi a mais relevante com a concentração inicial de 137 $\mu\text{g/L}$. No controlo, esta concentração manteve-se constante ao longo do ensaio, enquanto na solução em contato com o bioadsorvente baixou até aos 25,65 $\mu\text{g/L}$, após 24 horas. No entanto, existiu também uma diminuição significativa na concentração de Fe no controlo filtrado,

revelando perdas de Fe por filtração da ordem dos 80%, comportamento semelhante ao registado para o Pb.

- Influência dos métodos de separação sólido-solução

No ensaio de optimização do método de separação sólido-solução, foi preparada uma solução de 50 µg/L de As, Cd, Pb e Hg em água da torneira, sem adição de biossorvente, tendo-se recolhido posteriormente alíquotas filtradas e não filtradas em 4 tempos, para quantificação dos níveis de Pb, que foi o elemento que maiores perdas apresentou no ensaio E1. Os resultados (Figura 5) mostraram-se concordantes com os obtidos no ensaio E1, revelando perdas elevadas deste elemento por filtração (valor médio de 74%).

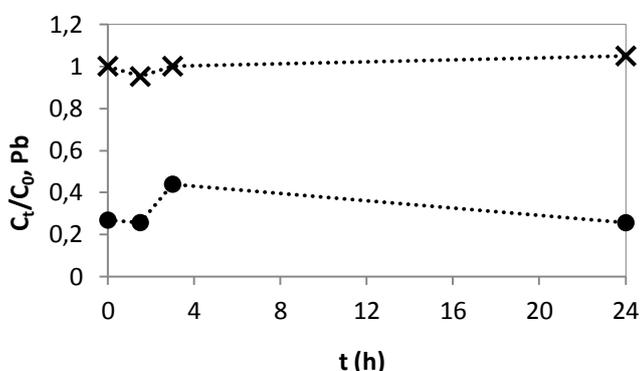


Figura 5: Variação das concentrações normalizadas do Pb ao longo do tempo. Legenda: controle ("X") e controle filtrado ("●").

Nota: O controle filtrado não está normalizado para C_0 , mas sim para a concentração do controle no tempo correspondente.

Conclui-se então, que a filtração não é o método de separação sólido-solução adequado para se utilizar neste trabalho experimental, e no ensaio seguinte foi avaliado um método de separação alternativo, a centrifugação.

O ensaio foi em tudo idêntico, tendo sido recolhidas alíquotas centrifugadas e não centrifugadas da solução contaminada, na ausência de biossorvente, para quantificação de As, Cd, Pb e Fe. Adicionalmente, foram testados dois tipos de tubos de centrifugação, tubos comercializados pela VWR (tampa roxa), e tubos comercializados pela Orange Scientific (tampa laranja). Os resultados estão apresentados na Figura 6.

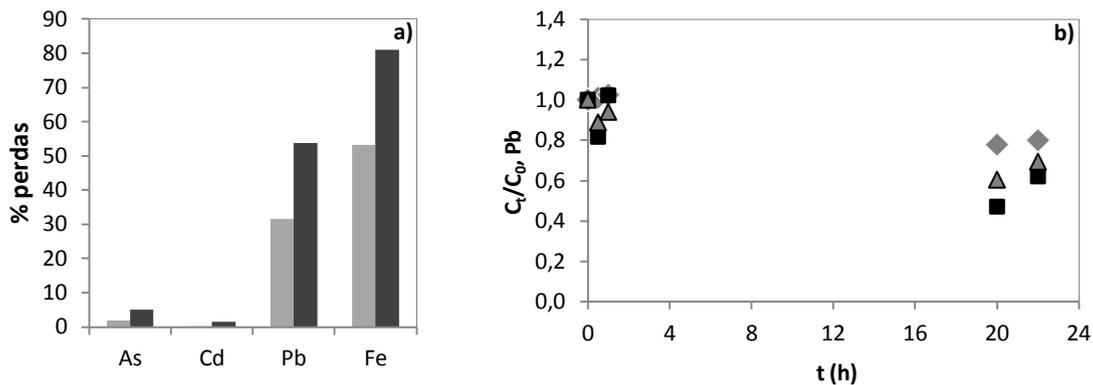


Figura 6: a) Comparação de perdas por centrifugação entre 2 tubos de centrifugação; Legenda: tubos com rolha laranja "Orange Scientific" (■) e tubos com rolha roxa "VWR" (■); b) Variação das concentrações normalizadas de Pb em alíquotas não centrifugadas, centrifugadas no tubo de rolha roxa e no tubo de rolha laranja ao longo do tempo; Legenda: sem centrifugar (◆), centrifugado com tubo "VWR" (■) e centrifugado com tubo "Orange Scientific" (▲).

Verificou-se que as concentrações de As e de Cd, na solução não centrifugada, não variaram significativamente ao longo das 24 horas (dados não apresentados), e que as perdas por centrifugação foram muito baixas: para o As, 5% com os tubos de tampa roxa, e 2% com tubos de tampa laranja; para o Cd, 1% com os tubos de tampa roxa e 0,2% com os tubos de tampa laranja. No caso do Pb, observou-se uma diminuição da concentração em solução (Figura 6b), de 49,7 $\mu\text{g/L}$ para 39,8 $\mu\text{g/L}$ ao longo das 24 horas do ensaio, com perdas por centrifugação de 54% com os tubos de tampa roxa, e de 32% com os de tampa laranja (Figura 6a; valores médios).

A concentração inicial de Fe na solução foi de 125 $\mu\text{g/L}$ e ao longo das 24 horas observou-se um decréscimo para 85 $\mu\text{g/L}$ (diminuição de 32%). O processo de centrifugação com os tubos de tampa roxa levou a perdas de Fe de 81%, enquanto os de tampa laranja levaram a perdas de 53%. Uma vez que com centrifugação, independentemente do tipo de tubo, se obtiveram menores percentagens de perda comparativamente à filtração, conclui-se que este método de separação sólido-solução é o mais adequado, e foi o escolhido para a realização do trabalho experimental seguinte. Pela mesma razão, entre os dois tipos de tubos testados, a escolha recaiu sobre os tubos da tampa laranja (Orange Scientific). De notar que, na literatura geralmente não é feita qualquer referência à escolha e à avaliação do método de separação sólido-solução utilizado.

Conclui-se ainda que o As e o Cd não são afetados pelo mesmo processo que leva à diminuição da concentração de Pb em solução, que poderá estar relacionada com a presença de Fe na matriz escolhida (água da torneira), nomeadamente através da formação de co-precipitados e coloides, que são depois separados aquando da filtração ou da centrifugação.

- Influência da presença de ferro na água e do pH

Para confirmar que a perda de Pb, no processo de separação sólido-solução, está intimamente ligada com a presença de Fe na água da torneira, realizou-se um ensaio idêntico ao anterior, tendo substituído a água da torneira por água Milli-Q, onde o Fe estará ausente. Adicionalmente, foi avaliada a influência do pH, através da realização de um ensaio onde o pH inicial da solução foi ajustado para 6,8 (pH igual ao dos ensaios anteriores, que por sua vez é idêntico ao pH da água da torneira) e de outro ensaio onde não foi efetuado qualquer ajuste de pH, i.e., a pH=3,8 (pH da água Milli-Q após adição dos contaminantes). Para cada uma das duas soluções, recolheu-se a cada tempo, uma alíquota que foi centrifugada, e outra alíquota que não foi centrifugada. Na Figura 7 apresentam-se as concentrações normalizadas de Pb ao longo do tempo para as quatro combinações estudadas: sem ajuste de pH e sem centrifugação; sem ajuste de pH e com centrifugação; com ajuste de pH e sem centrifugação; com ajuste de pH e com centrifugação. De notar que, tal como na Figura 5, as concentrações das soluções centrifugadas estão normalizadas relativamente às concentrações das respetivas soluções não centrifugadas.

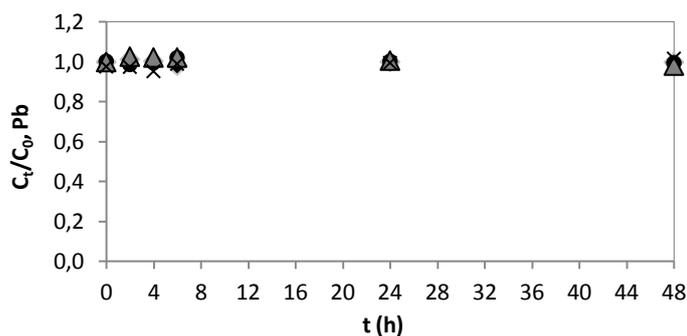


Figura 7: Variação das concentrações normalizadas de Pb ao longo do tempo. Legenda: Pb sem centrifugar e sem acerto (◆), Pb sem centrifugar e com acerto (▲), Pb centrifugado e sem acerto (●), Pb centrifugado e com acerto (×).

Nota: Os controlos centrifugados não estão normalizados para C_0 , mas sim para a concentração do controlo no tempo correspondente.

Analisando os resultados, conclui-se que o pH da solução, assim como a centrifugação, não influenciaram a concentração de Pb em solução, que se manteve praticamente inalterada ao longo das 48 horas do ensaio. O mesmo foi observado para o As e Cd, embora os dados não sejam apresentados.

Estes resultados suportam a hipótese de que a diminuição da concentração de Pb em solução estará relacionada com a presença de Fe na água da torneira. As interações Pb-Fe em água da rede foram estudadas por Trueman & Gagnon 2016, que apontaram para a adsorção e transporte de Pb por partículas de óxido de ferro coloidal, partículas coloidais orgânicas ricas em ferro ou

matéria orgânica natural. A propensão para o chumbo adsorver em superfícies minerais de ferro está relacionada ao seu alto coeficiente de alocação de sólido-água.

De fato, a Figura 8 demonstra que existe uma forte correlação linear entre as concentrações de Pb e Fe, antes e após centrifugação, que é consistente com a mobilização de chumbo via adsorção a partículas coloidais ricas em ferro. A associação pode ser explicada pela rápida cinética da reação de adsorção do chumbo em superfícies minerais de ferro (Trueman & Gagnon 2016).

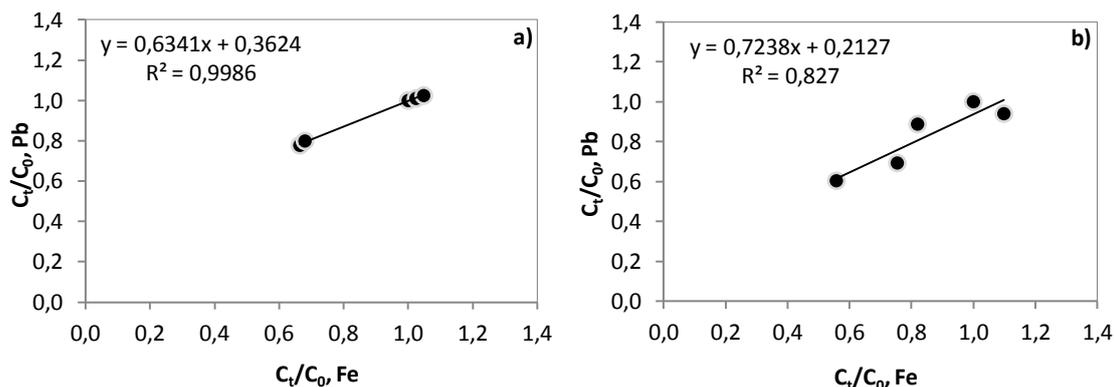


Figura 8: Dependência linear da correlação entre as concentrações normalizadas de Fe e Pb ao longo do tempo. **Legenda:** $C_t/C_0, Pb$ vs $C_t/C_0, Fe$ ("●") a) sem centrifugação e b) com centrifugação com tubos *Orange Scientific*.

Ensaios de remoção de contaminantes inorgânicos com três tipos diferentes de sorventes

No ensaio E2, avaliou-se a capacidade de biossorção da mistura de resíduos de maçã seca à estufa (MSE) com granulometria de 0,5-1 mm, utilizando a centrifugação como método de separação sólido-solução. Usou-se uma massa de 0,5 g de sorvente por litro de água da torneira, contendo 50 $\mu\text{g/L}$ de As, Cd, Pb e Hg. O pH inicial da solução foi de 7,04, e a experiência foi feita em duplicado.

Na Figura 9 apresentam-se as concentrações normalizadas de Hg, Cd, Pb e As ao longo do tempo de contato com o biossorvente. Estão representadas também as concentrações dos controles, antes e após centrifugação. É possível verificar que, na ausência de biossorvente e de centrifugação, os níveis de Hg, Cd e As em solução se mantiveram próximos do valor inicial em todo o tempo do ensaio. No caso do Pb, Cd e As houve uns desvios pontuais da unidade em C_t/C_0 , que poderão estar relacionados com incertezas associadas à recolha e armazenamento da amostra ou à sua quantificação, uma vez que esse comportamento não se verificou no Hg, cujo armazenamento e método de quantificação é diferente.

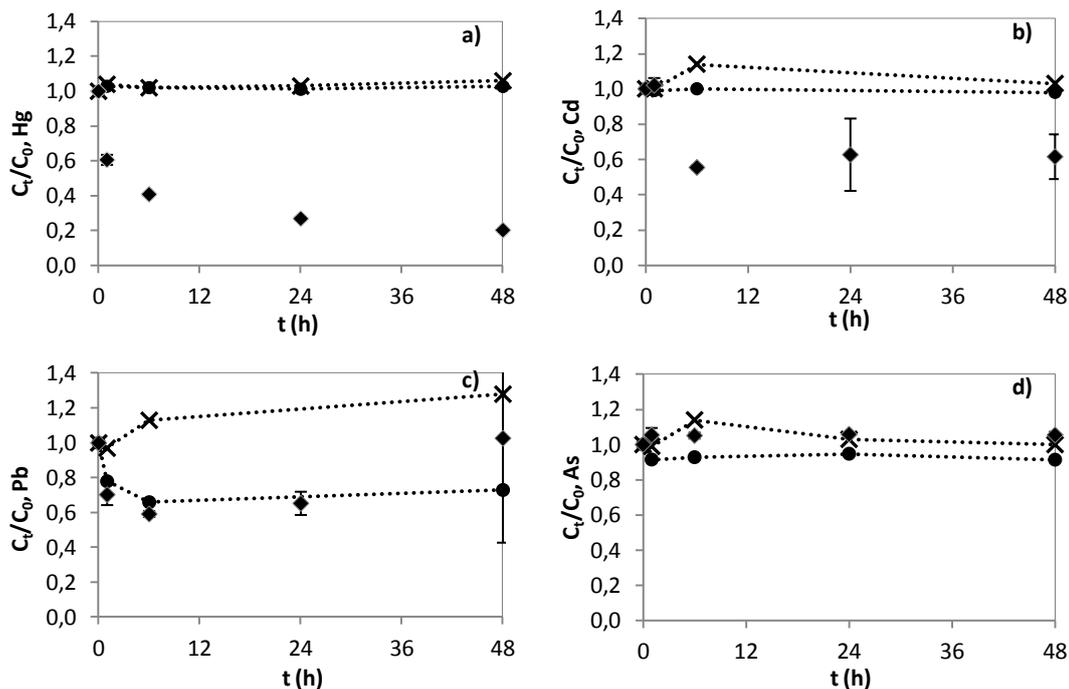


Figura 9: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo. **Legenda:** controlo (""X""), controlo centrifugado (""●""), e com bioadsorvente "média do duplicado de MSE 0,5g" (◆).

De um modo geral, os resultados deste ensaio estão de acordo com os obtidos no ensaio E1. Apenas para o Hg, Cd e Pb se verificou uma diminuição significativa dos níveis em solução. No caso do Hg, existe um decréscimo elevado da concentração nas primeiras 6 horas, sendo que ao fim de 48 horas, o bioadsorvente alcançou uma remoção máxima de 80%. O perfil cinético indica que a remoção teria continuado se o tempo de contato fosse prolongado (não se atingiu uma situação de equilíbrio nas 48 horas de ensaio). A remoção de Cd pelo bioadsorvente é também muito rápida nas primeiras 6 horas, altura em que é atingido o equilíbrio, com remoção máxima de 45%. De notar que estes valores estão corrigidos tendo em conta as perdas dos contaminantes por centrifugação, que foram de 5% para o As, 1% para o Hg, 5% para o Cd e 41% para o Pb. Na Figura 9c é possível ver que o perfil cinético correspondente ao controlo centrifugado se sobrepõe quase perfeitamente à curva respeitante à solução em contato com a MSE, indicando que o bioadsorvente não teve um papel relevante na diminuição deste contaminante em solução. As perdas por centrifugação para o Pb e Fe (43%) embora elevadas, são inferiores às registadas quando a filtração foi usada como método de separação sólido-solução.

No ensaio E3, idêntico ao E2, foram estudados dois novos bioissorventes: a casca de maçã seca à estufa (CME) e a casca de pera seca à estufa (CPE). Os resultados apresentam-se na Figura 10. Apesar de não estarem representados os dados correspondentes ao controlo centrifugado, as perdas por centrifugação estiveram em linha com as observadas nos ensaios anteriores: 2% para o As, 6% para o Hg, 1% para o Cd e 38% para o Pb. Os controlos não centrifugados permaneceram constantes ao longo do ensaio, com exceção do Pb às 48 horas, cuja C_t/C_o foi superior a 1, o que poderá indicar contaminação pontual.

No final da experiência o pH da solução foi medido, obtendo-se para o controlo 7,5, para a CME 7,3 e para a CPE 7,4.

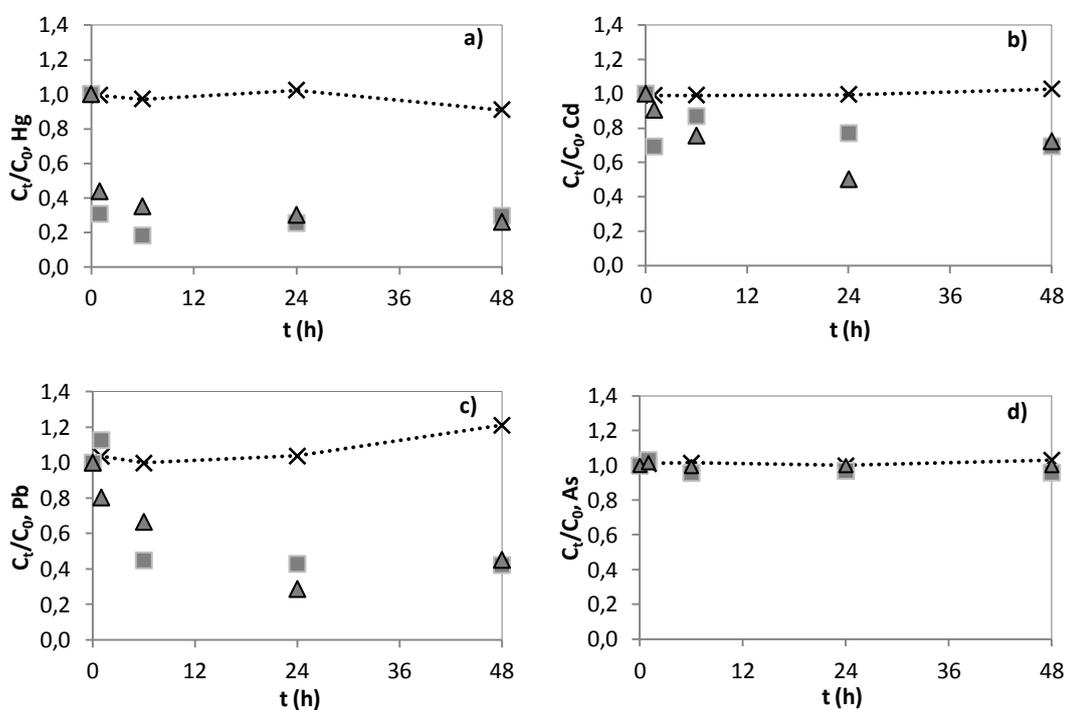


Figura 10: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo. Legenda: controlo ("X"), com bioissorvente "CME 0,5g" (■) e com bioissorvente "CPE 0,5g" (▲).

Tal como observado para o MSE, os dois novos bioissorventes revelaram-se ineficazes na remoção de As ao longo de todo ensaio e bastante eficientes na remoção de Hg. Para este metal verifica-se um decréscimo muito acentuado da concentração nas primeiras 6 horas, atingindo-se a remoção máxima nessa altura para a CME, 82%. No caso da CPE a eficiência máxima foi registada no final do ensaio, 74%.

O perfil cinético correspondente à concentração de Cd na água em contato com a CPE caracteriza-se por um decréscimo contínuo desde o início do ensaio até às 24 horas, altura em que se obteve 50% de remoção, para depois ocorrer um pequeno aumento na concentração normalizada deste

metal em solução. No caso da CME, foi possível obter uma percentagem de remoção de 31% ao fim de 1 hora. Não foi identificado um padrão de remoção, nem um estado de equilíbrio uma vez que as concentrações normalizadas de Cd apresentaram flutuações (descidas e subidas) até final do ensaio.

Para o chumbo, verifica-se um decréscimo acentuado nas primeiras 24 horas com a CPE, obtendo-se uma diminuição na ordem dos 72%. Com a CME, o equilíbrio foi atingido mais rapidamente (após 6 horas), correspondendo a um decréscimo da concentração em solução de 58%. No notar que neste ensaio, as concentrações normalizadas de Pb nas soluções em contato com a CME e com a CPE foram menores do que aquelas observadas no controlo centrifugado, o que revela que os biossorventes contribuíram efectivamente para a descontaminação da água.

De um modo geral, o material com melhor desempenho foi a mistura de resíduos de maçã (MSE), o que se deve em parte, ao fato deste material ter uma granulometria mais pequena, o que faz com que haja maior área superficial de contato, e por esse fato, maior remoção por parte do biossorvente.

- Influência do método de secagem do sorvente

No ensaio E4, em conjunto com os resultados do ensaio E3, pretendeu-se avaliar a influência do método de secagem dos biorresíduos na eficiência dos biossorventes produzidos. A matriz e a concentração inicial dos contaminantes inorgânicos foram idênticas às testadas anteriormente, sendo que agora se estudaram três biossorventes: casca de maçã liofilizada (CML), casca de pera liofilizada (CPL) e a mistura de resíduos de maçã liofilizada (ML). O pH inicial da solução foi 7,6, valor igual ao medido no controlo no final do ensaio, sendo que para a CML e CPL o pH final foi de 7,3, e para a ML o pH final foi de 7,2. A descida do pH, registada nas soluções após contato com os biossorventes pode estar intimamente ligada à libertação de protões da biomassa para a solução, aquando da ligação dos contaminantes inorgânicos. Esta hipótese é suportada pelo fato de a maior descida de pH se ter verificado para a ML, que como é possível observar na Figura 11, foi o biossorvente que alcançou maiores taxas de remoção.

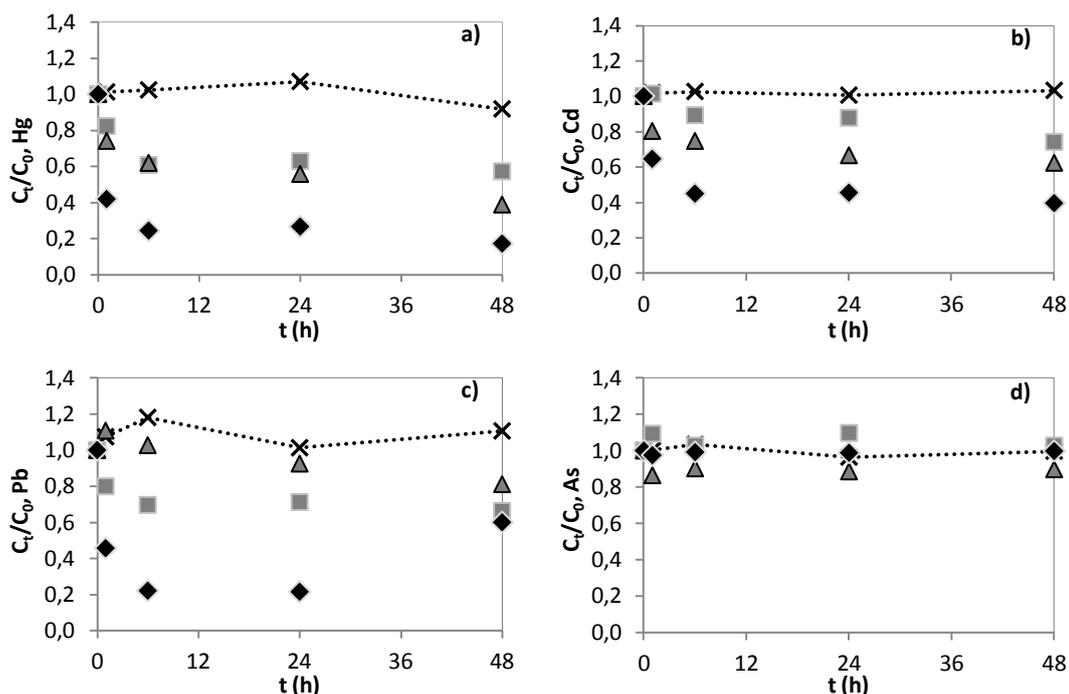


Figura 11: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo. Legenda: controlo ("X"), com biossorvente "CML 0,5g" (■), com biossorvente "CPL 0,5g" (▲) e com biossorvente "ML 0,5g" (◆).

A remoção de As pela CML foi nula ao longo do período em que decorreu o ensaio, e praticamente nula pela ML, que não foi além dos 3% de remoção, registados após 1 hora. A CPL apresentou melhor desempenho, embora a eficiência tenha sido baixa, 14% ao fim de 1 hora.

As curvas da concentração normalizada de Hg em solução apresentaram o perfil típico observado nos ensaios anteriores, i.e., um decréscimo acentuado da sua concentração no início (até às 6 horas), seguido de uma fase em que a velocidade de remoção diminui, sem que tenha sido atingido o equilíbrio durante o ensaio. A velocidade de remoção inicial e a extensão da remoção foram maiores para a ML (58% após 1 hora e 83% às 48 horas) comparativamente com os outros dois biossorventes, cujas curvas cinéticas quase se sobrepõem na totalidade durante o período do ensaio. Exceção às 48 horas, onde as eficiências de remoção para a CML e para a CPL foram, respetivamente 43% e 61%.

Para o cádmio verifica-se um decréscimo da sua concentração em solução até às 6 horas, para os três biossorventes, obtendo-se uma remoção máxima de 26%, de 38% e de 61% ao fim de 48 horas de contato com a CML, com a CPL e com a ML, respetivamente. O equilíbrio é atingido após 6 horas com a ML, ao fim de 24 horas com a CPL, enquanto com a CML este não foi alcançado durante as 48 horas.

Para o chumbo verifica-se uma diminuição acentuada dos seus níveis após 6 horas de contato com a ML e com a CML, altura em que o equilíbrio é atingido, registando-se uma eficiência de remoção máxima de 78% e de 34%, respetivamente. A CPL apresentou um desempenho pior, observando-se um decréscimo menos acentuado e mais lento, com uma remoção máxima de Pb de 19% às 24 horas. O perfil da curva indica, no entanto, que o equilíbrio não foi atingido durante o tempo do ensaio e que a remoção iria continuar para tempos de contato maiores.

Apesar de pequenas flutuações pontuais, as concentrações de todos os contaminantes inorgânicos na solução, na ausência de biossorvente, mantiveram-se estáveis durante o tempo de ensaio. A avaliação das perdas por centrifugação dos controlos indicou: 4% para o As, 6% para o Hg, 1% para o Cd e 58% para o Pb. Estes valores não diferem significativamente dos encontrados nos ensaios anteriores. Contudo, deve notar-se que, se o decréscimo de Pb observado para a ML foi maior do que aquele ocorrido através da secagem na estufa, o que apontaria para um papel ativo do biossorvente na remoção, no caso da CML e da CPL, as remoções foram estranhamente menores de que a ocorrida pela secagem na estufa. Estes resultados evidenciam a incerteza associada à análise deste contaminante, e sugerem que não podem ser inferidas conclusões acerca da extensão da participação dos biossorbentes no decréscimo deste metal em solução.

Em resumo, conclui-se que tanto para as cascas de maçã como para as de pera não se justifica usar a liofilização como método de secagem, uma vez que esta não contribui para a obtenção de eficiências maiores. Assim nos restantes ensaios usou-se a secagem em estufa como método de pré-tratamento do biossorvente.

- Influência da massa de sorvente

No ensaio E5 em conjunto com os resultados obtidos anteriormente, pretendeu-se avaliar a influência da massa de sorvente no processo de remoção dos quatro contaminantes inorgânicos em estudo da solução aquosa. Utilizou-se 1 L de água da torneira, fortificada com 50 µg/L de As, Cd, Pb e Hg, onde foi colocada uma massa de 5,0 g de cada um dos sorventes: casca de maçã seca à estufa (CME), casca de pera seca à estufa (CPE) e mistura de resíduos de maçã seca à estufa (MSE). O pH inicial da solução foi de 7,5, que se manteve inalterado no controlo. Nas soluções em contato com os biossorbentes o pH final foi de 6,8 para a CME, de 7,1 para a CPE e de 5,1 para a MSE.

Através da análise da Figura 12, é possível concluir que as concentrações dos controlos não variaram significativamente ao longo do ensaio, com exceção de uma situação pontual no Hg às 6 horas, que poderá estar relacionada com incertezas associadas à recolha dessa amostra.

As perdas dos contaminantes devido à centrifugação, avaliadas através do controlo, foram de 9% para o As, 5% para o Hg, 2% para o Cd e 50% para o Pb.

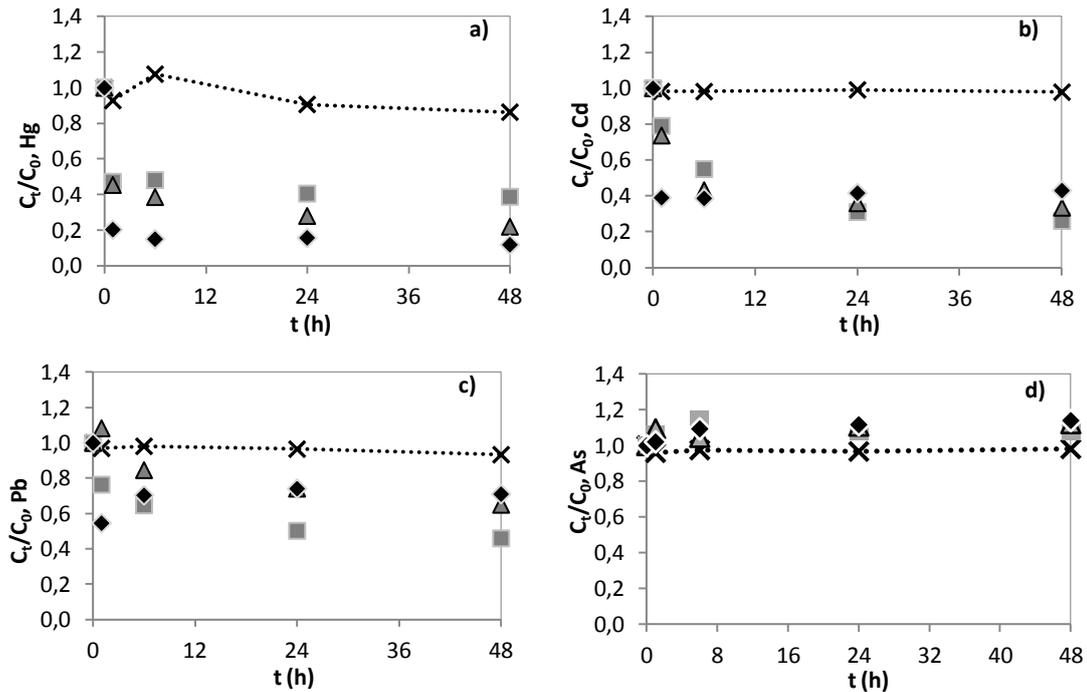


Figura 12: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo. Legenda: controlo ("x"), com biosorvente "CME 5g" (■), com biosorvente "CPE 5g" (▲) e com biosorvente "MSE 5g" (◆).

Apesar do aumento de massa em 10 vezes, nenhum dos biossorventes foi capaz de remover As, o que evidencia a baixa afinidade dos biossorventes em estudo para com este metaloide. Este comportamento pode estar relacionado com a especiação dos contaminantes em solução, uma vez que, ao contrário do Hg, Cd e Pb, que existem predominantemente na forma de catião, o arsénio predomina na forma aniónica. De fato, a pH próximo do neutro, que é o estudado, o ácido arsénico tem tendência a perder um ou dois H^+ , resultando numa molécula com carga -1 ou -2 ($H_2AsO_4^-$ ou $HAsO_4^{2-}$) (*What is Arsenic?* - University of Maine). Sendo os principais grupos funcionais da maçã e da pera o hidroxilo e o carboxilo, a troca catiónica será mais provável (Volesky 2007).

O elemento mais sorvido pelos biossorventes foi o Hg, cuja remoção máxima atingiu 61% com a CME, 78% com a CPE e 88% com a MSE, valores obtidos após 48 horas. Para a MSE, o equilíbrio foi

atingido rapidamente, entre a 1 e as 6 horas, sendo que no caso dos restantes bioissorventes as concentrações de Hg parecem tender para uma situação de equilíbrio após as 24 horas.

Para o cádmio verifica-se um decréscimo muito pronunciado da sua concentração na primeira hora de contato com a MSE, entrando em equilíbrio nesse momento, com uma remoção máxima de 61%. Para os restantes bioissorventes, o decréscimo dos níveis de Cd em solução foram menos acentuados e mais lentos, entrando em equilíbrio após 24 horas. A remoção máxima registada foi de 74% com a CME, e de 67% com a CPE.

No caso do chumbo e para a MSE existiu também uma diminuição muito rápida da sua concentração em solução (46% após 1 hora), entrando o processo posteriormente em equilíbrio. Com as CME e CPE o decréscimo de C_t/C_0 foi mais lento, e continuo até às 24 horas, atingindo-se depois uma situação de equilíbrio. A remoção máxima foi de 54% com a CME e de 35% com a CPE. Comparativamente com os ensaios anteriores, realizados com massa de 0,5g, é possível concluir que, de um modo geral, o aumento de massa levou a uma maior remoção de Hg e Cd, e a cinética de remoção inicial aumentou, i.e., houve um decréscimo mais acentuado nas primeiras horas (Figura 13). Estes resultados são explicados pelo maior número de locais de ligação disponíveis para ligar os contaminantes.

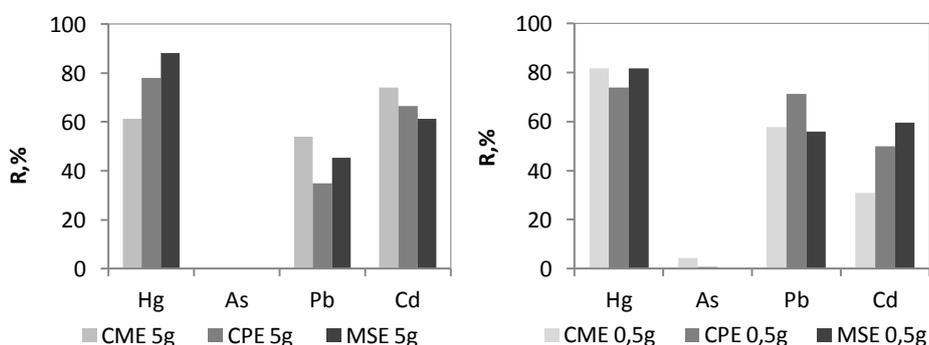


Figura 13: Representação gráfica da comparação das remoções máximas para as massas de 0,5g e 5,0g

A escolha da massa de bioissorvente deve ter em conta não só as concentrações residuais dos contaminantes em solução (eficiências de remoção), mas também que o bioissorvente após utilização representa ele próprio um resíduo, que necessita de tratamento ou armazenamento específico, o que tem um custo associado. Assim, com a escolha inicial de 0,5 g/L pretendeu-se minimizar a quantidade de bioissorvente contaminado, uma vez que uma das pretensões deste trabalho é que seja possível utilizar este método em escala industrial. É importante referir que esta dose é inferior aquelas normalmente estudadas (Tabela 4).

Neste ensaio efetuou-se uma experiência complementar, de modo a avaliar a viabilidade de um tratamento em duas etapas. Assim, ao fim das 48 horas, o bioissorvente (MSE) foi retirado da

solução (através da filtração) e colocou-se um novo bioissorvente (MSE). Verificou-se que após o 2º tratamento, conseguiu-se alcançar uma remoção de 97% para o mercúrio, o que corresponde a uma concentração residual em solução de 1,5 µg/L, valor muito próximo do limite legal para águas de consumo humano. Os restantes contaminantes inorgânicos em estudo não foram quantificados.

Estudo da cinética realizado nas condições em que ocorreu maior remoção de contaminantes inorgânicos

No último ensaio (E6) pretendeu-se estudar com maior detalhe a cinética do processo de remoção nas condições consideradas melhores do ponto de vista de aplicação prática. Assim, utilizou-se uma massa de 0,5 g da mistura de resíduos de maçã seco à estufa (MSE) por litro de água da torneira, previamente fortificada com 50 µg/L de As, Cd, Pb e Hg. Estes ensaios foram realizados em duplicado. A cinética foi acompanhada durante 24 horas através da recolha de amostras nos tempos: 0; 0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9 e 24 horas. O pH inicial da solução foi 7,5. Tal como nos ensaios anteriores, o pH do controlo no final da experiência manteve-se inalterado, enquanto nas duas soluções em contato com o bioissorvente existiu uma ligeira diminuição do valor de pH para 7,2.

Na Figura 14 apresentam-se as concentrações normalizadas dos quatro contaminantes estudados em solução, na presença e ausência dos bioissorventes. No controlo não se registaram variações significativas nas concentrações ao longo das 24 horas de ensaio, algo que foi transversal a todos os ensaios realizados. Este fato indica que não ocorreram perdas de contaminantes ao longo dos ensaios, quer por adsorção às paredes dos recipientes ou por outros processos. Pelo contrário, nas soluções em contato com a MSE, observa-se um decréscimo nos níveis de Hg, Cd e Pb em solução a partir do momento em que o bioissorvente é adicionado. Para todos os contaminantes, excetuando o As, que não foi removido, o perfil cinético da concentração normalizada caracteriza-se maioritariamente por uma fase de remoção rápida na primeira hora de exposição, seguida de uma fase em que a remoção desacelera (entre 1 e 9 horas) até ser atingido o equilíbrio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nos ensaios anteriores.

O mesmo se verifica para as perdas por centrifugação, obtidas através do controlo centrifugado e não centrifugado, que foram de 8% para o As, 3% para o Hg, 5% para o Cd e 50% para o Pb (valores médios). Isto é indicativo da repetibilidade dos ensaios, que fica também evidente

através das barras de erro na Figura 14, que representam a amplitude associada a cada valor médio de C_t/C_0 , e são muito pequenas.

A eficiência máxima de remoção de Hg pela MSE foi de 81%, após 9 horas, enquanto que para o Cd se obteve um valor máximo de 60% às 24 horas. Por fim, para o Pb o maior decréscimo nos seus níveis em solução foi obtido após 3 horas, 56%. Tal como já discutido, para este metal não é possível atribuir com certeza um grau de responsabilidade ao bioissorvente no processo de remoção. Independentemente disso, em termos de percentagem de remoção podemos atribuir a seguinte ordem de seletividade da MSE pelos contaminantes: Hg>Cd>Pb>>As.

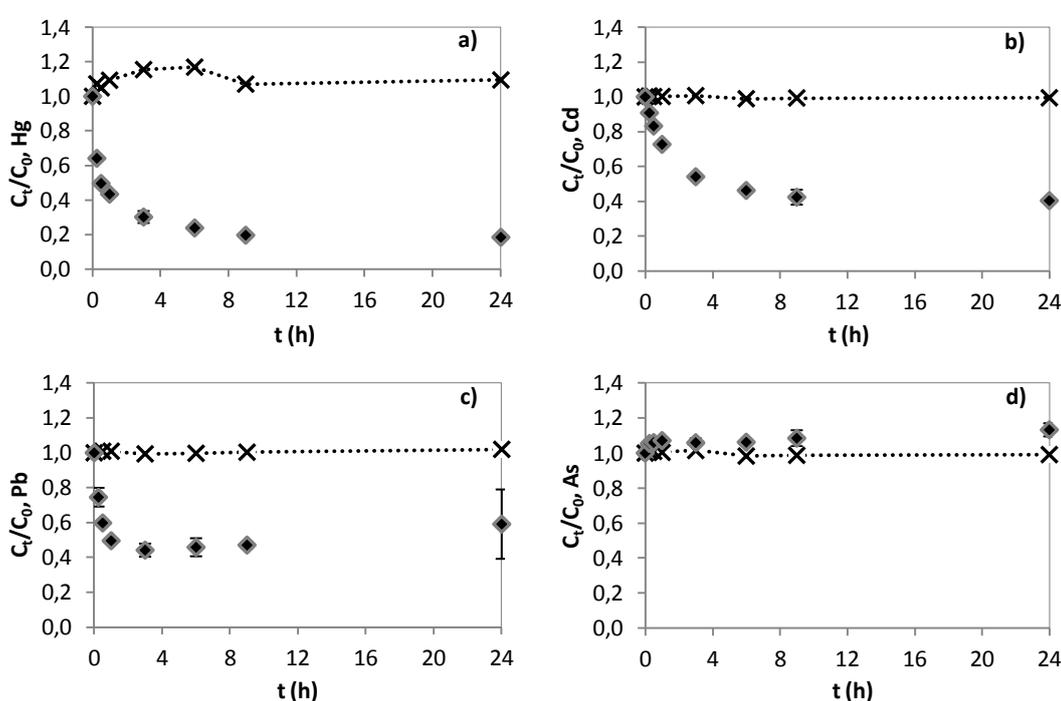


Figura 14: Variação das concentrações normalizadas de a)Hg, b)Cd, c)Pb e d)As ao longo do tempo. Legenda: controlo ("X") e com bioissorvente "média do duplicado de MSE 0,5g" (♦).

- Modelação dos dados em que se avaliou a cinética do processo de remoção dos contaminantes inorgânicos pelo bioissorvente

De modo a descrever matematicamente a cinética de sorção dos contaminantes no bioissorvente e, se possível, obter indicações acerca dos mecanismos envolvidos no processo, recorreu-se a três modelos cinéticos reacionais: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Os resultados da modelação dos dados experimentais (q_t) encontram-se na Figura 15, sendo que os parâmetros cinéticos e qualidade do ajuste (R^2 e de $S_{x/y}$) estão sumariados na Tabela 9. Uma

vez que não se verificou bio sorção significativa de As não foi feita a modelação para este contaminante.

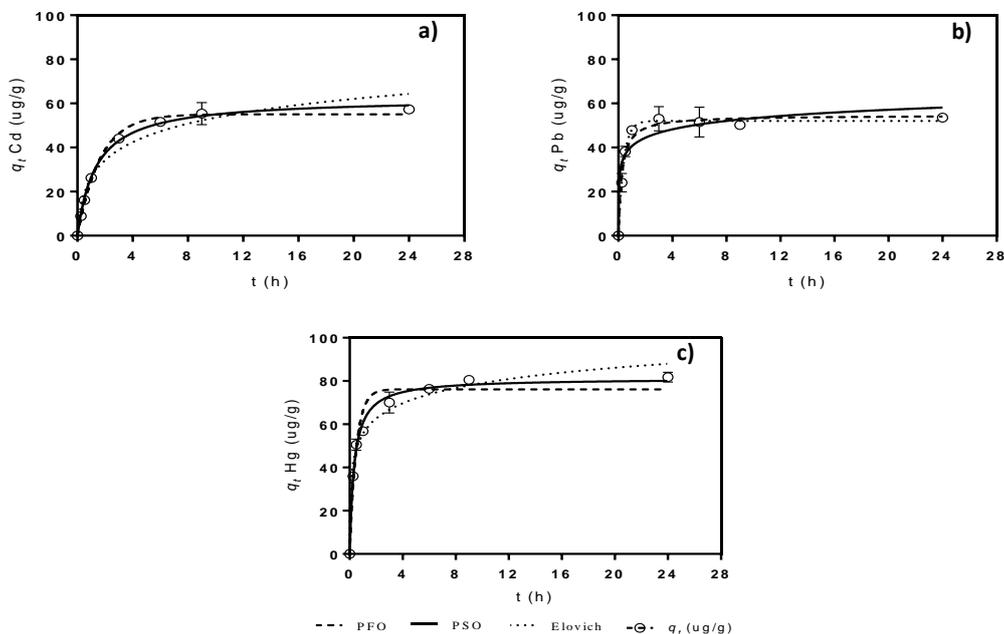


Figura 15: Modelação dos dados cinéticos para os contaminantes inorgânicos a)Cd, b)Pb e c)Hg com massa de biossorvente de 0,5g/L. Legenda: PFO (- - -), PSO (—), Elovich (····) e valores experimentais de q_t (µg/g) (○).

Dos modelos cinéticos estudados, o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) é o modelo que melhor ajusta os valores dos dados experimentais para o cádmio e para o mercúrio, o que fica evidente através dos valores de R^2 (0,9939 e 0,9888, respetivamente para Cd e Hg). Na Figura 15 é possível verificar que este modelo foi também aquele que melhor conseguiu estimar o valor de q_e (valor às 24 horas). Isto pode ser indicativo de que mais do que um mecanismo de sorção está envolvido no processo de sorção, que pode envolver por exemplo, troca iónica, precipitação superficial, reação redox, entre outros (Henriques et al. 2015; Martins et al. 2006).

No caso do mercúrio, o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) é o modelo que pior ajuste conseguiu. O modelo de Elovich apresenta também um bom ajuste, reforçando a hipótese de que se trata de um mecanismo de sorção heterogéneo, e sugerindo que o passo limitante na bio sorção de mercúrio é uma interação química entre os iões de mercúrio e grupos funcionais superficiais do biossorvente, envolvendo troca iónica, complexação, quelação, entre outros, em vez de sorção física (Henriques et al. 2015; Martins et al. 2006).

No caso do chumbo, o modelo que melhor desempenho conseguiu no ajuste aos dados experimentais é o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO), apresentando um valor de R^2 igual a

0,9773. Normalmente, na literatura este modelo é associado à sorção física, e assume-se que a capacidade de sorção do bioissorvente é proporcional ao número de locais ativos existentes no bioissorvente (Asuquo & Martin 2016; Hossain et al. 2012). Portanto, é de supor que ocorra apenas um tipo de mecanismo associado à sorção, que poderá ser a retenção na superfície do bioissorvente dos coloides ou óxidos de Fe onde o Pb está adsorvido (Trueman & Gagnon 2016). No entanto, apenas com os dados da modelação não podem ser retiradas conclusões.

Tabela 9: Dados obtidos com a modelação cinética para os contaminantes estudados

Modelos		Elemento	Cd	Pb	Hg
		C_i ($\mu\text{g/L}$)	50	50	50
Pseudo-primeira ordem (PFO)	Valores do ajuste	$q_e \pm \text{SD}$ ($\mu\text{g/g}$)	$55,05 \pm 0,9389$	$52,07 \pm 0,9815$	$76,16 \pm 2,013$
		$k_1 \pm \text{SD}$ (h^{-1})	$0,6125 \pm 0,03972$	$2,559 \pm 0,2157$	$2,017 \pm 0,2241$
	Qualidade do ajuste	R^2	0,9908	0,9773	0,9574
		$S_{y,x}$	2,173	2,877	5,766
Pseudo-segunda ordem (PSO)	Valores do ajuste	$q_e \pm \text{SD}$ ($\mu\text{g/g}$)	$62,44 \pm 1,094$	$54,59 \pm 1,507$	$81,2 \pm 1,258$
		$K_2 \pm \text{SD}$ ($\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$0,01185 \pm 0,0009811$	$0,07625 \pm 0,01402$	$0,03626 \pm 0,003376$
	Qualidade do ajuste	R^2	0,9939	0,9620	0,9888
		$S_{y,x}$	1,767	3,727	2,958
Elovich	Valores do ajuste	$\beta \pm \text{SD}$ ($\text{g}/\mu\text{g}$)	$0,08057 \pm 0,007598$	$0,1816 \pm 0,03491$	$0,09784 \pm 0,007166$
		$\alpha \pm \text{SD}$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$91,49 \pm 23,82$	8792 ± 12549	$2335 \pm 951,4$
	Qualidade do ajuste	R^2	0,9596	0,9010	0,9778
		$S_{y,x}$	4,546	6,014	4,167

Em geral, o modelo que conseguiu piores ajustes dos dados experimentais foi o modelo de Elovich, o que poderá indicar que a quimiossorção não é o passo determinante na bioissorção de alguns dos contaminantes inorgânicos (interação química entre os iões e os grupos funcionais que se encontram na parede celular do bioissorvente) (Henriques et al. 2015).

Embora na modelação da bioissorção, o modelo de Elovich não tenha sido o modelo com melhor desempenho, os valores do coeficiente de correlação são ainda assim elevados e por isso, a possibilidade de sorção química entre os grupos funcionais dos bioissorventes e os iões metálicos, seja por troca iónica, complexação ou quelação (Volesky 2007) deve ser tida em conta.

Portanto, as frutas são uma fonte rica de fitoquímicos, que englobam os terpenos, os fenóis e os tióis (Dewick 2002). A composição fitoquímica das maçãs e peras varia entre as diferentes variedades da respetiva fruta, cultivo, amadurecimento, armazenamento, processamento, e entre a casca e a polpa da fruta (Boyer & Liu 2004).

As maçãs e peras têm uma grande variedade de compostos fitoquímicos, que incluem os flavonóides (conjugados de quercetina, naringenina), glicosídeos de flavonol (quercetina), flavona (rutina), flavanonas, calconas (naringina), catequinas (epicatequina), ácido gálico, ácido fólico (Vitamina B6), α -tocoferol (Vitamina E), ácido ascórbico (Vitamina C), procianidinas, ácido clorogénico e ácido cumárico (Yang et al. 2013; Boyer & Liu 2004; Dewick 2002).

Estes compostos pertencem na sua maioria, ao grupo dos fenóis, sendo que, as maçãs têm mais compostos fenólicos, localizados maioritariamente nas cascas (Wolfe et al. 2003; Boyer & Liu 2004). As maçãs contêm uma grande quantidade de fenólicos livres, o que significa, que estes compostos não estão ligados a outros compostos nas frutas e podem estar mais disponíveis para absorção (Yang et al. 2013; Boyer & Liu 2004).

Os conjugados de quercetina são encontrados exclusivamente na casca, já o ácido clorogénico existe em maior quantidade na polpa. De acordo com o estudo de (Boyer & Liu 2004), as cascas de maçã contêm entre duas a seis vezes (dependendo da variedade) mais compostos fenólicos do que a polpa e duas a três vezes mais flavonóides nas cascas quando comparadas à polpa (Boyer & Liu 2004; Wolfe et al. 2003).

Em geral estes compostos são constituídos por cetonas, hidroxilos e carboxilos. Na Figura 16, estão representados os principais compostos constituintes da maçã e da pera.

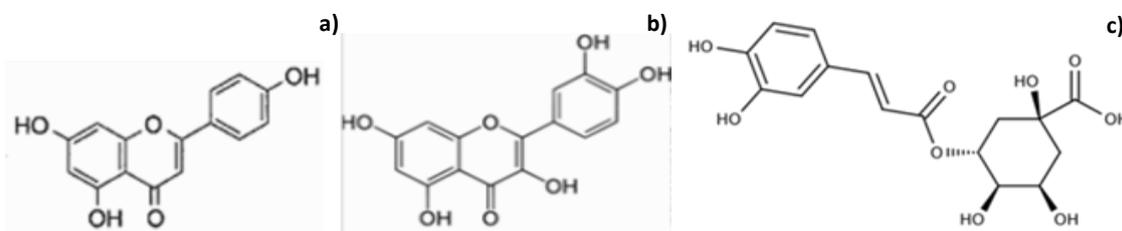


Figura 16: Principais componentes da maçã e pera: a) Flavona, b) quercetina, c) ácido clorogénico

Na literatura existe uma falta de informação no que diz respeito a estudos envolvendo a maçã e pera como biossorventes, e os poucos que existem não incluíram os contaminantes inorgânicos usados neste trabalho. Portanto, para analisar estes resultados tive em consideração trabalhos com diferentes biossorventes. No trabalho de (Henriques et al. 2016) foi utilizado o óxido de grafeno para remoção de mercúrio e os resultados indicam que o mercúrio é adsorvido num estado oxidado em vez da forma metálica, sugerindo que o principal mecanismo de sorção é a quimiossorção. Verificaram que após a sorção do Hg (II) os grupos CO e COOH diminuem, o que indica que os grupos funcionais contendo oxigénio, desempenham um papel ativo na interação com Hg (II). Portanto existe uma interação química dos grupos carboxílicos e fenólicos, donde ocorre troca de prótons com os iões metálicos em solução aquosa (Henriques et al. 2016).

3.2. Níveis de contaminantes inorgânicos nos bioissorvente

Neste trabalho, além da quantificação dos contaminantes em solução, determinaram-se também os seus níveis nos bioissorventes antes e após utilização, algo que não é comum ser encontrado na literatura desta área. Adicionalmente, procedeu-se a uma análise multielementar das cascas de maçã, das cascas de pera e da mistura de resíduos de maçã, antes de serem utilizados como bioissorventes, o que envolve a quantificação de alguns elementos maioritários e minoritários. Os resultados estão compilados na Tabela 10. De referir que as concentrações apresentadas correspondem à média dos valores obtidos para a amostra seca à estufa e liofilizada, que não apresentaram variações significativas entre si.

Tabela 10: Concentração média de elementos minoritários e maioritários presentes nos bioissorventes antes de serem utilizados

Elementos	Concentração (µg/g)						
K	5498	Rb	6	La	0,02	Lu	0,002
Ca	866	Ba	3	Ag	0,02	Yb	0,001
Mg	682	Sr	2	Nd	0,01	Er	0,001
P	609	Ni	0,4	U	0,01	As*	< 2
Na	106	Pb*	0,3	Hg*	0,007	Se	< 2
Fe	21	Cr	0,2	Pr	0,005	Ga	< 0,1
Al	19	Ce	0,07	Tl	0,005	Be	< 0,05
B	18	Co	0,06	Gd	0,003	Tm	< 0,01
Zn	12	Cs	0,05	Eu	0,003	Ho	< 0,01
Mn	7	Cd*	0,05	Sm	0,002		
Cu	6	V	0,04	Dy	0,002		

* Os valores de As, Cd, Pb e Hg estão corrigidos com a percentagem de recuperação do MRC (Elementos maioritários: P, Na, K, Mg, Ca; elementos minoritários: Fe, Mn, Al; elementos vestigiais: B, Sr, Cu, Co, Cr, Ni, Zn, Ag, V; elementos vestigiais poluentes: Pb, Cd, Hg, As, Se, Cs, Ba, U; elementos raros: restantes elementos da tabela)

Através da análise dos resultados da Tabela 10, constata-se que, os contaminantes inorgânicos em estudo presentes nos bioissorventes apresentam concentrações muito baixas. Os elementos que estão em concentrações elevadas são o K (Potássio), Ca (Cálcio), Mg (Magnésio), P (Fósforo), Na (sódio), Fe (Ferro), Al (alumínio), B (Boro), Zn (zinco), Mn (Manganês), Cu (cobre), Rb (Rubídio), Ba (Bário) e Sr (Estrôncio).

Após o estudo anterior da composição química das maçãs e peras, era esperado que os elementos Ca, Mg, P, K, Zn e Na fossem os primeiros da lista. No caso do ferro, pude constatar na literatura que está presente na maçã (0,22mg por 100g de maçã), mas não está presente na pera. Através da quantificação elementar dos bioissorventes foi encontrado ferro na pera e geralmente em concentrações semelhantes às concentrações da maçã.

Na Figura 17 estão representados os resultados da quantificação dos contaminantes inorgânicos (Hg, Cd, Pb e As) em todos os bioissorventes utilizados, após o processo de bioissorção (q_t obtido). São apresentadas também as concentrações previstas, com base no balanço de massas entre a quantidade de contaminante em solução antes e após tratamento, admitindo que a totalidade desse contaminante fica retida no bioissorvente (eq. 4).

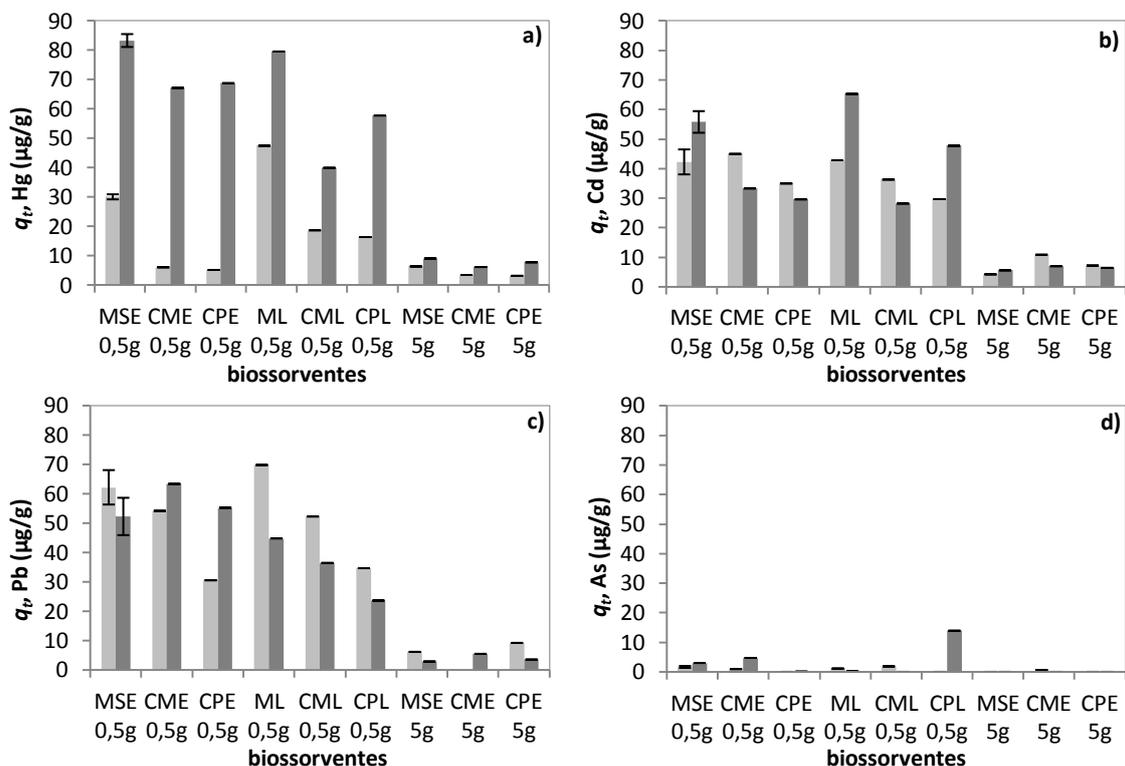


Figura 17: Concentrações previstas e obtidas de a) Hg, b) Cd, c) Pb e d) As nos bioissorventes utilizados neste trabalho. As barras de erro representam o desvio padrão das réplicas realizadas nos ensaios 2 e 6 para a mistura de resíduos de maçã seca à estufa com massa de 0,5g. Legenda: q_t obtido (■) e q_t previsto (▒).

Comparando a quantidade de contaminante sorvida pelos vários bioissorventes, prevista com base no balanço de massas (q_t previsto), com aquela obtida experimentalmente (q_t obtido) é possível afirmar que de um modo geral, o cádmio e chumbo removido das soluções foram retidos pelos bioissorventes, uma vez que as concentrações encontradas são da mesma ordem de grandeza das previstas. Os resultados do Pb podem causar alguma surpresa, na medida em que as perdas devidas ao método de separação sólido-solução para este metal eram da mesma ordem de grandeza das percentagens de remoção calculadas com base na diminuição da concentração em solução, o que poderia indicar que o bioissorvente não tinha um papel ativo nesse decréscimo. No entanto, estes resultados não são contraditórios, e podem indicar que ou os grupos funcionais existentes no bioissorvente são capazes de competir com as partículas de óxido de ferro coloidal

pelo Pb, ou então essas partículas coloidais orgânicas ricas em ferro e carregadas de Pb são adsorvidas na superfície do biossorvente.

As quantidades de contaminantes retidos nos biossorventes (q_t obtido) segue a seguinte sequência: Pb > Cd > Hg > As. Portanto, o contaminante inorgânico em maior quantidade nos biossorventes é o chumbo, e o que se encontra em menor quantidade é o As, algo que seria de esperar, visto que este contaminante praticamente não foi removido da solução. Apesar do Hg ter sido o contaminante inorgânico com maior porcentagem de remoção em solução, não foi aquele cuja concentração no biossorvente após utilização atingiu valores maiores. De fato, dos elementos em estudo, o Hg é aquele que apresenta maior discrepância entre os valores obtidos e os estimados, o que poderá indicar que um dos mecanismos de remoção deste metal pelo biossorvente, além da adsorção à superfície, será a redução de Hg(II) a Hg(0) (Henriques et al. 2015), que é muito volátil, e escapará para a atmosfera. Outra justificativa plausível para esta discrepância poderá ser a perda de Hg durante o processo de secagem do biossorvente após os ensaios de biossorção. No entanto, esta hipótese à partida não será tão provável, uma vez que os biossorventes foram secos a 30°C, temperatura que é inferior àquela utilizada normalmente na secagem de plantas em estudos de biomonitorização de contaminação envolvendo Hg (Henriques et al. 2013).

Para a mistura de resíduos de maçã secos à estufa de massa 0,5 g foi possível calcular o desvio padrão associado ao q_t obtido, sendo possível constatar que a variabilidade associada à quantificação de Hg é pequena (0,86). O mesmo se verificou para o Cd (4,22), para o Pb (5,87) e para o As (0,34) o que em conjunto com os resultados do material de referência (percentagens de recuperação de 93,1% para Hg, de 144% para Cd, de 108% para Pb e de 71% para As) demonstram a adequabilidade dos procedimentos analíticos utilizados.

É possível também verificar que a casca de pera comparativamente à casca de maçã e à mistura de resíduos de maçã com massas de 0,5 g, é o biossorvente que retêm menos eficazmente os contaminantes inorgânicos estudados.

Relativamente à massa de 5,0 g para os três biossorventes em estudo, verifica-se, sem exceção, que as quantidades de contaminantes inorgânicos previstas são muito pequenas, e estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente. Apesar do aumento de massa de biossorvente em alguns casos ter implicado uma biossorção maior dos contaminantes inorgânicos em água, as quantidades de Hg, Cd, Pb e As nos biossorventes foram menores, devido a esse aumento da massa.

Resumindo, constatou-se que as concentrações mais elevadas nos bioissorventes corresponderam ao Pb na mistura de resíduos de maçã secos à estufa (62,22 µg/g) e liofilizada (69,81 µg/g) com massa de 0,5g, seguindo-se a casca de maçã seca à estufa (54,19 µg/g) e liofilizada (52,29 µg/g) também com massa de 0,5g. Em geral, é a mistura de resíduos de maçã que conseguiu melhor retenção de todos os contaminantes inorgânicos.

Em geral, os contaminantes inorgânicos que tiveram maiores diferenças entre os valores obtidos e estimados foram o mercúrio e o arsénio, para todos os bioissorventes em geral, o que significa que, o contaminante não estava na realidade no bioissorvente na quantificação do processo de bioissorção.

Já o cádmio e o chumbo são os contaminantes que obtêm menores diferenças entre os valores de q_t obtidos e q_t estimados, portanto, os valores mais baixos para os erros entre o q_t obtidos e q_t estimados são de 10,26 para o cádmio na CPE 5g, 14,49 para o chumbo na CME 0,5g, 18,15 para o cádmio para a CPE 0,5g e 19,00 para o chumbo na MSE 0,5g.

3.3. Comparação da eficiência de sorção da casca da maçã, casca da pera e mistura de resíduos de maçã

Em geral, os três sorventes testados conseguiram uma boa percentagem de remoção para os contaminantes inorgânicos em estudo, com exceção do arsénio. Nalguns casos foram conseguidas reduções drásticas nos níveis de contaminação logo após 8 horas. Na Tabela 11 é possível encontrar as remoções máximas obtidas em todos os ensaios realizados, que envolveram o estudo de três bioissorventes, da massa, do método de secagem e do método de separação sólido-solução.

Tabela 11: Remoções máximas obtidas em todos os ensaios realizados

Bioissorvente	Elemento	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Casca de maçã	Hg			82%	43%	61%	
	Cd			31%	26%	74%	
	Pb			58%	34%	54%	
	As			4%	0%	0%	
Casca de pera	Hg			74%	61%	78%	
	Cd			50%	38%	67%	
	Pb			71%	19%	35%	
	As			0,6%	14%	0%	
Mistura de resíduos de maçã	Hg	76%	80%		83%	88%	82%
	Cd	60%	45%		61%	61%	60%
	Pb	71%	41%		78%	45%	56%
	As	13%	0%		3%	0%	0%

Relativamente à casca de maçã, os valores máximos de remoção rondam para o Hg (43-82%), para o Cd (26-74%), para o Pb (34-58%) e para o As (0-4%). Este biossorvente apresenta uma seletividade que segue a ordem: Hg > Cd > Pb > As.

Para a casca de pera os valores máximos de remoção rondam para o Hg (61-78%), para o Cd (38-67%), para o Pb (19-71%) e para o As (0-14%) e a sequência de seletividade apresentou uma troca de posições entre o Cd e o Pb: Hg > Pb > Cd > As.

Para a mistura de resíduos de maçã os valores máximos de remoção rondam para o Hg (76-88%), para o Cd (45-61%), para o Pb (41-78%) e para o As (0-13%), seguindo a mesma ordem de seletividade da casca de pera.

Portanto, o mercúrio foi o contaminante inorgânico que obteve melhores remoções com todos os biossorventes, depois vem o cádmio e o chumbo que tiveram em geral remoções semelhantes e o que pior remoção teve com todos os biossorventes foi o arsénio.

Analisando as concentrações mínimas dos contaminantes inorgânicos que ficaram em solução após o processo de biossorção, sendo elas, 6,12 µg/L para o Hg, 12,49 µg/L para o Cd, 12,09 µg/L para o Pb e 47,78 µg/L para o As, posso citar que, os quatro elementos podem ser descarregados para rega, contudo, o Cd não atingiu o valor máximo recomendável (VMR) de 10 µg/L. O Pb é o único elemento que teve remoção suficiente para atingir o valor limite admissível (VLA) em águas de consumo, já os restantes elementos não chegaram a atingir os valores admissíveis para estarem presentes em águas de consumo referenciados na Tabela 1, porém, o Hg, o Cd e o Pb atingem valores muito próximos dos valores máximos admissíveis (VMA). No caso do arsénio como não foi eficazmente removido está longe de atingir os valores recomendados para estar presente na água de consumo. O fato de se conseguirem alcançar os valores admissíveis citados nos decretos de lei para a utilização de águas contaminadas em águas de rega é um passo muito importante na reutilização de águas que iriam provavelmente, ser descarregadas no ambiente aquático, contaminando-o.

4. Conclusão

Este trabalho tinha como objetivo principal testar a capacidade de sorção de diferentes biorresíduos, tais como, cascas de maçã e de pera e ainda uma mistura de resíduos de maçã de origem industrial, na remoção de contaminantes inorgânicos como arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio. Os resultados obtidos indicaram que os três biossorventes tem grande capacidade de sorção para Hg, Cd e Pb, não se verificando o mesmo para o As.

Foram avaliados dois métodos de secagem dos biossorventes usados, a secagem em estufa e a liofilização, sendo que o método de secagem que contribuiu para uma melhor capacidade de sorção, em geral, foi a secagem à estufa.

Dois métodos de separação sólido-solução foram também testados, a filtração e a centrifugação, em que o método que se mostrou mais eficiente foi a centrifugação.

A influência do aumento de massa de biossorvente foi testada para duas massas distintas, 0,5g e 5g, de onde foi possível verificar que apesar do aumento de 10 vezes na massa de material usado, a capacidade de sorção dos materiais não foi melhorada significativamente.

Foi ainda testada a possibilidade de atingir níveis mais baixos de concentração de contaminantes em solução por aplicação de uma mesma massa de biossorvente (MSE) após uma primeira etapa de saturação do material, tendo sido possível atingir uma percentagem de remoção de 97% para Hg.

De uma forma geral, dos materiais testados com os diferentes métodos de secagem, o que apresentou melhores capacidades de sorção dos elementos estudados foi a mistura de maçã seca à estufa (MSE).

Da avaliação da modelação cinética, verificou-se que para o caso do Hg e do Cd, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem. No caso do Pb, o modelo com melhor ajuste foi o modelo de pseudo-primeira ordem.

No final, é possível concluir que os materiais testados têm elevada afinidade para os contaminantes inorgânicos estudados (exceção para o As), sendo que a concentração dos contaminantes inorgânicos em solução diminuiu significativamente, possibilitando a reutilização da água final tratada para fins de rega. Destaca-se ainda o facto de o Pb ter sido removido até uma concentração de valor admissível para uma água de consumo humano.

4.1. Perspetivas para trabalhos futuros

Fazendo um balanço dos resultados obtidos, pode-se dizer que o objetivo “Estabelecer uma utilização futura de sorventes de baixo custo para remover contaminantes inorgânicos de águas, com potencial aplicação em empresas com efluentes industriais” não foi totalmente alcançado e seria necessário realizar mais ensaios.

Nesses ensaios seria interessante testar um novo método de secagem, que recentemente tem tido um foco muito grande na investigação, a secagem por micro-ondas. Este método de secagem promete muitas vantagens relativamente aos métodos utilizados neste trabalho, tais como, por exemplo, o tempo de processamento mais reduzido e a qualidade do resíduo seco mais elevada (Chen et al. 2017; Valadez-carmona et al. 2017).

Apesar de na literatura serem testadas algumas modificações químicas nos biossorventes, com vista à melhoria do seu desempenho de remoção, estes tratamentos têm um custo adicional. Assim, tendo em conta um critério económico, poderá ser mais vantajoso usar biossorvente sem modificações, num processo de tratamento em várias etapas, sempre com o mesmo tipo de biossorvente ou com biossorventes diferentes. O trabalho futuro poderá incluir a avaliação e comparação destas duas soluções propostas.

Numa fase final, o método desenvolvido teria de ser testado em efluentes reais, visto que estes possuem uma matriz mais complexa do que aquela estudada neste trabalho.

5. Referências bibliográficas

- Abdel Salam, O.E., Reiad, N.A. & ElShafei, M.M., 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2(4), pp.297–303.
- Abdelhafez, A.A. & Li, J., 2016. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, pp.367–375.
- Abdolali, A., Ngo, H.H., Gou, W., Lu, S., Chen, S., Nguyen, N.C., Zhang, X., Wange, J., Wu, Y., 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment*, 542, pp.603–611.
- Ahmaruzzaman, M., 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1–2), pp.36–59.
- Al-qahtani, K.M., 2016. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Integrative Medicine Research*, 10(5), pp.700–708.
- Ali, A., Saeed, K. & Mabood, F., 2016. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, (55), pp.2933–2942.
- Ali, M.M., Ali, M.L., Islam, M.S., Rahman, M.Z., 2016. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, pp.27–35.
- Aman, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Bano, Q., 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63(1), pp.116–121.
- Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A., Anwar, S., 2010. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101(6), pp.1752–1755.
- Asuquo, E.D. & Martin, A.D., 2016. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), pp.4207–4228.
- Bagheri, H. & Gholami, A., 2001. Determination of very low levels of dissolved mercury(II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapor atomic fluorescence spectrometry after pre-concentration on a silica gel-2-mercaptopbenzimidazol sor. *Talanta*, 55(6), pp.1141–1150.
- Bartczak, P., Norman, M., Klapiszewski, L., Karwanska, N., Kawalec, M., Baczynska, M., Wysokowski, M., Zdarta, J., Ciesielczyk, F., Jesionowski, T., 2015. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Bhatti, H.N., Zaman, Q., Kausar, A., Noreen, S., Iqbal, M., 2016. Efficient remediation of Zr(IV) using citrus peel waste biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Ecological Engineering*, 95, pp.216–228.
- Boyer, J. & Liu, R.H., 2004. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition Journal*, 3(1), p.5.
- Chand, P., Bafana, A. & Pakade, Y.B., 2015. Xanthate modified apple pomace as an adsorbent for removal of Cd (II), Ni (II) and Pb (II), and its application to real industrial wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 97(0), pp.60–66.
- Chen, X., Li, X., Mao, X., Huang, H., Wang, T., Qu, Z., Miao, J., Gao, W., 2017. Effects of drying processes

on starch-related physicochemical properties , bioactive components and antioxidant properties of yam flours. *Food Chemistry*, 224, pp.224–232.

Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., Husain, T., 2016. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569–570, pp.476–488.

Correia, R., Grace, M.H., Esposito, D., Lila, M. A., 2017. Wild blueberry polyphenol-protein food ingredients produced by three drying methods: Comparative physico-chemical properties , phytochemical content , and stability during storage. *Food Chemistry*, 235, pp.76–85.

Costley, C.T., Mossop, K.F., Dean, J.R., Garden, L.M., Marshall, J., Carroll, J., 2000. Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. *Pure and Applied Chemistry*, 405, pp.179–183.

Dewick, P.M., 2002. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, England: John Wiley & Sons Ltd.

Dudka, S., Piotrowska, M. & Terelak, H., 1996. Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 94(2), pp.181–188.

El-Ashtoukhy, E.S.Z., Amin, N.K. & Abdelwahab, O., 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1–3), pp.162–173.

Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), pp.5043–5053.

Feng, N., Gou, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), pp.49–54.

FENG, N. chuan, GUO, X., & LIANG, S., 2009. Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu(II) by chemically modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(5), pp.1365–1370.

Feng, N., Guo, X., Liang, S., 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), pp.1286–1292.

Feng, N.C. & Guo, X.Y., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5), pp.1224–1231.

Feng, N.C., Guo, X.Y. & Liang, S., 2010. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 20(SUPPL.1), pp.s146–s152.

Figueira, P., Henriques, B., Teixeira, A., Lopes, C.B., Reis, A.T., Monteiro, R.J.R., Duarte, A.C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2016. Comparative study on metal biosorption by two macroalgae in saline waters: single and ternary systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), pp.11985–11997.

Fu, F. & Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.407–418.

Garba, Z.N., Ugbaga, N.I. & Abdullahi, A.K., 2016. Evaluation of optimum adsorption conditions for Ni (II) and Cd (II) removal from aqueous solution by modified plantain peels (MPP). *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(2), pp.1–10.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, pp.10–40.

- Gupta, V.K. & Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), pp.2313–2342.
- Henriques, B., Lopes, C.B., Figueira, P., Rocha, L.S., Duarte, A.C., Vale, C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2017. Bioaccumulation of Hg, Cd and Pb by *Fucus vesiculosus* in single and multi-metal contamination scenarios and its effect on growth rate. *Chemosphere*, 171, pp.208–222.
- Henriques, B., Gonçalves, G., Emami, N., Pereira, E., Vila, M., Marques, P.A.A.P., 2016. Optimized graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water Mercedes Vila. *Journal of Hazardous Materials*, 301, pp.453–461.
- Henriques, B., Rodrigues, S.M, Coelho, C., Cruz, N., Duarte, A.C., Romkens, P.F.A.M., Pereira, E., 2013. Risks associated with the transfer of toxic organo-metallic mercury from soils into the terrestrial feed chain. *Environment International*, 59, pp.408–417.
- Henriques, B., Rocha, L.S., Lopes, C.B, Figueira, P., Monteiro, R.J.R., Duarte, A.C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2015. Study on bioaccumulation and biosorption of mercury by living marine macroalgae: Prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline waters. *Chemical Engineering Journal*, 281, pp.759–770.
- Hoseinian, F.S., Irannajad, M. & Nooshabadi, A.J., 2015. Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters. *International Journal of Mineral Processing*, 143, pp.131–137.
- Hossain, M.A., Ngo, H.H., Gou, W.S., Nguyen, T.V., 2012. Biosorption of Cu (II) from water by banana peel based biosorbent: experiments and models of adsorption and desorption. *Journal of Water Sustainability*, 2(1), pp.87–104.
- Hossien, M., Nodoushan, S., Zadeh, Z.S., Zad, T.J., Talebi, P., Panah, M.K., Dehghni, N., Nikukaran, J., 2014. Original Article Biosorption Study of Ni (II) on Apple Peel Granola from Aqueous Solution, 3, pp.185-194.
- Ismail, A., Toriman, M.E., Juahir, H., Zain, S.Md., Habir, N.L.A., Retnam, A., Kamaruddin, M.K.A., Umar, R., Azid, A., 2016. Spatial assessment and source identification of heavy metals pollution in surface water using several chemometric techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 106(1–2), pp.292–300.
- Jiang, R., Tian, J., Zhenh, H., Qi, J., Sun, S., Li, X., 2015. A novel magnetic adsorbent based on waste litchi peels for removing Pb(II) from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 155, pp.24–30.
- John, K.M.M., Bhagwat, A.A., Luthria, D.L., 2017. Swarm motility inhibitory and antioxidant activities of pomegranate peel processed under three drying conditions. *Food Chemistry*, 235, pp.145–153.
- Kemmer, F.N., 1988. *The nalco water handbook 2^o* ed. F. N. Kemmer, ed.
- Krishna, D. & Sree Padma, R., 2013. Removal of Chromium from Aqueous Solution by Custard Apple (*Annona Squamosa*) Peel Powder as Adsorbent. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 11(November 2012), pp.171–194.
- Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S., 2012. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), pp.202–210.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., Luo, F., 2007. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55(1), pp.69–75.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), pp.425–429.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., 2010. Effective removal of heavy metals from aqueous solutions

- by orange peel xanthate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, pp.s187–s191.
- Liang, S., Guo, X., Tian, Q., 2011. Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination*, 275(1–3), pp.212–216.
- Mallampati, R. & Valiyaveetil, S., 2013. Apple peels - A versatile biomass for water purification. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(10), pp.4443–4449.
- Martins, B.L., Cruz, C.C.V., Luna, A.S., Henriques, C.A., 2006. Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead *Sargassum* sp . biomass. , 27, pp.310–314.
- Miller, J. & Miller, J., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), pp.199–216.
- Patnaik, P., 2004. Chromatographic Methods. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*.
- Pirbalouti, A.G., Salehi, S., Craker, L., 2017. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants Effect of drying methods on qualitative and quantitative properties of essential oil from the aerial parts of coriander. *Journal of Dermatological Science*, 4, pp.35–40.
- Purkayastha, D., Mishra, U., Biswas, S., 2014. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 2, pp.105–128.
- Raja, K.S., Taip, F.S., Azmi, M.M.Z., Shishir, M.R.I., 2017. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences Effect of pre-treatment and different drying methods on the physicochemical properties of *Carica papaya* L . leaf powder. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, pp.1–7.
- Ramrakhiani, L., Halder, A., Majumder, A., Mandal, A.K., Majumdar, S., Ghosh, S., 2017. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, 308, pp.1048–1064.
- Rasool, A., Xiao, T., Farooqi, A., Shafeeqe, M., Masood, S., Ali, S., Fahad, S., Nasim, W., 2016. Arsenic and heavy metal contaminations in the tube well water of Punjab, Pakistan and risk assessment: A case study. *Ecological Engineering*, 95, pp.90–100.
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K., 2016. Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *Journal of Environmental Management*, 179, pp.1–20.
- Rodrigues, S.M., Otero, M., Alves, A.A., Coimbra, J., Coimbra, M.A., Pereira, R., Duarte, A.C., 2011. Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(4–5), pp.548–562.
- Rodrigues, S.M., Henriques, B., Coimbra, J., Ferreira da Silva, E., Pereira, E., Duarte, A.C., 2010. Water-soluble fraction of mercury, arsenic and other potentially toxic elements in highly contaminated sediments and soils. *Chemosphere*, 78(11), pp.1301–1312.
- Saha, B. & Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(23–24), pp.2959–2972.
- Schiewer, S. & Balaria, A., 2009. Biosorption of Pb^{2+} by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), pp.211–219.
- Schiewer, S. & Patil, S.B., 2008. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), pp.8–17.
- Sha, L., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., 2009. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(1), pp.10–14.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, 99(14),

pp.6017–6027.

Tang, W., Duan, S., Dhan, B., Zhang, H., Zhang, W., Zhao, Y., Zhang, C., 2016. Concentrations, diffusive fluxes and toxicity of heavy metals in pore water of the Fuyang River, Haihe Basin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 127, pp.80–86.

Tipping, E., Lawlor, A.J., Lofts, S., 2006. Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Major solutes and acidification. *Environmental Pollution*, 141(1), pp.151–166.

Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), pp.295–302.

Trueman, B.F. & Gagnon, G.A., 2016. A new analytical approach to understanding nanoscale lead-iron interactions in drinking water distribution systems. *Journal of Hazardous Materials*, 311, pp.151–157.

Valadez-carmona, L., Jacinto, C.P.P., Ortega, M.H., Navarro, M.D.H., Villarreal, F., Mondragón, H.N., Moreno, A.O., Reyes, g.C., 2017. Effects of microwaves, hot air and freeze-drying on the phenolic compounds, antioxidant capacity, enzyme activity and microstructure of cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 41(February), pp.378–386.

Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water Research*, 41(18), pp.4017–4029.

Wei, B. & Yang, L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94(2), pp.99–107.

Wolfe, K., Wu, X., Liu, R.H., 2003. Antioxidant Activity of Apple Peels. *Journal of agricultural and food chemistry*, pp.609–614.

Yang, X., Yang, S., Guo, Y., Jiao, Y., Zhao, Y., 2013. Compositional characterisation of soluble apple polysaccharides, and their antioxidant and hepatoprotective effects on acute CCl_4 -caused liver damage in mice. *Food Chemistry*, 138(2–3), pp.1256–1264.

Outras referências:

<<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=15&sub3ref=93>>. Acesso em 22 de outubro de 2016.

ATSDR – Agency for toxic substances and disease registry. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/> Acesso em 24 de outubro de 2016.

Decreto-Lei n.º 236/1998, Diário da República, 1ª Série – 1 de Agosto de 1998

Decreto-Lei n.º 306/2007, Diário da República, 1.ª Série – 27 de Agosto de 2007

Directiva 2013/39/EU, Jornal Oficial da União Europeia – 12 de Agosto de 2013

Directiva 2006/11/CE, Diario Oficial de la Unión Europea – 15 de Fevereiro de 2006

Directiva 2000/60/CE, Parlamento Europeu e do Conselho – 23 de Outubro de 2000

What is Arsenic? - University of Maine. Disponível em:

<https://umaine.edu/arsenic/what-is-arsenic/> Acesso em 11 de Novembro de 2016