



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2017

**Ana Rute Ferreira
Dos Santos**

**Materiais tridimensionais de grafeno para
remoção de elementos potencialmente
tóxicos de águas**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2017

**Ana Rute Ferreira
Dos Santos**

**Materiais tridimensionais de grafeno para
remoção de elementos potencialmente
tóxicos de águas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques, Investigador Pós-Doc 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 Doutora Paula Alexandrina de Aguiar Pereira Marques, Equiparada a Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Doutor Carlos Manuel Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Orientador

Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira
Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale
Investigador Principal do CIIMAR, Universidade do Porto

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado fundamentalmente com o contributo de várias pessoas, às quais quero expor de forma cordial a minha maior gratidão.

Ao Doutor Bruno Henriques, Professora Maria Eduarda Pereira e Doutora Paula Marques, um especial agradecimento pelo empenho dedicação, disponibilidade demonstrada, orientações recebidas e conhecimentos que me transmitiram durante a realização deste trabalho.

Obrigada também a todas as pessoas que me acompanharam durante o meu percurso por Aveiro e que me fizeram crescer profissional e pessoalmente, tornando-me na pessoa que sou hoje.

A toda a minha família, aos meus pais, aos meus avós, ao meu namorado, e a minha prima, amando-me condicional e incondicionalmente, pela força e coragem transmitidas, pelo apoio nos momentos mais difíceis, pela compreensão, dedicação e sobretudo por nunca me deixarem desistir.

A todos o meu muito OBRIGADO!

Palavras-chave

Grafeno, elementos potencialmente tóxicos, água, remoção, modelação

Resumo

Neste trabalho prepararam-se 3 espumas de óxido de grafeno, funcionalizadas com amónia (GON), polietilenoimina (GO-PEI) e quitosano (GO-Ch), e explorou-se a sua aplicação na remoção dos elementos potencialmente tóxicos (PTEs), As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb, em duas matrizes diferentes, água ultrapura e água de rede, e em concentrações realísticas.

A estrutura química dos sorventes foi caracterizada através de FTIR, SEM, e determinação do ponto de carga zero. Parâmetros que influenciam a sorção, como dose de sorvente (10, 50 e 100 mg L⁻¹), tempo de contacto (0-48 horas) e presença de co-iões, foram avaliados.

Apesar do GON ter tido melhor desempenho em água ultrapura, o GO-PEI foi o material que mais se destacou em água real, contendo simultaneamente os 6 PTEs, com remoções de 35% para As, 96% para Pb, 96% para Hg, 99% para Cd, 92% para Cr e 98% para o Ni, usando apenas 50 mg de material por litro de solução. Esta dose foi considerada a melhor, tendo em conta um balanço entre a remoção dos PTEs e o resíduo sólido final gerado. O processo de sorção foi consideravelmente rápido, com o equilíbrio a atingir-se após 2 horas para o Hg, e após 8 horas para os restantes elementos. A eficiência de remoção de Hg (98%) mostrou-se independente da dose de sorvente e da copresença de outros PTEs (96%). O modelo de pseudo-segunda ordem foi aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando sorção de natureza química como dominante, enquanto na difusão foram identificadas duas etapas. A capacidade máxima de sorção de Hg, prevista pela isotérmica de SIPS, é de 107016 µg g⁻¹, o que evidencia o grande potencial deste material como base de uma nova tecnologia de tratamento de água.

Keywords

Graphene, potentially toxic elements, water, remotion, modelation.

Abstract

In this work, 3 graphene oxide foams, functionalized with ammonia (GON), polyethyleneamine (GO-PEI) and chitosan (GO-Ch) were prepared, and their application in the removal of potentially toxic elements (PTEs) As, Cd, Cr, Hg, Ni and Pb was explored, in two different matrices, ultrapure water and tap water, and using realistic concentrations of PTEs.

The chemical structure of the sorbents was characterized by FTIR, SEM, and determination of the point of zero charge. Parameters influencing sorption, as sorbent dose (10, 50 and 100 mg L⁻¹), contact time (0-48 hours) and presence of co-ions were evaluated.

Although GON had better performance in ultrapure water, GO-PEI stood out in real water, with removals of 35% for As, 96% for Pb, 96% for Hg, 99% for Cd, and 92% for Cr and 98% for Ni, using only 50 mg of material per liter of solution. This dose was selected, considering a balance between the removal of PTEs and solid waste generated. The sorption process was fast, with equilibrium reaching after 2 hours for Hg, and after 8 hours for the remaining elements. The removal efficiency for Hg (98%) was independent of the dose of sorbent and of the co-presence of other PTEs (96%). The pseudo-second order model accomplished the best fits to the experimental data, indicating sorption of chemical nature as predominant, while for diffusion two stages were identified. The maximum sorption capacity of Hg, predicted by the SIPS isotherm, is 107016 µg g⁻¹, which highlights the great potential of this material, as the basis for a new water treatment technology.

Índice

1. Contextualização do trabalho e objetivos	1
1.1 Contaminação de sistemas aquáticos	1
1.1.1 Arsénio	2
1.1.2 Cádmio	3
1.1.3 Chumbo	3
1.1.4 Crómio	4
1.1.5 Mercúrio	5
1.1.6 Níquel	6
1.2.7 Legislação para descargas de águas residuais, águas superficiais e águas para consumo humano	7
1.2 Métodos de remoção de elementos potencialmente tóxicos em água usando grafeno	10
1.3 Identificação dos objetivos do trabalho	15
2. Materiais e metodologias	16
2.1 Reagentes	16
2.2 Lavagem do material	17
2.3 Equipamento utilizado	18
2.4 Trabalho experimental	18
2.4.1 Síntese e caracterização dos sorventes	18
2.4.2 Ensaio de sorção	20
2.4.3 Modelação cinética e isotérmicas de equilíbrio	24
2.4.3.1 Modelos cinéticos reacionais	25
2.4.3.2 Modelos cinéticos difusionais	26
2.4.3.3 Isotérmicas	27
2.5 Quantificação dos elementos potencialmente tóxicos	29
2.5.1 Quantificação de mercúrio	29
2.5.2 Quantificação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS	31
3. Resultados e discussão	33
3.1 Caracterização dos sorventes	33
3.2 Remoção de elementos potencialmente tóxicos em sistemas multicomponente	36
3.3 Caracterização da remoção do Hg por GO-PEI	44
3.3.1 Modelação cinética	45
3.3.2 Isotérmicas	51

4. Conclusão.....	53
4.1 Trabalho futuro	54
5. Bibliografia	55

Índice de Figuras

Figura 1- Estruturas do (a) grafeno, (b) óxido de grafeno (GO) e (c) óxido de grafeno reduzido (rGO).	10
Figura 2 - Abordagem (a) Bottom-up e (b) Top-down	11
Figura 3 - Estrutura de óxido de grafeno com grupos funcionais. A: Pontes epóxi; B: grupos hidroxilo; C: Grupos carboxílicos.	11
Figura 4 - Processo de lavagem do material de vidro usado nos ensaios de sorção.....	17
Figura 5 – Processo de lavagem do material de vidro utilizado na quantificação dos PTEs (calibração e preparação de amostras aquosas).....	17
Figura 6 – Processo de lavagem das espumas de GON com água destilada.	19
Figura 7 - Incubadora com agitação térmica, usada nas experiências laboratoriais.....	20
Figura 8 - Esquema do ensaio de sorção para 3 massas diferentes de sorvente, 10, 50 e 100 mg L ⁻¹ , com o controlo e o ensaio de sorção com carvão ativado comercial a decorrer em paralelo.....	22
Figura 9 - A- Processos de excitação e decaimento entre dois níveis eletrónicos. B- Espectro de absorção e emissão evidenciando o desvio de Stokes.	29
Figura 10 - Esquema da técnica de CV-AFS para a quantificação de mercúrio em soluções ^[83]	29
Figura 11 - Exemplo de uma reta de calibração de Hg por CV-AFS.....	31
Figura 12 - Esquema representativo dos componentes do ICP-MS (retirada de ^[85]).	32
Figura 13 - Espectro de transmitância dos materiais em estudo neste trabalho por FTIR.	33
Figura 14 – Fotografias SEM dos sorventes: A – GON; B – GO-PEI; C – GO-Ch;	34
Figura 15 - Determinação do PCZ para os 3 materiais tridimensionais de grafeno.....	35
Figura 16 - Concentrações normalizadas, Ct/C ₀ , dos PTEs em água ultrapura, ao longo do tempo de contacto com 10 mg L ⁻¹ de GON. pH inicial da solução=2,5. As linhas a tracejado correspondem ao controlo (solução de PTEs na ausência de sorvente).	37
Figura 17 - Concentrações normalizadas, Ct/C ₀ , dos PTEs em água ultrapura, ao longo do tempo de contacto com 10 mg L ⁻¹ de GON. pH inicial da solução=6,7. As linhas a tracejado correspondem ao controlo (solução de PTEs na ausência de sorvente).	39
Figura 18 – Percentagens de remoção dos PTEs usando-se 3 doses de GON, em água ultrapura, ao longo do tempo de contacto, pH inicial da solução=6,7.	39
Figura 19 - Percentagem médias de remoção em água ultrapura, a pH=6,7, usando 100mg/L dos 3 sorventes em estudo.	40
Figura 20 – Percentagens de remoção dos vários PTEs para as 3 doses de GON, em solução de água da rede, com um pH inicial de 6,7.....	41

Figura 21 - Percentagens médias de remoção dos PTEs em estudo obtidas com os vários sorventes com a dose de 50 mg L ⁻¹ , em água da rede, com um pH inicial de 6,7.	42
Figura 22 – A- Percentagem de remoção dos vários PTEs para as 3 doses de GO-PEI. Usando água da rede e com um pH inicial=6,7; B – Variação da concentração de Hg ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI em água de rede; C - Variação da concentração de Cd ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI; D - Variação da concentração de Ni ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI;.....	43
Figura 23 - Concentrações normalizadas de Hg em solução monoelementar para diferentes massas de diferentes PTEs, em água da rede com um pH inicial de 6,5: A - GON; B - GO-PEI; C - GO-Ch. e D - CA.	44
Figura 24 – Percentagens de remoção do Hg em solução monoelementar e em multielementar (água de rede). pH inicial=6,5 (solução monoelementar); pH inicial=6,7 (solução multielementar). Estão indicados também os resultados para Cr, Ni, As, Cd e Pb na solução multielementar. Massa de ...	45
Figura 25 – A – Quantidade de Hg sorvida no GO-PEI ao longo do tempo para as 3 doses de sorvente estudadas, em solução monoelementar; B - Ajustes cinéticos conseguidos pelos 3 modelos estudados e para as 3 doses de sorvente; B1- 10 mg L ⁻¹ ; B2 – 50 mg L ⁻¹ ; B3 – 100 mg L ⁻¹	46
Figura 26 - A– Quantidade de Hg adsorvida ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI em solução multielementar, usando-se água de rede; B- Modelos cinéticos para os dados experimentais obtidos para as várias doses de sorvente, GO-PEI; B1- 10 mg L ⁻¹ ; B2 – 50 mg L ⁻¹ ; B3 – 100 mg L ⁻¹	47
Figura 27 – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intrapartícula de Hg(II) em GO-PEI (10 mg L ⁻¹) em solução monoelementar, em água de rede e com um pH=6,7.	49
Figura 28 – Dados de equilíbrio e isotérmicas de sorção para o Hg em solução monoelementar usando-se GO-PEI, em água ultrapura, com um pH de 6,5.	51

Índice de Tabelas

Tabela 1: Classificação de alguns elementos potencialmente tóxicos, de acordo com a Lista de Substâncias Perigosas Prioritárias (2015).	1
Tabela 2- Valores-limite para as concentrações de elementos potencialmente tóxicos nos efluentes industriais, assim como nas águas para rega e para consumo humano, de acordo com o Decreto-Lei nº236/98 e a Diretiva 2013/39/EU.	8
Tabela 3- Valores limite para as concentrações de elementos potencialmente tóxicos nas águas superficiais (Decreto-Lei nº 236/98) e normas de qualidade ambiental para as águas doces superficiais e outras águas superficiais (Decreto-Lei nº218/2015)	8
Tabela 4- Métodos de remoção de elementos potencialmente tóxicos de águas.....	9
Tabela 5 – Revisão bibliográfica dos estudos mais recentes e relevantes com materiais baseados em GO aplicados à remoção de PTE em águas.....	13
Tabela 6 - Reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental.	16
Tabela 7- Equipamento usado ao longo do trabalho experimental.	18
Tabela 8 - Condições experimentais em que decorreram os ensaios de sorção.	23
Tabela 9 - Especificações dos reagentes e caudais para CV-AFS.....	30
Tabela 10 -Limites de quantificação e critérios de aceitação para os elementos em estudo.	32
Tabela 11 – Concentração de alguns elementos majoritários e minoritários na água de rede.	41
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos do ajuste para a modelação cinética para o Hg em solução mono e multielementar para o GO-PEI.....	48
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos obtidos ajustados aos dados experimentais da sorção de Hg por GO-PEI em solução mono e multielementar, pelos modelos de Boyd e Weber.	50
Tabela 14 – Constantes isotérmicas obtidas pelos dados de equilíbrio da sorção do Hg usando-se GO-PEI, para os modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS.	51
Tabela 15 – Valores máximos de concentração permitida para descargas e efluentes industriais...	61
Tabela 16 – Massas molares para os diferentes PTEs.....	61
Tabela 17 – Volume a adicionar de cada PTEs na preparação das soluções para as experiencias conduzidas.....	62
Tabela 18 – Volumes a adicionar da solução de 100 µg L ⁻¹ de Hg para a preparação de cada solução padrão:.....	63

Nomenclatura

<i>Símbolo</i>	<i>Definição</i>	<i>Unidades</i>
b_L	Constante de equilíbrio termodinâmica	L mmol ⁻¹
b_s	Constante de SIPS relacionada com a energia de sorção	L μg ⁻¹
C_0	Concentração inicial de PTE	μg L ⁻¹
C_e	Concentração no equilíbrio	μg L ⁻¹
C_t	Concentração no tempo t de PTE em solução	μg g ⁻¹ ou mg g ⁻¹
K	Constante que indica a capacidade	
k_1	Constante de velocidade de sorção da pseudo primeira ordem	h ⁻¹
k_2	Constante de velocidade de sorção da pseudo segunda ordem	g μg ⁻¹ h ⁻¹
M	massa	g
m	Massa de sorvente	mg
n	Intensidade de sorção	
ppm	Partes por milhão	mg L ⁻¹
q_e	Quantidade de PTE sorvido por grama de sorvente no equilíbrio	μg g ⁻¹ ou mg g ⁻¹ ou mmol g ⁻¹
q_m	Capacidade de sorção máxima do sorvente	mg g ⁻¹
q_t	Quantidade de PTE sorvido por grama sorvente ao tempo t	μg g ⁻¹ ou mg g ⁻¹
R	Rendimento	%
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
V	Volume de solução	L
α	Velocidade inicial de sorção	μg g ⁻¹ h ⁻¹
β	Constante de dessorção	g μg ⁻¹
λ	Comprimento de onda	nm

Lista de abreviaturas

<i>Abreviatura</i>	<i>Designação</i>
CMA	Concentração Máxima Admissível
GO	Óxido de grafeno
GON	Óxido de grafeno funcionalizado com grupos amina
GO-Ch	Óxido de grafeno funcionalizado com quitosano
GO-PEI	Óxido de grafeno funcionalizado com polietilenonimina
H ₂ SO ₄	Fórmula química do ácido sulfúrico
HNO ₃	Fórmula química do ácido nítrico
KClO ₃	Fórmula química do cloreto de potássio
KMnO ₄	Fórmula química do permanganato de potássio
LD	Limite de detenção
MA	Valor Médio Anual
MQA	Normas de Qualidade Ambiental
NH ₄ OH	Hidróxido de amónio
NQA	Normas da qualidade ambiental
PFO	Pseudo primeira ordem
PSO	Pseudo segunda ordem
PTE	Elementos potencialmente tóxicos
rGO	Óxido de grafeno reduzido
SnCl ₂	Cloreto de estanho
VLE	Valor limite de emissão
VMA	Valor máximo admissível
VMR	Valor máximo recomendado

1. Contextualização do trabalho e objetivos

1.1 Contaminação de sistemas aquáticos

Embora dois terços da superfície terrestre estejam cobertos por água, apenas 3% desse volume corresponde a água doce disponível para consumo, o que evidencia a necessidade de preservação deste recurso essencial e limitado ^[1].

Com o rápido desenvolvimento e expansão da indústria e de outras atividades antropogénicas, tais como a extração mineira, a produção de combustíveis e energia, o uso de pesticidas e fertilizantes, a metalurgia, a galvanoplastia, a eletrólise e o fabrico de tintas, aumentou a descarga de efluentes contendo elementos potencialmente tóxicos (PTEs), o que coloca em risco a qualidade da água ^[2,3].

Devido ao perigo que a libertação de PTEs, tais como Cr, Ni, As, Pb, Hg e Cd ^[4], representa para o ambiente e para a saúde humana, dada a sua toxicidade e potencial cancerígeno ^[2], ao longo dos últimos anos tem existido um crescente interesse na sua remoção dos efluentes e águas contaminadas, algo que atualmente é prioritário ^[5].

Ao contrário da maioria dos PTEs orgânicos, os PTEs, como metais e metalóides, não são biodegradáveis e tendem a acumular-se no organismo ao longo da vida, sendo reconhecida a sua capacidade de amplificação ao longo da cadeia alimentar aquática ^[2]. Isso significa que mesmo quando presentes em concentrações baixas na água, estes podem representar um risco.

De acordo com a sua toxicidade, quantidade libertada, e potencial de exposição humana, a Agência para o Registo de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR) dos Estados Unidos da América publica periodicamente uma “Lista de Substâncias Perigosas Prioritárias” (Tabela 1)^[6]. Nessa lista, o As ocupa a primeira posição, seguido de imediato pelo Pb e por Hg, com o Cd a encontrar-se na sétima posição. O Ni e o Cr estão ainda dentro das 100 substâncias perigosas mais prioritárias.

Tabela 1: Classificação de alguns elementos potencialmente tóxicos, de acordo com a Lista de Substâncias Perigosas Prioritárias (2015) ^[7].

Elemento	Classificação 2015
Arsénio	1
Chumbo	2
Mercúrio	3
Cádmio	7
Níquel	57
Crómio	78

Face à relevância que estes elementos potencialmente tóxicos têm na lista de substâncias perigosas prioritária é importante conhecer as suas principais características, aplicações e fontes de mobilização.

1.1.1 Arsénio

O arsénio, As, é um metaloide, de número atómico 33 e massa atómica relativa 74,92, que pertence ao grupo 15 da tabela periódica ^[8]. Apesar de apenas em 1250 ter sido isolado pela primeira vez, por Albertus Magnus, o seu nome foi-lhe atribuído por Aristóteles e seus pupilos. Durante a Idade Média, este metaloide chegou a ser usado para curar algumas doenças, tosse, dispneia e problemas relacionados com a voz ^[8].

Sendo classificados como metaloide, o As apresenta simultaneamente propriedades de metal e de não metal, possuindo coloração amarela, preta ou prata, de acordo com a forma como os átomos estão dispostos ^[8,9].

O As está vastamente distribuído pela crosta da terra, na sua forma mais usual combinado com oxigénio, cloro ou enxofre – arsénio inorgânico, podendo também estar combinado com carbono e hidrogénio – arsénio orgânico. Uma das principais fontes de arsénio é o vulcanismo, assim como minérios de metais, tais como chumbo, ouro, prata, níquel e cobalto ^[8-10].

O As é utilizado como conservante de couro e madeira, o que representa 70% do seu consumo, sendo ainda usado na conservação de fosséis, e como aditivo em ligas metálicas, herbicidas e venenos ^[8].

A concentração de As nos solos é muito variável, 1-400 mg/kg, sendo que em média se encontra entre 3 e 4 mg/kg ^[11]. No entanto, solos que estejam nas proximidades de depósitos geológicos ricos em arsénio e áreas agrícolas em que sejam usados pesticidas contendo arsénio, poderão apresentar valores superiores. A concentração de As em águas ronda 1 ppb, sendo que pode chegar a 1000 ppb em águas que estejam contaminadas ou onde os níveis de arsénio sejam altos no solo. Nos alimentos a concentração de As pode variar entre 20 e 140 ppb ^[9]. Por norma ingerimos pequenas quantidades de As, seja pelo consumo de água e alimentos, ou por inalação. As maiores fontes de arsénio são peixe, arroz, cogumelos e carne de aves ^[9].

A ingestão de As em pequenas quantidades pode provocar irritação do estômago podendo provocar náuseas, vômitos e diarreia. Pode também provocar a diminuição da produção de glóbulos vermelhos e brancos, o que irá provocar fadiga e danificar os vasos sanguíneos. A ingestão oral a longo termo pode desencadear cancro da pele, tendo já sido relatado também o aumento do risco de cancro de fígado, bexiga e pulmões ^[3,9].

1.1.2 Cádmi

O cádmio, Cd, é um metal de número atômico 48 e massa atômica relativa 112,40, que está localizado no grupo 12 da tabela periódica ^[8,12]. Foi descoberto por Strohmeyer em 1817, como uma impureza do carbonato de zinco, ZnCO₃. No entanto, apenas por volta do ano 1940 a utilização de cádmio e derivados começou a ser significativa ^[8].

É um metal dúctil à temperatura ambiente e um bom condutor de calor e de eletricidade. Apesar de ter propriedades físico-químicas bastante semelhantes ao Zn, e serem encontrados juntos na natureza, o Cd é um metal menos reativo que o Zn ^[13].

O Cd pode estar associado a sulfuretos em minérios e minerais, sendo que a sua concentração na crosta terrestre pode variar entre 0,08 e 0,5 mg/kg (entre 0,1 e 1 mg/kg nos solos). O Cd é geralmente obtido como subproduto da extração de Zn, sendo que apenas o óxido de cádmio é encontrado na atmosfera, sob a forma de pequenas partículas ^[8].

O Cd é usado maioritariamente como protetor metálico, mas também como agente estabilizante em policloreto de vinilo e plásticos, pigmento em plásticos e cerâmicas, eletrodo em baterias de Ni-Cd, e como componente de várias ligas metálicas ^[8,14].

Apesar deste metal estar presente na natureza há milhões de anos, a sua exploração e utilização tem vindo a afetar a qualidade dos solos e da água, sendo as fontes mais importantes da mobilização do Cd no ambiente a inceneração de lixo, a queima de combustíveis fósseis e a exploração mineira para extração de zinco, cobre ou chumbo.

Mais de 90% de Cd no ser humano entra por via oral, através de alimentos e água contaminados, e por inalação. Outra fonte de exposição ao Cd é o tabagismo, uma vez que o conteúdo de Cd na planta do tabaco ronda 1-2 µg Cd/g e existem estudos que reportaram concentrações de Cd em fumadores na ordem do dobro daquelas encontradas em não fumadores ^[15]. Em média a ingestão diária de Cd através dos alimentos é de 10-20 µg, sendo que em certas áreas do Japão já foram reportados valores superiores (30-200 µg) ^[16].

Os efeitos da inalação de Cd a curto prazo são: irritação pulmonar e estomacal. A longo prazo os efeitos são: acumulação nos rins, e potencialmente, insuficiência renal; exposição crónica por via oral e inalação podem provocar bronquiolite e enfisema. O Cd leva ao aumento do risco de cancro ^[3,15].

1.1.3 Chumbo

O chumbo, Pb, é um metal de número atômico 82 e massa atômica relativa 207,2, grupo 14 da tabela periódica, e estado sólido à temperatura ambiente. Este metal é dos elementos conhecidos há mais tempo (3000 A.C.). Os romanos usaram-no intensivamente em canalização, enquanto que no Egito antigo este era usado nas ornamentações e na cerâmica ^[8].

É um metal maleável e mau condutor de eletricidade, sendo bastante resistente à corrosão. Tem uma coloração azulada, mas com a exposição ao ar passa a ter uma cor cinza ^[8].

O Pb raramente é encontrado na sua forma elementar, sendo Galena o mineral com maior teor de Pb, 87%. O Pb pode também aparecer como minério de chumbo branco ou Cerussite, resultante da decomposição do Galena, com 78% de Pb ^[8].

O Pb é dos metais mais usados na indústria, na grande maioria na produção de baterias automóveis, mas também em pesticidas, centrais termoelétricas e como revestimento de cabos elétricos, pois a adição de uma pequena quantidade de chumbo aumenta a resistência mecânica e dureza, protegendo-os assim do desgaste ^[8,16].

Apesar de presente naturalmente, os valores mais altos de Pb no Ambiente advêm de atividades humanas ^[16]. As águas marinhas e fluviais são os principais recetores de contaminação humana proveniente de emissões atmosféricas resultantes de queima de carvão, óleos e combustíveis, além de incêndios florestais. Já a exploração mineira é a principal responsável pela presença de chumbo no solo ^[8].

Os efeitos de exposição ao chumbo, seja por via oral ou respiratória, centram-se no sistema nervoso. A longa exposição causa enfraquecimento dos dedos, pulsos ou tornozelos, podendo provocar também o aumento da tensão e anemia. Exposição a altos níveis de Pb pode causar danos cerebrais, nos rins e eventualmente a morte. Não existe ainda consenso acerca do potencial cancerígeno do chumbo ^[16].

1.1.4 Crómio

O crómio, Cr, de número atómico 24 e massa atómica relativa 51,99, está localizado no grupo 6 da tabela periódica, sendo um metal de transição de coloração metálica. Foi descoberto por Vauquelin, em 1797, que recebeu amostras de Crocoíta, retiradas dos Montes Urais (Rússia), às quais adicionou ácido clorídrico, produzindo trióxido de crómio ^[8].

Os estados de oxidação mais comuns no crómio são Cr(0), Cr(III) e Cr(VI), sendo que à temperatura ambiente este é resistente à corrosão, tem rigidez elevada, e apresenta propriedades magnéticas interessantes ^[8].

É um elemento que ocorre naturalmente no solo, animais e plantas, podendo ser extraído do minério Cromita, que pode chegar a conter mais de 50% de óxido de crómio ^[8].

O Cr é usado em grande escala na indústria metalúrgica, como inibidor da corrosão em metais, na indústria têxtil, na produção de pigmentos para tintas, no tingimento de couro, e como preservante de madeira, entre outros ^[17]. Além destas atividades industriais, a combustão de gás, petróleo e tabaco são também fontes mobilizadores deste PTE. A alimentação é a principal fonte de exposição humana ao Cr ^[18]. O crómio (VI) é o estado de oxidação mais tóxico, podendo afetar

o sistema respiratório (irritação nasal e pulmonar), o sistema gastrointestinal (irritação, lesões nos intestinos, ulcerações) e o sistema reprodutivo^[3]. O Cr está listado como não cancerígeno para os humanos^[18].

1.1.5 Mercúrio

O mercúrio, Hg, é um metal de transição com número atômico 80 e massa atômica relativa 200,59, estando localizado no grupo 12. Descoberto em 1000 A.C., devido à sua característica de estar no estado líquido à temperatura ambiente, foi amplamente usado na extração de ouro^[8].

O Hg pode estar presente em diversas formas: metálica, organometálica e inorgânica. O Hg metálico ou elementar, tem estado de oxidação zero, e sendo volátil, origina um gás perigoso. É estável, podendo permanecer na natureza por meses ou até anos. Da combinação do Hg metálico com oxigênio, cloro ou enxofre obtêm-se compostos de Hg inorgânico. A combinação covalente do Hg com um átomo de carbono dá origem ao Hg organometálico^[19].

O Hg é um elemento bastante raro na crosta da terra, que pode ser obtido a partir do minério cinábrio, sendo que este aparece na forma de sulfureto de mercúrio, podendo, contudo, estar também associado a hidrocarbonetos, tais como o petróleo e betumes, assim como a jazigos de carvão mineral^[8].

O Hg é frequentemente usado na produção de componentes eletrônicos, termômetros (para medir altas temperaturas) e em lâmpadas fluorescentes. O Hg outrora foi bastante usado na medicina, no enchimento de cavidades provocadas por cáries dentárias e como composto orgânico na preservação de vacinas. Contudo, devido aos seus efeitos nocivos na saúde humana, o seu uso foi progressivamente eliminado^[8].

O ser humano pode ser exposto ao Hg pela via respiratória, assim como através da ingestão de alimentos ou água contaminada, sendo que 80% do mercúrio que entra via respiratória é absorvido e entra na corrente sanguínea, o que faz com que o Hg rapidamente atinja vários órgãos vitais, tais como, cérebro e rins^[19].

O sistema nervoso é bastante sensível ao Hg, sendo que o efeito do deste metal depende da espécie presente. Estão reportados casos de pessoas que, tendo ingerido alimentos contaminados com Hg, desenvolveram danos irreversíveis no cérebro e nos rins. A longa exposição a vapores de Hg pode provocar mudanças de personalidade, tremores, alterações na visão, descoordenação e até diminuição da memória. A exposição a curto prazo pode provocar irritação nos pulmões, sensação de queimadura, náuseas, aumento da pressão sanguínea, diarreia e vômitos. O Hg está classificado como não cancerígeno para os humanos^[8,19].

1.1.6 Níquel

O níquel, Ni, é um metal de transição, de número atômico 28 e massa atômica relativa 58,71, que está localizado no grupo 10 da tabela periódica. Acredita-se que a palavra “níquel” deriva de um termo pejorativo dado por mineiros, pois acreditava-se que era um minério de cobre do qual não conseguiam extrair cobre. O Ni foi isolado pela primeira vez em 1751 por Axel Cronstedt, mas apenas em 1775 foi considerado um elemento independente ^[8].

O Ni tem coloração prateada e não apresenta odor ou sabor. À temperatura ambiente está no estado sólido, é bom condutor de eletricidade, dúctil, maleável e apresenta um certo caráter ferromagnético, sendo bastante resistente à corrosão ^{[8], [20]}.

O Ni aparece mais frequentemente combinado com enxofre e ferro (pentlandita) e com arsênio (niquelina). É frequentemente encontrado também em meteoritos. Apesar de alguns minerais conterem cerca de 73% de Ni (heazlewoodita), os minérios mais facilmente encontrados, e com importância econômica, são a pentlandita, com 34% de Ni e a garnierita, com cerca de 47% de Ni ^[8].

Devido à sua resistência à corrosão, a principal aplicação do Ni é na produção de aço inoxidável e de superligas de Ni. As ligas níquel-titânio apresentam memória de forma, sendo usadas na robótica, e as ligas níquel-cobre são aplicadas em motores de barcos marítimos e na indústria química. O Ni é também usado em baterias recarregáveis, em catálise, em revestimentos metálicos e na fundição ^[8].

O Ni está presente naturalmente em baixos níveis, no entanto, as erupções vulcânicas, a exploração mineira, e as indústrias que usam este metal e as suas ligas podem levar a um aumento da sua concentração no Ambiente. A queima de petróleo e óleo, e a incineração de lixo são também fontes de Ni, que é libertado para a atmosfera ^[8,20].

O ser humano pode ser exposto ao Ni de várias formas, sendo que a mais comum é a alimentação. Cerca de 20 a 30% da população mundial é alérgica ao níquel, sofrendo irritação nas zonas de contacto com ornamentos que contenham este metal. As mais sensíveis podem desenvolver dermatite. A ingestão de grandes quantidades de Ni (>250 ppm) pode resultar em dores de estômago, e ter efeitos negativos nas células sanguíneas e nos rins. Os casos mais sérios de ingestão de Ni podem resultar em bronquite crônica, redução da função pulmonar e sinusite. Em casos em que a exposição ao Ni foi superior a 10 mg/m³ desenvolveram-se cancro pulmonar e nasal. A Agência Internacional de Investigação Sobre o Cancro (IARC) determinou que alguns compostos com níquel são cancerígenos ^[20].

1.2.7 Legislação para descargas de águas residuais, águas superficiais e águas para consumo humano

A presença na água dos PTEs referidos no ponto 1.1 constitui uma ameaça à saúde humana, assim como a todos os organismos vivos. Conscientes disso, as entidades governamentais estabeleceram critérios de qualidade da água, publicados sob a forma de legislação. Neste contexto, a nível Europeu, dois dos documentos legislativos mais relevantes são a Diretiva 2000/60/CE e a Diretiva 2008/105/CE. Na primeira identificaram-se as substâncias que assumem um carácter prioritário, de entre aquelas que constituem um risco significativo para o meio aquático, com base na sua toxicidade, potencialidade de exposição humana e frequência nos efluentes ^[21]. A segunda diretiva estabeleceu normas de qualidade ambiental no domínio da política da água (NQA), que têm como objetivo o controlo da poluição, estabelecendo os níveis máximos de concentração de determinadas substâncias nos corpos de água, visando a proteção da saúde humana e do ambiente.

Entre os PTEs, destacam-se o Hg e Cd, que foram rotulados pela União Europeia como “substâncias perigosas prioritárias” no domínio da política da água, devendo as suas emissões ser eliminadas progressivamente até 2021 – deliberação materializada na Decisão nº2455/2001/CE de 20 de Novembro do Parlamento Europeu ^[22].

Em 2013, as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE foram revistas pela Comissão Europeia, surgindo então a Diretiva 2013/39/EU, que adiciona algumas substâncias à “Lista de Substâncias Prioritárias”, atualizando as NQA de outras que já estavam incluídas.

Em Portugal, o Decreto-Lei nº236/98 de 1 de agosto, do Ministério do Ambiente ^[23]estabelece normas, metas e critérios de qualidade, de modo a proteger o meio aquático. Assim, regula as emissões de PTEs por descarga de águas residuais na água e nos solos, definindo também os requisitos de qualidade necessários na água consoante o seu fim: águas de consumo, águas superficiais e águas de rega. Relativamente à qualidade da água destinada ao consumo humano, esta passou a ser regulada pelo mais recente Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto, do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Existe ainda 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.

Na Tabela 2 apresentam-se os valores limite para alguns PTEs nas descargas industriais, nas águas destinadas a rega e a consumo humano.

Tabela 2- Valores-limite para as concentrações de elementos potencialmente tóxicos nos efluentes industriais, assim como nas águas para rega e para consumo humano, de acordo com o Decreto-Lei nº236/98 e a Diretiva 2013/39/EU.

Elemento	Descargas industriais (mg L ⁻¹)	Rega (mg L ⁻¹)		Consumo Humano (mg L ⁻¹)	
	VLE	VMR	VMA	VMR	VMA
Arsénio	1,0	0,1	10	0,01	0,05
Cádmio	0,2*	0,01	0,05	0,001	0,005
Chumbo	1,0	5,0	20	-	0,05
Crómio	2	0,1	20	-	0,05
Mercúrio	0,05	0,5	2,0	0,0005	0,001
Níquel	2,0	0,5	2,0	-	-

VLE- Valor limite de emissão; VMA-Valor máximo admissível; VMR- Valor máximo recomendado.

*-Valor meramente indicativo, pois a descarga desta substância foi proibida segundo a Diretiva 2013/39/EU.

Os valores limite para as concentrações de alguns PTEs nas águas superficiais, de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98, assim como as mais recentes NQA contempladas no Decreto-Lei nº218/2015 estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3- Valores limite para as concentrações de elementos potencialmente tóxicos nas águas superficiais (Decreto-Lei nº 236/98) e normas de qualidade ambiental para as águas doces superficiais e outras águas superficiais (Decreto-Lei nº218/2015)

Elemento	Águas superficiais (µg L ⁻¹)	NQA-MA (µg L ⁻¹) Águas doces superficiais	NQA-MA (µg L ⁻¹) Outras águas superficiais	NQA-CMA (µg L ⁻¹) Águas doces superficiais	NQA-CMA (µg L ⁻¹) Outras águas superficiais
Arsénio	100	-	-	-	-
Cádmio	10	≤ 0,08 (Classe 1) 0,08 (Classe 2) 0,09 (Classe 3) 0,15 (Classe 4) 0,25 (Classe 5)	0.2	≤ 0,45 (Classe 1) 0,45 (Classe 2) 0,6 (Classe 3) 0,9 (Classe 4) 1,5 (Classe 5)	≤ 0,45 (Classe 1) 0,45 (Classe 2) 0,6 (Classe 3) 0,9 (Classe 4) 1,5 (Classe 5)
Chumbo	50	1.2	1.3	14	14
Crómio	50	-	-	-	-
Mercúrio	1	0.05	0.05	0.07	0.07
Níquel	50	4	8.6	34	34

MQA-Normas de Qualidade Ambiental; MA-Valor Médio Anual; CMA-Concentração Máxima Admissível.

Tabela 4- Métodos de remoção de elementos potencialmente tóxicos de águas [2,8,24–35].

Método		Descrição	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química		Os reagentes com os PTEs formando precipitados insolúveis, estes podem ser separados da água por filtração ou decantação.	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo e processo simples; • Grande parte dos metais pode ser removido; 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande quantidade de resíduos; • Problemas de eliminação.
Filtração por membrana	Ultrafiltração	Técnica que usa baixas pressões transmembranares de modo a remover o material dissolvido	<ul style="list-style-type: none"> • Menor quantidade de resíduos sólidos produzidos; • Menos consumo de produtos; • Elevada eficiência para um único metal. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo inicial e de processo elevados; • Baixo fluxo; • O rendimento baixa na presença de outros metais.
	Osmose inversa	Usa uma membrana semipermeável em que as partículas circulam do fluido de maior concentração para o de menor concentração.		
	Nanofiltração	Processo semelhante à ultrafiltração sendo que o que neste caso a escala dos poros é nano.		
Coagulação e floculação		Neutralização das forças que mantêm os PTEs em solução, o que leva à sua coagulação seguida de sedimentação ou filtração.	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilização de lamas; • Processo simples e barato; 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos elevados; • Consumo elevado de produtos;
Métodos eletroquímicos		Galvanização da superfície de um cátodo pelos iões dos PTEs existentes na água.	<ul style="list-style-type: none"> • Seletividade de metais; • Desnecessário o uso de químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Investimento inicial e operacional; • Dependência do pH inicial e da densidade da corrente.
Sorção por carvão ativado		Grande área superficial com poros, onde os PTEs ficam adsorvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Grande gama de metais removidos; • Elevada eficiência. 	<ul style="list-style-type: none"> • O custo do carvão ativado tem vindo a aumentar; • Não há regeneração; • A eficiência depende da qualidade do sorvente.

1.2 Métodos de remoção de elementos potencialmente tóxicos em água usando grafeno

Como se pode verificar pela análise da Tabela 4, as tecnologias convencionais de remoção de PTEs são, na sua maioria, ou de baixo custo e pouco eficientes, ou eficientes e muito dispendiosas, ou ainda eficientes para concentrações de PTEs muito elevadas, mas pouco eficientes para concentrações baixas de PTEs. Por estes motivos, é importante desenvolver novas tecnologias e materiais que colmatem as falhas dos processos e/ou dos materiais convencionais.

Com a descoberta do grafeno e da sua polivalência, este material começou a ser avaliado como alternativa aos métodos convencionais de tratamento de água, mostrando ser bastante promissor [4,5,10,29,36]. Estudos realizados com óxido de grafeno mostram que os grupos de oxigénio desempenham um papel fundamental na sorção de metais, especialmente me iões metálicos multivalentes [37].

Grafeno

O grafeno é um nanomaterial bidimensional (2D) constituído por átomos de carbono dispostos numa estrutura cristalina hexagonal. Possui ligações do tipo sp² e apresenta propriedades físico-químicas impares, tais como: grande área superficial, grande flexibilidade mecânica e elevada condutividade elétrica [4,5,29]. Nas suas aplicações, o grafeno está tipicamente numa das três formas: grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), cujas estruturas estão representadas na Figura 1.

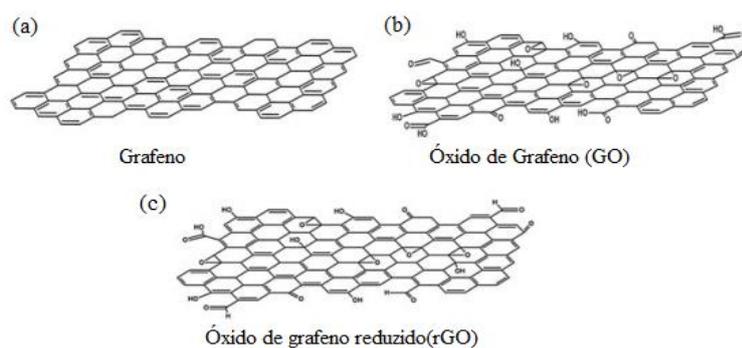


Figura 1- Estruturas do (a) grafeno, (b) óxido de grafeno (GO) e (c) óxido de grafeno reduzido (rGO).

Existem vários métodos de produção de grafeno, podendo estes ser “Bottom-up” ou “Top-Down”. A abordagem “Bottom-up” consiste no crescimento de folhas de grafeno através da junção de unidades estruturais básicas, tais como precursores moleculares orgânicos, por norma anéis de benzeno com grupos funcionais de elevada reatividade, permitindo um crescimento controlado da

folha de grafeno. Outros métodos são baseados no crescimento *in situ* em substratos catalisadores (Ni, Fe, Cu, ...), tais como, a deposição química em fase de vapor [38,39], a descarga por arco eléctrico [40] e o crescimento epitaxial em carboneto de silício [41].

A abordagem “Top-down” consiste na quebra das ligações Van der Waals interplanares que existem na grafite, de modo a obter folhas 2D com apenas uma camada de átomos de carbono com uma distribuição hexagonal [42,43].

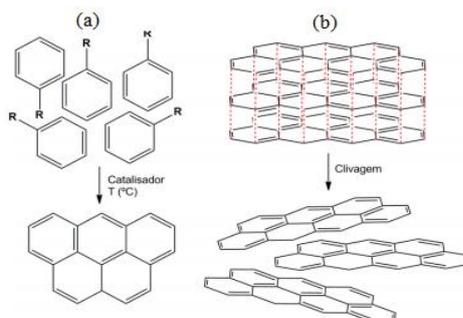


Figura 2 - Abordagem (a) Bottom-up e (b) Top-down

Ambas as abordagens têm limitações relacionadas com o facto de não ser possível ter um controlo completo na conceção do cristal de grafeno, no número de camadas, na qualidade da malha do cristal, podendo haver defeitos estruturais na rede de carbono do grafeno. Além disso, o custo de produção é alto e pode não ser conseguida em larga escala.

Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno é composto por carbono, oxigénio e hidrogénio, sendo obtido pela exfoliação química de grafite. Consiste numa camada única densamente compactada de átomos de carbono, rearranjada de forma hexagonal, cuja estrutura típica está representada na Figura 3 [5,29]. O GO retém algumas das propriedades do grafeno, com a vantagem da produção em larga escala ser mais fácil e menos dispendiosa do que o grafeno.

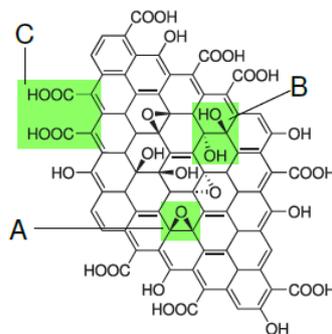


Figura 3 - Estrutura de óxido de grafeno com grupos funcionais. A: Pontes epóxi; B: grupos hidroxilo; C: Grupos carboxílicos.

Inicialmente, o GO era apenas considerado um produto intermediário no processo de síntese do grafeno. Contudo estudos realizados vieram a mostrar que ele tem propriedades únicas. De modo semelhante à água, o GO facilmente incorpora outros solventes polares. Quando exposto temperaturas altas (280-300°C), o GO decompõe-se facilmente, originando carbono amorfo disperso semelhante ao carvão ativado [8].

O GO foi apresentado à comunidade científica pela primeira vez em 1859, pelo químico Benjamin C. Brodie, que explorava a reatividade da grafite adicionando KClO_3 e HNO_3 . Alguns anos depois, L. Staudenmaier melhorou o método anterior adicionando clorato, o que resultou numa maior oxidação do grafeno. Em 1957, Hummers and Offeman desenvolveram um método mais seguro, rápido e eficiente para a produção do GO, usando uma mistura de H_2SO_4 e KMnO_4 [44]. Hoje em dia, o método de preparação do GO mais usado é a exfoliação química de grafite, sendo um método simples, eficiente e de baixo custo, que pode facilmente ser aplicado em grande escala.

A presença de grupos funcionais contendo oxigênio tornam a superfície do GO quimicamente muito versátil, permitindo diferentes funcionalizações. Além disso, a sua elevada área superficial, recheada de locais de ligação, tornam o GO uma excelente plataforma para o desenho de materiais para a aplicação em remediação de águas. Através do empilhamento de folhas monocamada de óxido de grafeno, termicamente ou quimicamente assistido, é possível produzir materiais tridimensionais, extremamente leves (espumas de óxido de grafeno) e com diversas aplicações.

Vários estudos muito recentes têm considerado o GO um sorvente promissor para a remoção de PTEs tais como Au(III), Pt(IV), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Co(II), com capacidade de sorção superior a outros sorventes em condições semelhantes. Na Tabela 5, apresenta-se uma revisão dos estudos mais revelantes, envolvendo a remoção de PTEs por materiais baseados em GO.

Pode-se observar que os materiais baseados em GO têm uma grande capacidade de sorção para uma ampla gama de PTEs, apresentando ainda uma cinética muito rápida.

Contudo, através da Tabela 5, verifica-se também que o número de estudos realizados em águas reais é muito reduzido, algo que é crucial para a avaliação da viabilidade da solução proposta. Estudos realizados com a coexistência de vários PTEs em solução, algo que acontece na realidade, são também em muito menor número dos que aqueles que se focam na remoção de apenas um PTE isolado em solução.

Na globalidade, as massas de sorvente estudadas são superiores a 200 mg L^{-1} , algo que poderá inviabilizar a solução proposta, se o material baseado em GO tiver um custo considerável. Além disso, é importante não esquecer que, embora o sorvente possa apresentar capacidade de regeneração e ser reutilizado algumas vezes, no fim, ele próprio constitui um resíduo tóxico que necessita de tratamento adequado. Este tratamento poderá, por exemplo, envolver armazenamento seguro ou incineração controlada, o que terá sempre custos acrescidos.

Tabela 5 – Revisão bibliográfica dos estudos mais recentes e relevantes com materiais baseados em GO aplicados à remoção de PTE em águas.

Sorvente	PTEs	C_0 (mg L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	pH	T (K)	Tempo	Tipo de água	Em mistura ou isolados	Massa sorvente (mg L ⁻¹)	Ref.
GO	Pb(II)	25	250	6	298	60 min	Água desionizada	-	1000	[45]
GO	Pb(II)	5	1119	5	298	60 min	Água desionizada	Isolados	100	[46]
	Cu(II)		294							
	Cd(II)		530							
	Zn(II)		345							
GO	Cu(II)	1,0	46,6	5	RT	12h	Água desionizada	-	500	[47]
GO	Cu(II)	20	72,6	5,7	303	30-50 min	Água destilada	Em mistura	200	[48]
	Ni(II)		62,3							
	Cd(II)		83,8							
GO	Ni(II)	15	38,61	6	298	50 min	Água destilada	-	1	[49]
GO	Au(III)	50	108,3	6	298	7h	Água ultrapura	Isolados	300	[50]
	Pd(II)	30	80,8			300min				
	Pt(IV)		71,4			320min				
GO	Pb(II)	40	35,5	3-5	303	15h	Água destilada	-	500	[51]
GO	Zn(II)	40	246	7	293	20 min	Água ultrapura	-	66,67	[52]
GO aerogel	Cu(II)	80	29,6	4-6	313	60 min	Água ultrapura	-	600	[53]
GO	Cu(II)	1	294	3-7	298	120 min	Água destilada	Mistura	100	[46]
	Zn(II)		345	5-8						
	Cd(II)		530	4-8						
	Pb(II)		1119	3-7						
GO-Ch	Pb(II)	50	99	7	RT	-	Água destilada	-	-	[54]

Tabela 6 (continuação)

Sorvente	PTEs	C_0 (mg L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	pH	T (K)	Tempo	Tipo de água	Em mistura ou isolados	Massa sorvente (mg L ⁻¹)	Ref.
GO-Zr-P	Cd(II)	200	232,4	6		20 min	Água ultrapura	Mistura	1000	[55]
	Cu(II)		328,6							
	Zn(II)		251,6							
3DGON	Hg(II)	50	0,001	4,5	RT	24h	Água ultrapura e real	-	10	[29]
GO-PEI	Cr (IV)	90	539,53	2	298	24 h	Água real	-	100	[56]
PEI -CA	Hg (II)	10	16,39	3	298	60 min	Água destilada	-	1500	[57]
PEI-PD/GO	Cu(II)	50	87	5,2-6,8	RT	2 dias	Água destilada	Isolados	-	[58]
	Pb(II)		197	4,0-5,4						
	Cd (II)		106	5,2-6,8						
	Hg(II)		110	3,5-4,0						
GO-Ch	Cu(II)	100	423,8	6	318	30 min	Água desionizada	Isolados	500	[59]
	Pb(II)		461,3	6						
	Cr(VI)		310,4	3						
GO-PEI	As(III)	3	4,26	7	303	35 min	Água desionizada	Isolados	600	[10]
	As(V)		4,80	4		50 min				
GO	Zn (II)	50	326,4	< 2	RT	60 min	Água destilada	Isolados	200	[5]
	Fe (III)		587,6							
	Pb (II)		381,3							
	Cd (II)		252,5							
PEI	Cd (II)	100	156,0	6	303	6h	Água desionizada	Isolados	1000	[60]
	Ni (II)		139,7							

Nota-se também, que alguns trabalhos foram realizados a temperatura superior à temperatura ambiente, o que não é de todo conveniente do ponto de vista industrial, pois implicaria um elevado gasto energético. No entanto, por vezes em processos de sorção o aumento de temperatura implica maior eficiência de remoção ^[56].

1.3 Identificação dos objetivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção de elementos potencialmente tóxicos em água por materiais tridimensionais de grafeno. Pretende-se assim contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia alternativa ao carvão ativado comercial, mais eficaz, e que tenha potencial para futura aplicação em efluentes industriais e em águas residuais.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Avaliar a eficiência dos materiais na remoção de As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb em misturas aquosas;
- Avaliar a influência da funcionalização do material na eficiência do processo de remoção;
- Avaliar o efeito da massa de material na eficiência do processo de remoção;
- Avaliar o desempenho dos materiais em água real;
- Comparar a eficiência dos materiais com carvão ativado comercial;
- Avaliar a influência da presença de outros elementos potencialmente tóxicos na remoção de Hg;
- Descrever matematicamente o processo de remoção de Hg com recurso a modelos cinéticos difusionais e reacionais, e a modelos de equilíbrio, com determinação da capacidade máxima de sorção.

2. Materiais e metodologias

Neste capítulo são apresentados todos os detalhes experimentais do trabalho e dos ensaios realizados no âmbito da presente dissertação de Mestrado, o que inclui metodologias e técnicas utilizadas.

2.1 Reagentes

Ao longo do trabalho foram utilizados materiais com grau de qualidade analítica, obtidos de fornecedores de produtos químicos comerciais (Tabela 6), não havendo, portanto, necessidade de os purificar.

Tabela 7 - Reagentes utilizados ao longo do trabalho experimental.

Reagentes	Fornecedor	Aplicação
Ácido nítrico 65% (m/m)	Merck	Lavagem de material e preparação de padrões
Ácido Arsénico 1000 mg L ⁻¹	Merck	Preparação de padrões para curvas de calibração e fortificação da água nos ensaios de sorção
Nitrato de Cádmio (II) 1000 mg L ⁻¹	Merck	
Nitrato de Chumbo (II) 1000 mg L ⁻¹	Merck	
Nitrato de Crómio (III) 1000 mg L ⁻¹	Merck	
Nitrato de Mercúrio (II) 1000 mg L ⁻¹	Merck	
Nitrato de Níquel (II) 1000 mg L ⁻¹	Merck	
Ácido Clorídrico 37% (m/m)	Riedel-de Haën/ Merck	Quantificação de mercúrio
Cloreto de estanho (II) di-hidratado	Merck	
Hidróxido de sódio	José M.G. Santos	Ajuste do pH
Filtros Acetato de Celulose	Sartorius Stedium	Filtração das Amostras
Oxido de grafeno 4 mg mL ⁻¹	Graphenea	Preparação do GO, GO-PEI e GO-Ch
Hidróxido de amónio (27% v/v)	Sigma	Preparação do GO
Chitosan 5mg mL ⁻¹	Sigma	Preparação do GO-Ch
PEI 10 mg mL ⁻¹	Sigma	Preparação do GO-PEI

As soluções utilizadas no presente trabalho, incluindo os padrões utilizados nas curvas de calibração, foram obtidas através da diluição das soluções padrão comerciais. Na preparação das soluções foram utilizadas pipetas Biohit Proline usando pontas descartáveis.

2.2 Lavagem do material

A lavagem do material é uma etapa essencial do trabalho, que deve ser efetuada de forma atenta e cuidada, de modo a não comprometer os ensaios experimentais, por fatores como contaminação. Deste modo, todo o material utilizado nos ensaios, nas recolhas e na conservação das amostras foi previamente descontaminado. A lavagem do material de vidro, utilizado nos ensaios de sorção com os materiais tridimensionais de grafeno, está esquematizada na Figura 4.

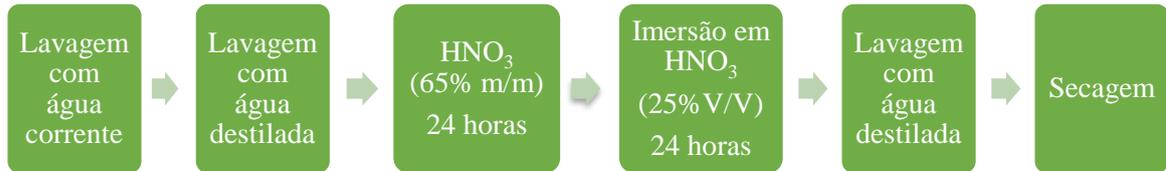


Figura 4 - Processo de lavagem do material de vidro usado nos ensaios de sorção.

A lavagem dos balões volumétricos, utilizados na preparação dos padrões para calibração dos equipamentos de análise, assim na preparação das amostras de água para quantificação, está esquematizada na Figura 5.



Figura 5 – Processo de lavagem do material de vidro utilizado na quantificação dos PTEs (calibração e preparação de amostras aquosas).

2.3 Equipamento utilizado

Na Tabela 7 encontra-se a lista dos principais equipamentos utilizados na execução do trabalho laboratorial, com indicação da respectiva marca e modelo.

Tabela 8- Equipamento usado ao longo do trabalho experimental.

Equipamento	Marca	Modelo
Espectrofotômetro de fluorescência atômica com gerador de vapor frio (CV-AFS)	PS Analytical	Merlin 10.025
Espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS)	Thermo Fisher Scientific	X Series
Balança analítica	Gibertini	E42S
Centrifuga	LW Scientific	STRAIGHT8-5K
Sistema de filtração	Millipore	
Sistema de água ultrapura	Interface	Milli-Q Plus Integral 10
Agitador	VELP scientifica	ESP
Liofilizador	UNICRYO	MC-4L-60°C
Medidor de pH	WTW	pH 720
Espectrofotômetro de absorção no infravermelho (FTIR)	PerkinElmer	SpectrumBX
Incubadora de agitação térmica	Lan Technics	HWY-200D

2.4 Trabalho experimental

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação englobou 2 etapas:

1. Síntese e caracterização dos materiais tridimensionais de grafeno (sorventes).
2. Ensaio de sorção de PTEs em solução aquosa pelos materiais tridimensionais de grafeno;

2.4.1 Síntese e caracterização dos sorventes

Neste trabalho foram sintetizadas espumas de óxido de grafeno funcionalizadas, seguindo 3 abordagens diferentes: inclusão de grupos funcionais de azoto (GON), inclusão de polietilenonimina (GO-PEI), e inclusão de quitosano (GO-Ch).

Foram seguidos protocolos de síntese desenvolvidos no grupo de investigação, no qual este trabalho foi realizado, sendo que apenas a síntese GNO, material patenteado, já está publicada ^[29].

A síntese do GON resultou do auto-empilhamento das folhas de GO em autoclave, onde 1 ml de NH₄OH (20% v/v) foi adicionado a 14 ml de uma solução comercial de GO (4 mg ml⁻¹). De seguida, o material foi colocado durante 12 horas numa estufa a 453 K, passando posteriormente por um processo de lavagem com água destilada (Figura 6), antes de ser liofilizado ^[29].

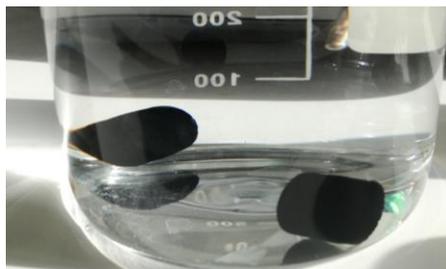


Figura 6 – Processo de lavagem das espumas de GON com água destilada.

Caracterização dos sorventes

Em estudos de sorção é importante ter informação sobre a estrutura do sorvente e a sua composição superficial, uma vez que a eficiência do material está dependente dos grupos funcionais à sua superfície.

A espectroscopia de infravermelhos com refletância total atenuada (ATR) pode fornecer informações importantes acerca dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Esta técnica tem como vantagem o facto de não ser necessária uma preparação prévia da amostra [29,56]. A espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS) é capaz de identificar, com incerteza muito diminuta, elementos químicos na superfície do material e o seu ambiente químico – estado de oxidação [29].

As características morfológicas dos sorventes, que inclui estrutura porosa, podem ser avaliadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e pelo método BET (desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller), que envolve a sorção de gases para determinar a distribuição e frequência de tamanhos de poros [29,37].

Estas 4 técnicas foram utilizadas para caracterizar os materiais sintetizados. No entanto, as análises XPS e BET foram realizadas externamente, e os resultados não foram facultados a tempo de serem incluídos nesta dissertação. Adicionalmente, foi determinado o ponto de carga zero, o qual indica o valor de pH no qual a carga da superfície do material é eletricamente nula [37].

Espectroscopia de infravermelhos

Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um Perkin Elmer SpectrumBX, acoplado a uma célula de reflectância total atenuada, usando 256 varrimentos com uma resolução de 4 cm^{-1} . Os materiais foram analisados diretamente, e os dados obtidos como transmitância.

Determinação do ponto de carga zero

Para a determinação do ponto de carga zero (PZC- *Point of Zero Charge*) recorreu-se a uma adaptação do método de imersão, descrito em Singh e Kumar (2016) [10]. Cada um dos 3 sorventes (10 mg) foi colocado em contacto com 10 ml de uma solução aquosa de NaCl (0,01M), com pH inicial de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0, ajustado com recurso a HNO_3 (65% m/m) e NaOH (1M).

Os frascos SCHOTT de 100 ml, contendo a solução e o sorvente, foram colocados a agitar numa incubadora, conforme ilustrado na Figura 7. Após 24 horas em agitação, a 150 rotações min^{-1} e 298 K, o material foi separado e procedeu-se à determinação do pH das soluções.



Figura 7 - Incubadora com agitação térmica, usada nas experiências laboratoriais.

2.4.2 Ensaio de sorção

Avaliação da capacidade de remoção de PTEs pelos sorventes e influência da massa

Os ensaios de sorção foram realizados à temperatura ambiente (293 ± 2 K) em frascos de borossilicato Schott, contendo a solução aquosa de PTEs. Durante os ensaios os frascos permaneceram fechados, de modo a evitar possíveis perdas ou contaminação. As soluções dos PTEs foram preparadas através da diluição de soluções comerciais, de concentração 1000 mg L^{-1} , em água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) ou água da torneira, consoante o ensaio. O pH das soluções foi ajustado com recurso a NaOH (0,1 e 1 M). As soluções foram deixadas a pré-equilibrar durante pelo menos 12 horas, antes do início dos ensaios. Precedendo a adição do sorvente, foi recolhida uma amostra da solução (tempo zero), de modo a confirmar a concentração inicial de PTEs.

No primeiro ensaio pretendeu-se avaliar a capacidade de sorção e seletividade do GON para com os PTEs As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb em mistura (água ultrapura), uma vez que este material apenas tinha sido estudado, e demonstrado elevada eficácia, para águas contaminadas com Hg (Henriques et al. 2016). Como concentrações iniciais de PTEs (Tabela 8), escolheram-se os respetivos valores máximos permitidos por lei (Decreto-Lei 236/98) para descarga de efluentes em sistemas aquáticos. Não foi efetuado qualquer ajuste de pH.

Durante o ensaio, o sistema PTEs/sorvente (10 mg de GON em 1 litro de solução) foi mantido em agitação (Figura 8) a 800 rpm e temperatura ambiente, tendo sido recolhidas amostras de solução aos tempos: 0, 15 e 30 minutos e 1, 2, 4, 6, 12, 24 e 48 horas.

As amostras foram recolhidas para tubos Falcon de 15 ml com recurso a uma micropipeta, e centrifugadas a 5000 rpm, durante 3 minutos, para separação sólido-solução. O sobrenadante foi recolhido para frascos de vidro Schott de 25 ml, para posterior quantificação de Hg (8 ml), e para tubos de poliestireno de fundo cónico para quantificação dos restantes PTEs (4 ml). Imediatamente após a centrifugação e recolha, todas as amostras foram acidificadas com 25µL de HNO₃ 65% (m/m), de modo a obter pH<2, e armazenadas no frigorífico a 4°C até ao momento de análise. Todas as experiências foram acompanhadas de controlos (ensaios nas mesmas condições experimentais, mas sem a presença de sorvente), de modo a avaliar perdas por sorção ao vidro, por volatilização ou por formação de precipitados. De modo a avaliar as perdas relacionadas com o método de separação sólido-solução, a cada tempo de recolha centrifugou-se o controlo e as concentrações de PTEs foram comparadas com aquelas do controlo não centrifugado.

No segundo conjunto de ensaios, pretendeu-se avaliar a influência da funcionalização (GON, GO-PEI e GO-Ch), e da razão “massa de sorvente/volume de solução” (10, 50 e 100 mg L⁻¹), na eficiência de remoção dos PTEs em estudo. Estes ensaios foram realizados em água ultrapura e em água da torneira. Com vista a uma avaliação mais correta da seletividade dos materiais, nestes ensaios, todos os PTEs estavam presentes em igual concentração molar, 2,5µM, que é equivalente a 500 µg L⁻¹ no caso do Hg. O pH de todas as soluções foi ajustado para valores próximos de 6,5, que foi o valor medido na água da torneira, antes da adição dos PTEs. Estes ensaios decorreram de modo semelhante ao anterior, com a exceção de apenas terem sido recolhidas amostras de solução nos tempos: 0, 4, 24 e 48 horas. Seguindo os princípios da Química Verde, e ter um menor consumo de reagentes e uma menor quantidade de resíduos gerados, diminui-se a escala dos ensaios relativamente ao ensaio anterior: 100 ml em vez de 1 litro. Em paralelo com o GON, GO-PEI e GO-Ch, realizou-se sempre um ensaio, nos mesmos moldes, com um carvão ativado comercial, *Chemviron Carbon* 0,4-1 mm.

No terceiro conjunto de ensaios experimentais, procedeu-se a um estudo mais detalhado da cinética de sorção de Hg, na presença e na ausência dos outros PTEs, em água da torneira, e apenas para o sorvente que melhor desempenho apresentou nos ensaios anteriores. O trabalho experimental decorreu de modo semelhante ao descrito anteriormente. No entanto, houve necessidade de aumentar a escala novamente (Figura 8), uma vez que se recolheu um maior número de amostras (nos tempos 0; 0,25; 0,5; 1; 4; 8; 24 e 48 horas), e pretendia-se que volume total de solução retirado não fosse maior do que 10% do volume inicial, de modo a não afetar a razão sorvente/solução. Estes ensaios foram realizados em duplicado.



Figura 8 - Esquema do ensaio de sorção para 3 massas diferentes de sorvente, 10, 50 e 100 mg L⁻¹, com o controlo e o ensaio de sorção com carvão ativado comercial a decorrer em paralelo.

Por fim, no último ensaio pretendeu-se determinar a capacidade máxima de sorção de Hg, q_m , pelo sorvente que melhor desempenho apresentou nos ensaios anteriores. Para tal, a mesma quantidade de sorvente (10 mg L⁻¹) foi posta em contato com soluções aquosas de Hg, de concentração inicial igual a 0, 25, 50, 100, 300, 500, 750 e 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estes ensaios decorreram de modo semelhante aos anteriores, no entanto, o tempo de ensaio foi igual ao necessário para que em cada solução fosse atingido o equilíbrio.

Na Tabela 8 encontra-se um resumo dos detalhes experimentais de todos os ensaios de sorção realizados.

Tabela 9 - Condições experimentais em que decorreram os ensaios de sorção.

Sorvente	M (mg)	pH	Tipo de água	PTE	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
GON	10,15	2,45	Ultra pura	As Cd Cr Hg Ni Pb	1000 200 2000 50 2000 1000
GON	1,06 5,05 10,07	6,70	Ultra pura	As Cd Cr Hg Ni Pb	190 280 130 500 150 520
GO-PEI	1,03 5,01 10,06				
GO-Ch	1,03 5,07 10,03				
GON	1,05 5,02 10,04				
GO-PEI	1,05 5,00 10,04				
GO-Ch	1,01 5,04 10,01				
CA	1,03 5,12 10,62	6,74	Água da rede	As Cd Cr Hg Ni Pb	190 280 130 500 150 520
GO-PEI	1,00 5,00 10,01				
GON	0,99 5,01 10,03				
GO-PEI	1,06 5,01 10,08	6,50	Água de rede	Hg	500
GO-Ch	1,09 5,02 10,04				
CA	1,05 5,07 1,05				

Análise dos resultados

O desempenho de um processo de remoção pode ser avaliado através do cálculo da percentagem de PTE que foi removido da solução pelo sorvente (R, %), usando a seguinte expressão matemática:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq 1}$$

em que C_0 é a concentração inicial do PTE em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) e C_t é a concentração do PTE no tempo t ($\mu\text{g L}^{-1}$). Admitindo que todo o PTE removido da solução ficou retido no sorvente, é possível estimar a concentração de PTE no material no tempo t , q_t ($\mu\text{g g}^{-1}$):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad \text{Eq 2}$$

em que $V(L)$ representa o volume da solução e $m (g)$ a massa de sorvente. Quando é atingida uma situação de equilíbrio, $t=t_e$, $q_t=q_e$ e $C_t=C_e$ [61].

Sabendo que na maioria dos casos, a concentração inicial real apresenta pequenos desvios relativamente à concentração inicial nominal, de modo a ser possível a comparação de resultados entre ensaios, a análise dos resultados é feita em termos de concentrações normalizadas, C_t/C_0 .

2.4.3 Modelação cinética e isotérmicas de equilíbrio

A cinética de sorção fornece informações relevantes sobre as taxas de remoção e tempo necessário para atingir a remoção completa, ou para atingir o equilíbrio [61], [62]. É portanto, muito importante na análise da viabilidade do método proposto e na otimização das condições de operação do processo em grande escala [63]. Além disso, a modelação cinética pode, em alguns casos, dar indicações acerca dos mecanismos envolvidos no processo de sorção.

Os modelos cinéticos dividem-se geralmente em 2 grupos: os modelos de difusão, que pressupõem diferentes fases do processo, onde ocorrem fenómenos de transferência de massa; e os modelos de reação, que assumem o processo de sorção como um todo [63].

Neste trabalho, foram estudados 3 modelos cinéticos reacionais, na sua forma não linear, nomeadamente, o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem [64] e o modelo de Elovich, e dois modelos de difusão, nomeadamente o modelo difusão no filme de Boyd e o modelo de difusão intrapartícula de Webber [65].

Os ajustes aos modelos cinéticos reacionais foram conseguidos através do *Graphpad prism 7.0.*, enquanto o ajuste dos modelos difusionais foi realizado no EXCEL, seguindo um método estatístico, Regressão Linear por Partes (PLR) [66].

2.4.3.1 Modelos cinéticos reacionais

Modelo de Lagergren ou de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, usada para sistemas de sorção líquido/sólido, que é baseada na capacidade de sorção do sólido, é dada pela equação de Lagergren [67]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq 3}$$

onde q_e (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) são a capacidade de sorção no equilíbrio e no tempo t , respetivamente e k_1 (h⁻¹) é a constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

Apos a integração da equação 3 de $t=0$ ($q_t = 0$) até $t = t$ ($q_e = q_t$), obtém-se a equação:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq 4}$$

Este modelo é aplicado quando a velocidade de sorção é proporcional ao número de lugares livres no sorvente. Devido à baixa complexidade e enorme aplicabilidade é muito usada na descrição da remoção de PTEs da água.

Modelo de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem é também baseada na capacidade de sorção da fase sólida, mas ao contrário do modelo anterior, esta geralmente prevê o comportamento do sistema em toda a gama de sorção. Assumindo que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no sorvente, a lei cinética é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq 5}$$

em que k_2 (g mg⁻¹ h⁻¹) é a constante de velocidade de sorção da pseudo-segunda ordem. Com a aplicação das condições fronteira ($t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_e$) a equação 5 passa a [29,61,68]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq 6}$$

Este modelo geralmente apresenta melhores resultados em mecanismos de quimiosorção.

Elovich

O modelo de Elovich é também um modelo de segunda ordem, que assume que a superfície do líquido é energeticamente homogénea. A equação não propõe um mecanismo definido para o processo de sorvente-adsorvato [69]. A forma não linear deste modelo é apresentada pela equação seguinte:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad \text{Eq 7}$$

onde α é a velocidade inicial de sorção (μg g⁻¹ h⁻¹), β é constante de dessorção (g μg⁻¹), onde estas constantes podem ser obtidas a partir da inclinação e da origem da linearização do q_t vs $\ln(t)$ [70].

Este modelo foi inicialmente usado para descrever a quimiossorção de gases em sólidos, no entanto, ultimamente também tem sido muito utilizada na sorção de PTEs em solução aquosa.

2.4.3.2 Modelos cinéticos difusionais

As cinéticas de sorção normalmente são controladas por diferentes mecanismos, que geralmente envolvem difusão. Se se considerar que o sorvato é transportado da solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de primeira- e segunda pseudo-ordem não podem ser usadas de modo a explicar o mecanismo de difusão [71]. Para sorventes porosos, como é o caso das espumas de óxido de grafeno, os efeitos difusionais podem ser bastante importantes, e é necessário determinar as constantes de modo perceber o mecanismo de transferência presente na sorção [65].

Normalmente para comparar com outros modelos de transferência de massa usa-se o modelo de Boyd e o modelo de difusão intrapartícula de Webber [29,65]. No presente trabalho, estes modelos foram usados na análise do mecanismo de sorção, e da etapa limitante no processo (difusão externa ou no filme, difusão nos poros, difusão na superfície ou a combinação de mais de um mecanismo).

O modelo de difusão no filme de Boyd é um modelo de resistência única, que assume que a principal resistência está na camada que envolve a partícula do sorvente, e é expressa pela Eq (8):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 Bt) \quad \text{Eq 8}$$

em que F é a fração entre q_t e q_e , a cada tempo, t , e B_t é dependente de F:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Eq 9}$$

para valores de $F > 0,85$ temos:

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad \text{Eq 10}$$

e para valores de $F < 0,85$ temos:

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F}{3}} \right)^2 \quad \text{Eq 11}$$

Caso B_t vs t não passe na origem conclui-se que a difusão no filme é o passo limitante, caso passe na origem a difusão intrapartícula é o passo limitante da transferência de massa [29].

O modelo de difusão intrapartícula de Webber é também um modelo de resistência única, definido pela seguinte equação:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad \text{Eq 12}$$

onde, k_i é o parâmetro da difusão intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$). Caso q_t vs t origine uma linha recta com um declive k_t e intercete o zero, a difusão intrapartícula é um passo limitante na sorção, caso isso não aconteça ter-se-á outro mecanismo envolvido na difusão [29].

2.4.3.3 Isotérmicas

Os estudos de equilíbrio têm como objetivo determinar a capacidade máxima de sorção, o que é um dos principais critérios na validação do método proposto [72].

Como os processos de sorção atingem um estado de equilíbrio, a partir de uma análise de q_e vs C_e pode-se determinar o ponto em que o sorvente está saturado. As curvas q_e vs C_e obtidas experimentalmente podem ser tratadas por modelos matemáticos (Tabela 11), empíricos ou mecanísticos. Dos vários modelos disponíveis, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais usados. Os modelos descrevem a relação entre sorvente e sorvato, permitindo determinar a quantidade de sorvente necessária para atingir os resultados pretendidos [73]. Visto que a temperatura é uma variável que afeta o equilíbrio, os estudos são feitos em temperaturas controladas, e por esta razão são denominados de isotérmicas [74]. Uma descrição correta das isotérmicas de sorção pode dar uma visão do mecanismo envolvido e das propriedades da superfície (Henriques et al. 2016).

Isotérmica de Langmuir

Neste modelo pressupõe-se que [75]:

- 1- A sorção só ocorre em “locais” á superfície do sorvente;
- 2- Cada “local” só aceita um componente (molécula, ião, ...);
- 3- Todos os “locais” são energeticamente equivalentes;
- 4- Não há interações entre os componentes sorvidos.

Devido às condições 1 e 2 pressupõe-se que só ocorre a formação de uma monocamada na superfície do sorvente, e das condições 3 e 4 assume-se que os componentes se dispõem uniformemente e sem causarem impedimento.

A isotérmica de Langmuir assume que a capacidade de sorção, q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$), para uma determinada concentração de PTE no equilíbrio, C_e (mmol), depende da capacidade máxima de sorção do material, q_m (mmol g^{-1}), e de uma constante de equilíbrio termodinâmica, b_L (L mmol^{-1}).

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad \text{Eq 13}$$

Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich ^[76] é geralmente a primeira alternativa à de Langmuir e enquadra-se melhor ainda quando o fluido é um líquido. Este modelo empírico relaciona a capacidade do sorvente com a concentração inicial da solução:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad \text{Eq 14}$$

em que K ($mmol^{1-n} L^n g^{-1}$) é uma constante que indica a capacidade de sorção e n é uma constante relacionada com a intensidade de sorção ^[74,77].

Este modelo diverge do modelo de Langmuir essencialmente em dois pontos:

- 1- Não há imposições na forma em que a sorção ocorre;
- 2- Os locais de sorção não são energeticamente equivalentes.

Desta forma, o modelo não se limita a sistemas monocamada, considerado a possibilidade do material reter mais componentes que o número total de locais disponíveis na superfície. Teoricamente não existe limite, pois com o aumento de C_e , o q_e aumenta também, mas quando maior for a concentração inicial maior irá ser a probabilidade do modelo não se adequar ^[78].

A maioria dos sorventes não apresenta uniformidade energética nos locais de sorção, logo a segunda diferença deste modelo aproxima-o da realidade ^[78].

Isotérmica de SIPS

Este é um modelo que combina as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, sendo por isso também conhecido por isotérmica de Langmuir-Freundlich. Este modelo é capaz de se ajustar tanto para superfícies homogêneas como para superfícies heterogêneas, sendo dado pela seguinte equação ^[79]:

$$q_e = \frac{Q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad \text{Eq 15}$$

Onde q_m é a capacidade de sorção da monocamada ($\mu g g^{-1}$), K_s é a constante Sips relacionada com a energia de sorção ($L \mu g^{-1}$)^{1/n} e n é o índice de homogeneidade (em que $1/n$ tipicamente fica entre 0 e 1). Quando $1/n = 1$ o sistema é homogêneo e o modelo é reduzido à isotérmica de Langmuir, enquanto que $1/n < 1$ corresponde a um sistema heterogêneo ^[80]. Com concentrações baixas de sorvente a equação de Sips reduz-se à isotérmica de Freundlich, enquanto que a concentrações altas de sorbato o modelo prevê uma sorção em monocamada, sendo que esta característica advém da isotérmica de Langmuir ^[81].

2.5 Quantificação dos elementos potencialmente tóxicos

2.5.1 Quantificação de mercúrio

A quantificação de mercúrio nas amostras de solução aquosa foi feita por espectrometria de fluorescência atômica com gerador de vapor frio (CV-AFS – *Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*). Esta técnica é muito sensível e permite medir concentrações de mercúrio na ordem dos nanogramas ($ng L^{-1}$).

A fluorescência atômica ocorre quando um átomo num nível eletrônico excitado retorna ao estado fundamental através de processos radiativos de curta duração. O processo de excitação é realizado a partir de uma fonte de radiação com uma determinada frequência, sendo posteriormente determinada a intensidade de radiação emitida pela amostra para quantificação da entidade química em questão (Figura 9 A). A radiação fluorescente pode ser caracterizada como ressonante ou não ressonante, caso a frequência da radiação emitida seja igual ou menor à de excitação (Figura 9 B), respectivamente, sendo essa diferença também conhecida como desvio de Stokes [82].

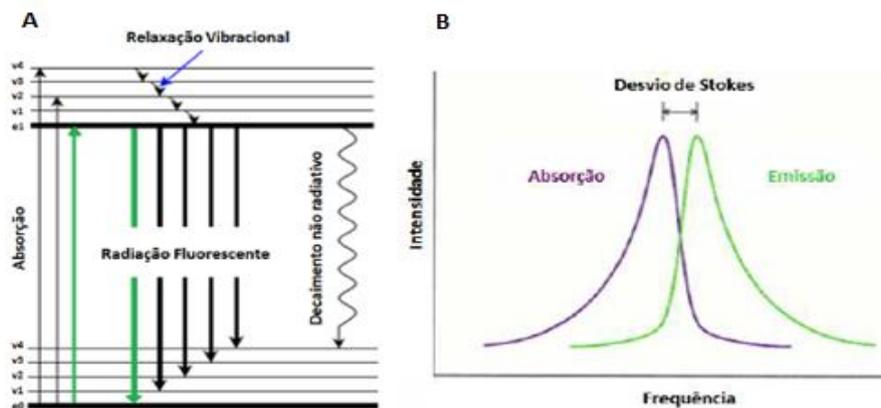


Figura 9 - A- Processos de excitação e decaimento entre dois níveis eletrônicos. B- Espectro de absorção e emissão evidenciando o desvio de Stokes.

O diagrama da Figura 10 representa esquematicamente o processo de quantificação de mercúrio utilizado neste trabalho, sendo que o detetor está ligado a um computador com *software* apropriado.

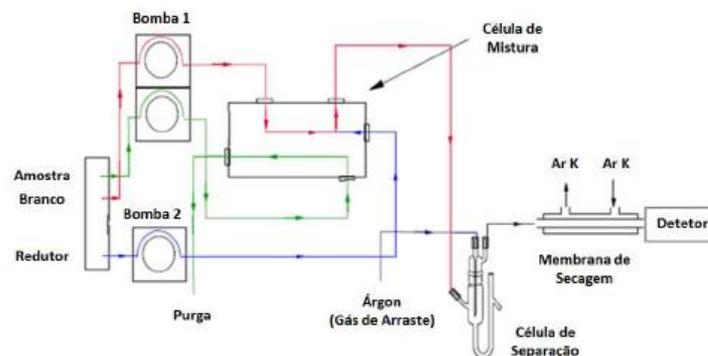


Figura 10 - Esquema da técnica de CV-AFS para a quantificação de mercúrio em soluções [83].

A amostra, o branco (água ultrapura) e o agente redutor (SnCl_2) são bombeados dos recipientes de armazenamento, nas proporções requeridas pela reação química (Tabela 9), através das bombas peristálticas em direção à célula de mistura, programada para direcionar alternadamente o branco ou a amostra para a purga. A reação ocorre na célula de mistura, onde o agente redutor reage com a amostra, reduzindo o Hg^{2+} em solução a mercúrio elemental (Hg^0). A mistura resultante e os produtos gasosos formados são bombeados para a célula de separação gás-líquido, onde é borbulhado o gás de arraste (árgon), que promove a passagem do Hg^0 dissolvido na solução para a corrente gasosa. Antes de entrar no detetor, a corrente gasosa atravessa uma membrana de secagem para remover o vapor de água, que pode originar fenômenos de *quenching*. Para a detecção de fluorescência uma fonte de radiação monocromática ultravioleta ($\lambda=257,3$ nm) é colocada perpendicularmente ao detetor, evitando interferências com a radiação fluorescente, sendo a intensidade da radiação de ressonância emitida utilizada para a quantificação.

Tabela 10 - Especificações dos reagentes e caudais para CV-AFS.

Nomenclatura	Natureza Química	Caudal
Amostra	Hg em HNO_3 2% (m/v)	6,8-7,2 mL min ⁻¹
Branco	Água Ultra pura	6,8-7,2 mL min ⁻¹
Agente Redutor	SnCl_2 2% (m/v) em HCl 10% (v/v)	3,2-3,6 mL min ⁻¹
Gás de Arraste	Árgon	250 mL min ⁻¹
Gás de Secagem	Ar K	2500 mL min ⁻¹

Controlo de qualidade

A concentração de Hg em solução foi determinada através de uma curva de calibração. Os padrões foram preparados diariamente por diluição de uma solução padrão de Hg (1000 mg L⁻¹) a fim de obter a concentração desejada, usando como solvente ácido nítrico 2% (v/v). Para a reta de calibração usaram-se 5 padrões, numa gama compreendida entre 0,0 e 0,5 µg L⁻¹ (Figura 12).

Uma vez que o declive e o ponto de interceção das curvas de calibração variam diariamente, foram feitas novas curvas de calibração a cada dia. Para garantir que os valores obtidos na análise por CV-AFS têm qualidade analítica, a cada 4 amostras analisadas são medidas 2 réplicas de cada um dos padrões usados, permitindo assim verificar que a curva de calibração se mantém constante.

Na Figura 11 encontra-se um exemplo de uma reta de calibração (usando o método dos mínimos quadrados) obtida para a quantificação de Hg em amostras.

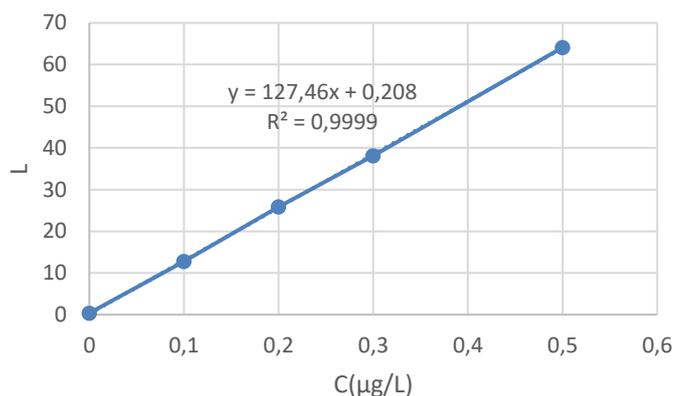


Figura 11 - Exemplo de uma reta de calibração de Hg por CV-AFS.

2.5.2. Quantificação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS

A quantificação dos outros PTEs nas amostras líquidas foi realizada no Laboratório Central de Análise, unidade executiva da Universidade de Aveiro.

O método utilizado foi a espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS) (Figura 12). Esta técnica é caracterizada por permitir a análise multielementar e isotópica, com limites de deteção muito baixos (ng L^{-1} na maioria dos elementos) e com gamas de trabalho extensas (ng L^{-1} a mg L^{-1} na maioria dos elementos). A principal vantagem desta técnica é sua rapidez de análise, o que permite quantificar uma grande quantidade de elementos num número elevado de amostras em intervalos de tempo reduzidos.

Nestes equipamentos recorre-se a uma pequena nuvem de plasma composta por gás argón, que atinge temperaturas entre os 6000 K e os 10000 K e que está parcialmente ionizada (aprox. 1%).

O plasma é suportado por um campo de radiofrequências, sendo que este é utilizado para evaporar os solventes na sua totalidade, para converter todos os compostos nos seus átomos constituintes (dissociação e atomização), e, por último, ionizar os átomos de analitos (que na maioria dos casos são praticamente todos ionizados). De forma a facilitar a ocorrência dos fenómenos de evaporação, dissociação e atomização, a amostra é inserida dentro do plasma na forma de um aerossol. A conversão das amostras líquidas em aerossóis é realizada recorrendo a um nebulizador [84].

O espectrómetro de massa tem como função separar e identificar os iões de acordo com a sua razão massa carga ($m z^{-1}$), bem como a determinação da concentração dos elementos através da fração de iões que chegam ao detetor, sendo uma técnica relativa, ou seja, depende de um fator de proporcionalidade (estimado através de calibração) entre a resposta instrumental e a concentração de analito, uma vez que, só uma fração dos átomos do analito aspirados é que chega ao detetor como iões [84].

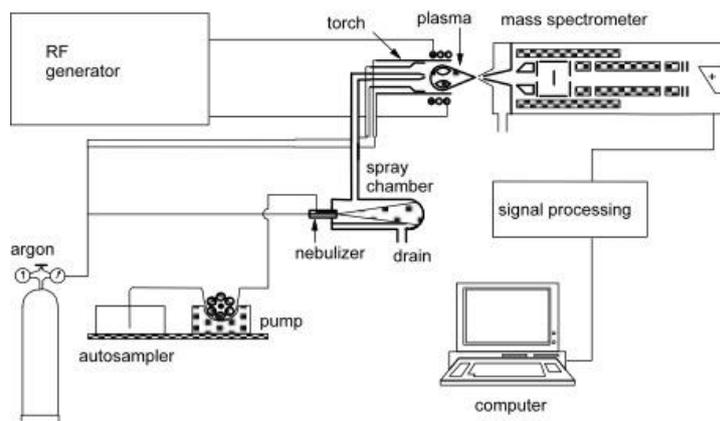


Figura 12 - Esquema representativo dos componentes do ICP-MS (retirada de ^[85]).

Controlo de qualidade

A quantificação dos diferentes PTEs foi feita com recurso a de curvas de calibração. A Tabela 10 resume a gama de concentrações utilizada na curva de calibração, bem como o limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão do método, para cada elemento. Estes valores foram fornecidos pelo Laboratório Central de Análises.

Tabela 11 -Limites de quantificação e critérios de aceitação para os elementos em estudo.

Elemento	LQ	Precisão	Exatidão
As	1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	< 10%	< 10%
Cd	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Cr	0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Ni	0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Pb	0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$		

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos sorventes.

Caracterização do sorvente por FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

Os espectros de ATR-FTIR do GON, GO-PEI e GO-Ch podem-se observar na Figura 13, estando em destaque os picos mais relevantes. A identificação dos picos foi feita com base na literatura.

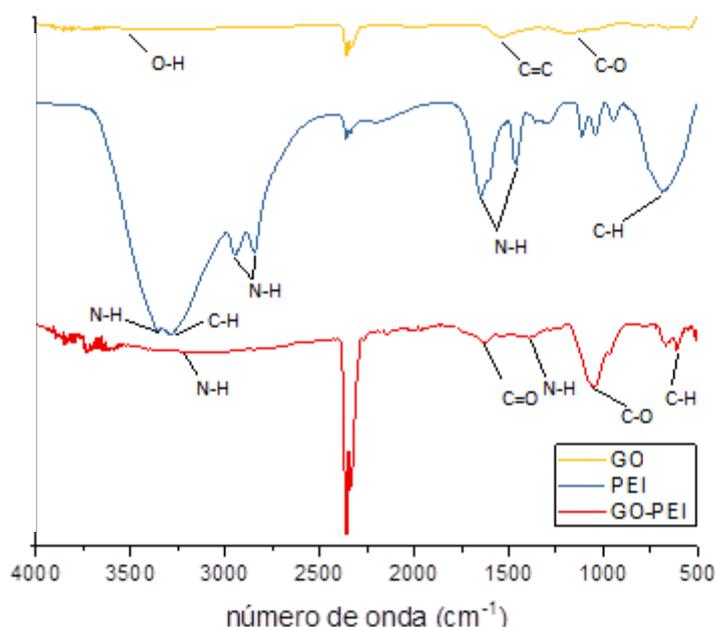


Figura 13 - Espectro de transmitância dos materiais em estudo neste trabalho por FTIR.

Pela análise dos espectros pode-se verificar que o GO apresenta os picos mais relevantes a 3413,5, 1540,1 e a 1179,3 cm^{-1} , que são atribuídas as ligações O-H, C=C e C-O, respetivamente. No espectro do GO-PEI podem-se verificar picos a 3156,1 e a 1626,6 cm^{-1} , que correspondem a N-H e a C=O, respetivamente, surgindo devido à formação de uma ligação amina entre o GO e o PEI^[10,56,86]. No espectro do PEI, o pico a 3156,1 cm^{-1} representa os grupos amina. O GO-PEI exhibe ainda alguns picos semelhantes aos do PEI, tais como a 2358,6, 1626,6, 2358,6, 1046,4 e 668,7 cm^{-1} , que indica que a inclusão da polietilinoimina na estrutura do GON foi bem sucedida.

Embora os espectros FTIR do Ch e do GO-Ch não sejam aqui apresentados, a análise dos dados mostrou que a incorporação do Ch no GON foi também conseguida. Os espectros e principais picos apresentados pelo GO-Ch podem ser consultados em material suplementar.

Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Recorrendo a um Hitachi SU-70 de emissão Schottky (SEM), a operar a 15 kV, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varrimento dos sorventes GON, GO-PEI e GO-Ch (Figura 14). As amostras foram preparadas por deposição em porta-amostras de alumínio e com revestimento de carbono.

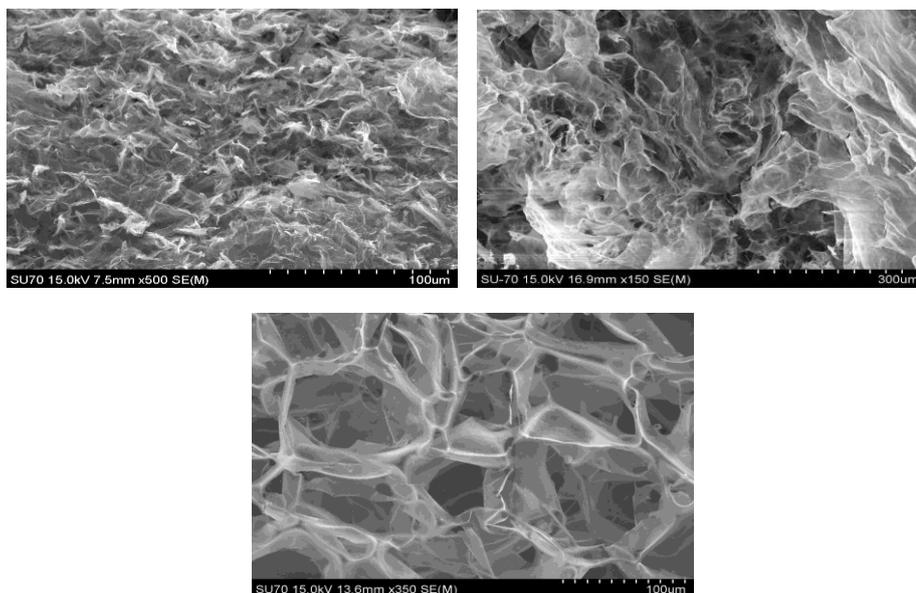


Figura 14 – Fotografias SEM dos sorventes: A – GON; B – GO-PEI; C – GO-Ch;

Pelas imagens pode-se observar que a estrutura das espumas de GON e do GO-PEI apresentam semelhanças, apresentando um elevado grau de reticulação, o que resulta numa grande área superficial. O GO-Ch mostra uma estrutura mais organizada, por camadas e bastante porosa. Pode-se observar que todas as estruturas são semitransparentes.

Ponto de carga zero (PCZ)

O pH da solução, e a natureza físico-química dos PTEs e do sorvente estão intimamente ligados. A relação PTE – pH é bastante importante, pois pode influenciar a afinidade entre o PTE e o sorvente. No caso dos PTEs em estudo, a variação de pH afeta principalmente a sua esfera de coordenação, sendo que para valores elevados de pH pode ocorrer precipitação dos PTEs. O pH da solução pode afetar também a carga da superfície do sorvente, o que significa que para o mesmo sorvente e PTE se possam observar atrações ou repulsões eletrostáticas, consoante o pH do meio. No trabalho de Bian e Bian (2014) verificou-se que o tipo de espécies de Cd(II) existentes em solução é afetado grandemente pela variação do pH, assim como a eficiência de sorção deste metal pelo material baseado em óxido de grafeno. Na literatura foi possível verificar que, geralmente, com o aumento do pH existe maior remoção de espécies catiónicas [87,88].

O ponto de carga zero é o valor de pH ao qual a superfície do sorvente tem carga zero, isto significa que o número de cargas positivas à superfície é igual ao número de cargas negativas. Para valores de pH inferiores ao PCZ a carga do sorvente é positiva, enquanto para valores superiores é negativa. Conhecendo este valor pode prever-se que ocorram preferencialmente interações electrostáticas entre o sorvente e espécies de carga negativa para valores de pH inferiores ao do PCZ, e com espécies de carga positiva para valores de pH superiores ^[89].

De acordo com o método escolhido para a determinação do PCZ, a superfície não apresenta carga quando $\Delta\text{pH} \approx 0$, é positiva quando $\text{pH}_i < \text{pH}_f$, e é negativa quando $\text{pH}_i > \text{pH}_f$, sendo que as variações de carga se devem essencialmente aos equilíbrios ácido-base entre os grupos orgânicos à superfície e a solução.

Na Figura 15 apresenta-se a relação entre o pH da solução de NaCl 0,1 M antes (pH inicial) e após contacto de 24 horas com GON, GO-PEI e GO-Ch (pH final).

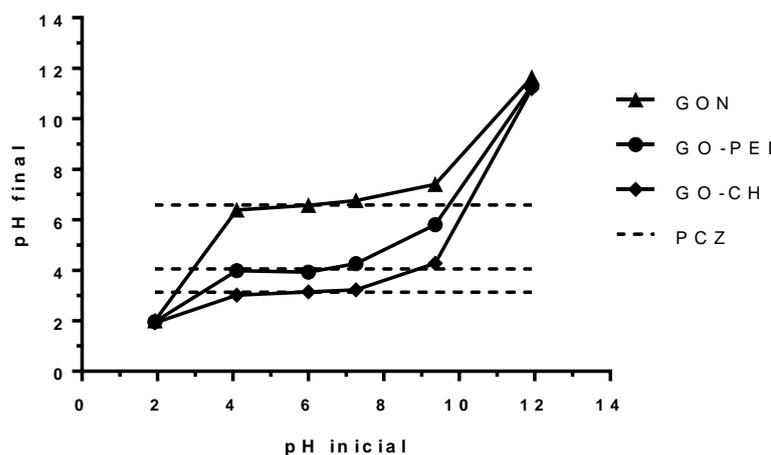


Figura 15 - Determinação do PCZ para os 3 materiais tridimensionais de grafeno.

Pela análise da Figura 15, observa-se um comportamento semelhante para todos sorventes, com um patamar entre aproximadamente 4 e 7,5, embora os valores de PCZ sejam diferentes, nomeadamente 6,5, 4,1 e 3,1, para GON, GO-PEI e GO-Ch, respetivamente. A sorção de catiões, por parte dos sorventes deve ocorrer a partir de um pH superior ao PCZ, sendo que com maior expressão a partir do 7,4 para o GON, 7,4 para o GO-PEI e de 4,3 para o GO-Ch. Com estes resultados espera-se que a sorção de espécies catiónicas seja favorecida com pH superior a 6,5.

3.2 Remoção de elementos potencialmente tóxicos em sistemas multicomponente

A macroestrutura de GON foi já estudada anteriormente para a remoção de Hg mostrando-se ser muito eficiente ^[29]. Com o intuito de avaliar o comportamento deste material em sistemas multicomponente, procedeu-se a um ensaio utilizando um efluente simulado, que consistiu numa mistura contendo As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb, em concentração inicial igual ao respetivo valor máximo permitido em águas residuais, segundo o Decreto-lei 236/98 ^[23].

Na Figura 16 estão representadas as variações das concentrações normalizadas destes PTEs na água, ao longo do tempo de contacto com 10 mg L⁻¹ de GON. As linhas a tracejado correspondem aos controlos, mostrando que as concentrações dos PTEs na solução, na ausência do sorvente, se mantiveram praticamente inalteradas durante as primeiras 24 horas, com exceção do Hg, onde ocorreu uma pequena queda (7%) em C/C_0 , às 6 horas. Isto revela que não existiram perdas significativas destes elementos por processos de sorção às paredes dos frascos, de volatilização no caso do Hg, ou de precipitação. Os pequenos desvios da unidade para C/C_0 podem dever-se a incertezas associadas à quantificação ou à recolha da amostra.

Pela análise da Figura 16, verifica-se que apenas o Hg tem uma variação significativa na sua concentração em solução, em contacto com GON, com uma diminuição dos seus níveis em solução superior a 90%. Para todos os outros PTEs, as remoções foram inferiores a 20%. Estes resultados estão em linha com os reportados em Henriques et al. (2016), demonstrando a grande afinidade existente entre GON e Hg, e sugerem que este material é seletivo para este PTE. No entanto, esta conclusão não pode ser retirada somente com estes resultados, uma vez que a concentração molar inicial dos vários PTEs não era igual. De facto, a concentração inicial de Hg (50 µg L⁻¹ ou 0,25 µmol L⁻¹) era menor do que aquela de Cd e Pb (1,8 e 4,8 µmol L⁻¹, respetivamente) e muito menor do que a dos restantes PTEs (34 e 38 µmol L⁻¹, respetivamente, para Ni e Cr). Hipoteticamente, uma quantidade molar muito semelhante de cada PTE poderia ter sido sorvida pelo GON, no entanto, em termos percentuais a remoção não seria tão visível para os elementos com concentrações superiores ^[10]. Por outro lado, uma vez que se usou uma massa muito pequena de sorvente, numa situação de maior afinidade pelo Hg, todos os locais de ligação existentes na superfície poderiam ser ocupados preferencialmente por este metal, em detrimento dos restantes PTEs.

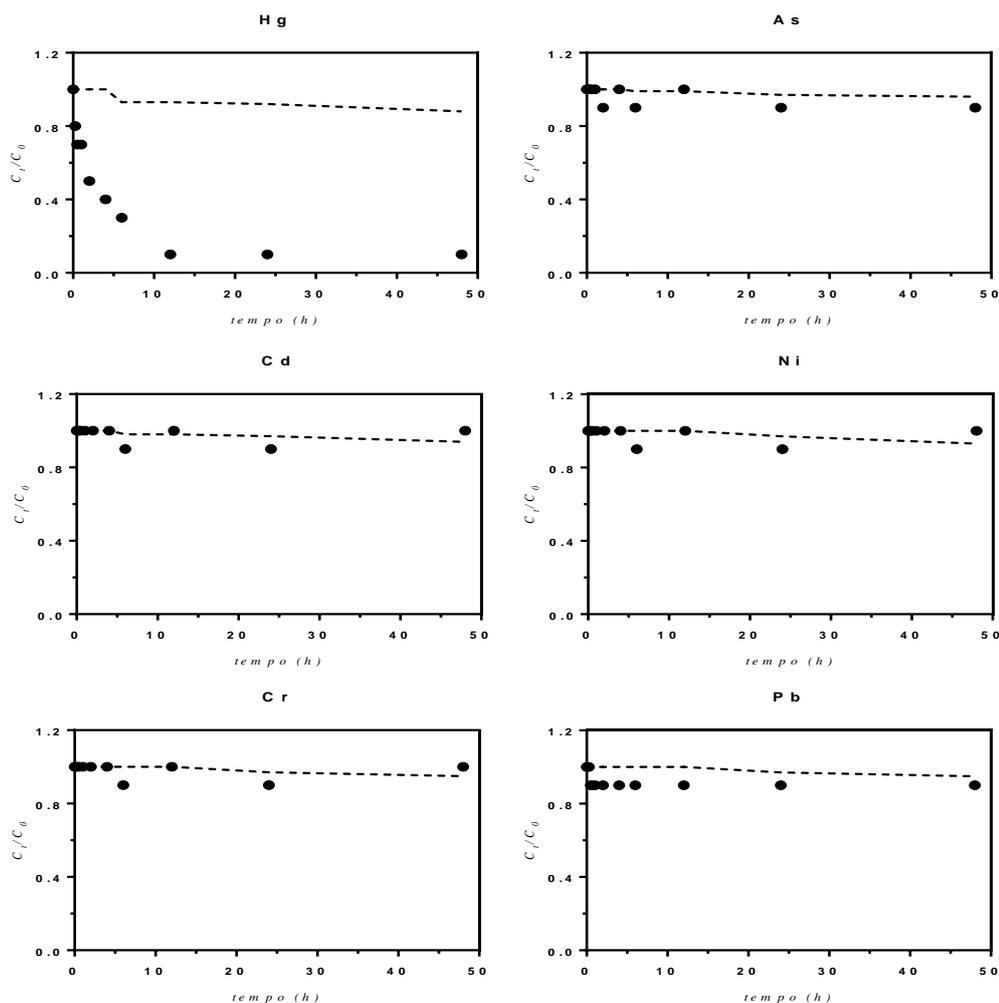


Figura 16 - Concentrações normalizadas, C_t/C_0 , dos PTEs em água ultrapura, ao longo do tempo de contacto com 10 mg L^{-1} de GON. pH inicial da solução=2,5. As linhas a tracejado correspondem ao controlo (solução de PTEs na ausência de sorvente).

A baixa eficiência de remoção observada para a generalidade dos PTEs poderia ser também apontada ao pH da solução, 2,5, que está abaixo do PCZ do sorvente. A esse pH a solução está carregada de iões H_3O^+ e de H^+ que competem com os PTEs pelos locais de ligação livres na superfície carregada positivamente [37]. No entanto, perante esta situação seria de esperar uma maior sorção de As, que a esse pH estaria presente maioritariamente na forma de anião. De acordo com simulação realizada no VisualMINTEQ, cerca de 63% na forma de H_2AsO_4^- e 37% na forma de H_3AsO_4 .

Relativamente aos perfis cinéticos, no caso do Hg, verifica-se uma queda acentuada na sua concentração na primeira hora, seguindo-se de uma etapa em que velocidade de sorção diminuiu até se atingir uma situação de equilíbrio às 12 horas. A grande remoção na fase inicial pode ser devida ao facto da superfície do GON estar livre de PTEs, e existir um gradiente elevado, e consequentemente uma força motriz capaz de ultrapassar a resistência à transferência de massa [29,90].

No caso do Pb, existiu uma redução da sua concentração de cerca de 10% na primeira hora, para depois não se observar qualquer alteração até ao final do ensaio.

Para os restantes PTEs, após uma primeira fase inicial em que a variação de C/C_0 foi nula (1 a 4 horas), observaram-se sucessivas descidas e subidas nas concentrações, podendo estas flutuações representar uma situação de sorção e dessorção.

Perante estes resultados, no conjunto de ensaios seguintes estudou-se um sistema em que todos os PTEs estão em concentração molar igual, e o pH da solução foi ajustado para 6,7. Além disso, avaliou-se o efeito da variação da massa de sorvente e da funcionalização na remoção dos PTEs. Assim, além do GON, testaram-se duas espumas de óxido de grafeno funcionalizadas com polímeros, cuja afinidade para com PTEs já era reportada na literatura: PEI [56,58,60,89] e Ch [54,59,91].

Na Figura 17 estão apresentadas as variações da concentração de cada PTE na solução em contacto com os materiais, assim os valores correspondentes aos controlos. Pode-se verificar que ocorreram perdas consideráveis nos controlos ao longo do tempo para o As, Cr e o Pb, que poderão ser devidas por exemplo a sorção às paredes dos frascos ou a fenómenos de co-precipitação. No entanto, para os restantes PTEs, as concentrações não variaram significativamente durante o ensaio. Comparativamente com o ensaio anterior verifica-se que o valor de pH da solução teve enorme impacto no processo de sorção [56], uma vez que, além de Hg, o GON foi agora capaz de reduzir também as concentrações dos restantes PTEs em solução, particularmente de Cr, Pb e As (mesmo tendo em conta as perdas nos controlos). Além disso, para a mesma quantidade de sorvente, 10 mg L⁻¹, e uma concentração de Hg 10 vezes maior que a anterior, o GON alcançou uma eficiência de remoção semelhante, aproximadamente 90%. Isto significa que o material sorveu uma maior quantidade deste metal, e que a hipótese levantada anteriormente, de que teria existido uma limitação relacionada com saturação do material, pode ser descartada.

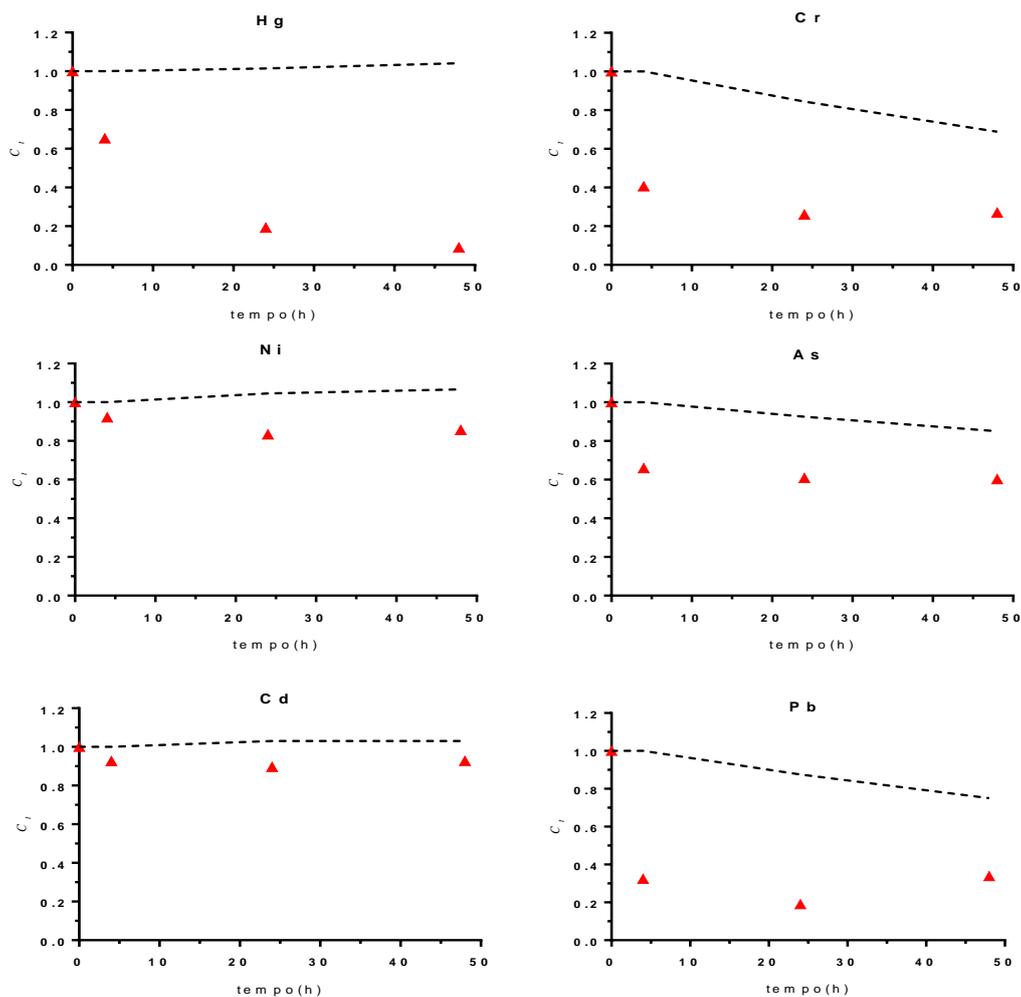


Figura 17 - Concentrações normalizadas, C_t/C_0 , dos PTEs em água ultrapura, ao longo do tempo de contacto com 10 mg L^{-1} de GON. pH inicial da solução=6,7. As linhas a tracejado correspondem ao controlo (solução de PTEs na ausência de sorvente).

Na Figura 18 estão apresentadas as eficiências de remoção para os diferentes PTEs, no fim do ensaio, e para as 3 doses de GON estudadas, 10, 50 e 100 mg L^{-1} .

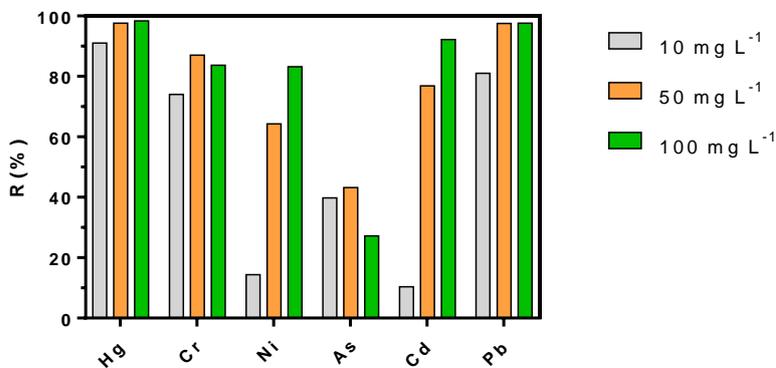


Figura 18 – Percentagens de remoção dos PTEs usando-se 3 doses de GON, em água ultrapura, ao longo do tempo de contacto, pH inicial da solução=6,7.

Pela análise da Figura 18 é possível verificar que, de um modo geral, a percentagem de remoção aumenta quando se passa da dose de 10 para 50 mg L⁻¹, o que seria de esperar, uma vez que uma maior massa corresponde a um maior número de locais de ligação. No entanto, o mesmo não sucede quando há o incremento de 50 para 100 mg L⁻¹, o que revela que a remoção com 50 mg L⁻¹ de GON não esteve condicionada por insuficiência de locais de ligação na superfície do material (saturação), mas talvez por razões relacionadas com o gradiente de concentração, isto é, a remoção não atingiu valores maiores pois as concentrações em solução seriam já baixas (menor gradiente), e a resistência à transferência de massa (solução-sorvente) seria maior. O mesmo comportamento foi reportado por Henriques et al. (2016), que verificaram que a remoção de Hg por GON não aumentava linearmente com o aumento da massa do sorvente ^[29]. O Hg, com remoções entre 91 e 98%, o Pb, com remoções entre 81 e 98%, e o Cr, com remoções entre 74 e 87% foram os PTEs menos afetados pelo aumento da quantidade de GON de 10 para 100 mg L⁻¹. O Ni e o Cd, foram os aqueles que registaram maior incremento na sua remoção, especialmente quando se aumentou 5 vezes a dose inicial de GON de 10 mg L⁻¹: aumento de 14 para 64%, e de 10 para 77%, respetivamente, para Ni e Cd. No geral, o efeito da massa na eficiência de remoção do GNO, estendeu-se aos outros 2 sorventes, embora os resultados não são aqui discutidos.

Na Figura 19 apresentam-se as percentagens de remoção alcançadas para os vários sorventes baseados em óxido de grafeno, GON, GO-PEI e GO-Ch, 100 mg L⁻¹, em água ultrapura fortificada com os PTEs. De um modo geral, observaram-se dois comportamentos: a) para o Hg e Cr as eficiências de remoção não variaram significativamente com as diferentes funcionalizações da matriz de GO (91 % < remoção de Hg < 97%, e 79% < remoção de Cr < 87%); b) para os restantes elementos, a inclusão de quitosano e de polietilenoamina, em detrimento de grupo amina, teve um efeito negativo na remoção, especialmente para Ni, As e Cd. Para este último existiu a maior diminuição na eficiência, 10 vezes. O GON mostrou assim ser o mais eficiente em água ultrapura.

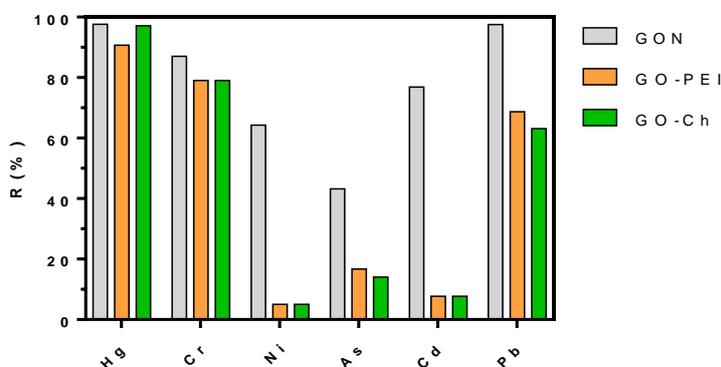


Figura 19 - Percentagem médias de remoção em água ultrapura, a pH=6,7, usando 100mg/L dos 3 sorventes em estudo.

De modo a averiguar se numa água real o comportamento dos sorventes seria idêntico, realizaram-se ensaios com os 3 materiais de GO funcionalizados em água da rede, fortificada com os PTEs estudados. Procedeu-se à caracterização da água de rede utilizada, que inclui uma análise multielementar e medição de pH. Os resultados encontram-se resumidos na tabela 14.

Tabela 12 – Concentração de alguns elementos maioritários e minoritários na água de rede.

Maioritários		Minoritários			
Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Si	6606	Sr	9,7	Mn	0,44
Na	4664	Li	8,6	Cr	0,27
Ca	3308	Al	6,2	Fe	<10
Mg	482	As	5,5	Cu	< 2
K	397	B	4,1	Ni	< 0,5
P	52	Ba	3,4	Cd	< 0,1
pH	6,74	Zn	1,2	Hg	< 0,003

Relativamente à composição multielementar pode-se observar que os catiões maioritários são Si, Na, Ca, com concentrações na ordem do mg por litro.

O pH foi igual a 6,7, valor que está de acordo com o reportado para a água de rede do Grupo de Águas de Portugal ^[92].

Na Figura 20 está representada a percentagem de remoção alcançada pelo GON para os vários PTEs em água da rede, e para as várias doses de GON, ao fim de 48 horas de exposição ao sorvente.

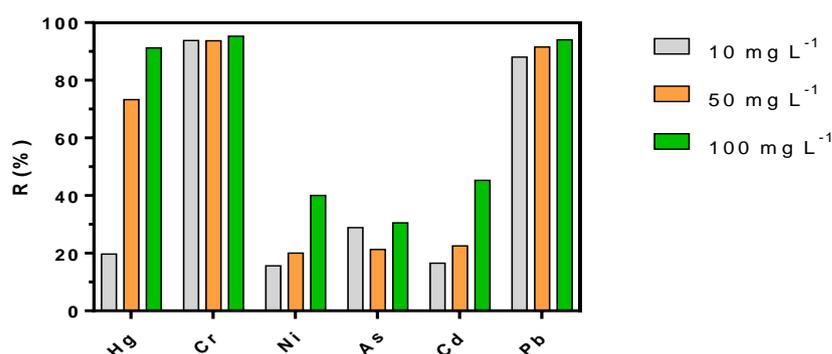


Figura 20 – Percentagens de remoção dos vários PTEs para as 3 doses de GON, em solução de água da rede, com um pH inicial de 6,7.

De um modo geral a percentagem de remoção aumentou com o aumento da massa de sorvente, como tinha sido verificado na água ultrapura. No entanto, o desempenho na água da rede foi pior do que aquele registado na solução de água ultrapura. Por exemplo, a percentagem de remoção de Hg,

para 10 mg L⁻¹ de GON em água ultrapura foi de 91%, e agora, ficou-se nos 29%, para a mesma massa de sorvente em água da rede. Esta diminuição pode ser reflexo da maior competição entre iões, uma vez que a água da rede contém uma multiplicidade de elementos, e da complexidade das suas interações, algo que anteriormente era inexistente.

Estes resultados evidenciam a necessidade de realizar ensaios em águas reais, quando se pretende avaliar a fiabilidade de um método de remediação de água proposto, algo que na literatura é muito escasso. Neste contexto, estes resultados possuem alguma novidade e preenchem algumas lacunas existentes na literatura.

O desempenho das outras funcionalizações propostas, na água da rede, e comparação com um carvão ativado (algo que também é muito importante na avaliação da transposição de um método proposto para a indústria, uma vez que este é o método mais utilizado), encontra-se representado na Figura 21, para a dose 50 mg L⁻¹.

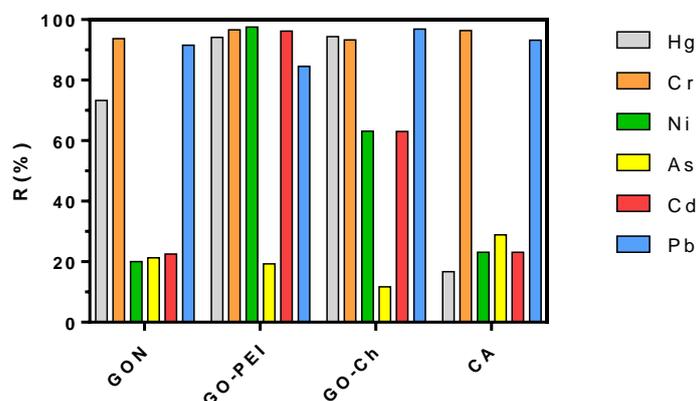


Figura 21 - Percentagens médias de remoção dos PTEs em estudo obtidas com os vários sorventes com a dose de 50 mg L⁻¹, em água da rede, com um pH inicial de 6,7.

Curiosamente, ao contrário do observado para a água ultrapura, para todos os PTEs o melhor sorvente em água de rede mostrou ser o GO-PEI. Em termos de PTEs, verifica-se também que o Ni, Cd, Hg foram os mais removidos, com remoções de 97%, 96% e 94% respetivamente. Uma hipótese levantada para explicar estes resultados pode estar relacionada com o grande número de grupos primários e secundários de amina no PEI ^[60,93], com grande capacidade de ligar metais. Além disso, e principalmente, na água da rede a especiação dos PTEs muda, as esferas de coordenação dos PTEs mudam, e a maior reticulação observada no GO-PEI em comparação com GON, poderá ser determinante na sua sorção.

A elevada eficiência dos materiais tridimensionais propostos fica latente quando analisamos os resultados do carvão ativado, cujas percentagens de remoção obtidas são significativamente mais baixas: de 23,1% para o Ni, 23,1% para o Cd e de 16,7% para o Hg.

Na Figura 22 estão representados os resultados obtidos no estudo da influência da massa para GO-PEI. Sendo que os 3 primeiros gráficos apresentam a variação de concentrações ao longo do tempo dos 3 PTEs em que se obteve resultados mais fiáveis, junto com os controlos, centrifugado e não centrifugado, para a dose de 50 mg L⁻¹ de GO-PEI, no ultimo gráfico está representado as percentagens de remoção dos PTEs, Hg, Cr e Ni usando 3 doses de GO-PEI, 10, 50 e 100 mg L⁻¹.

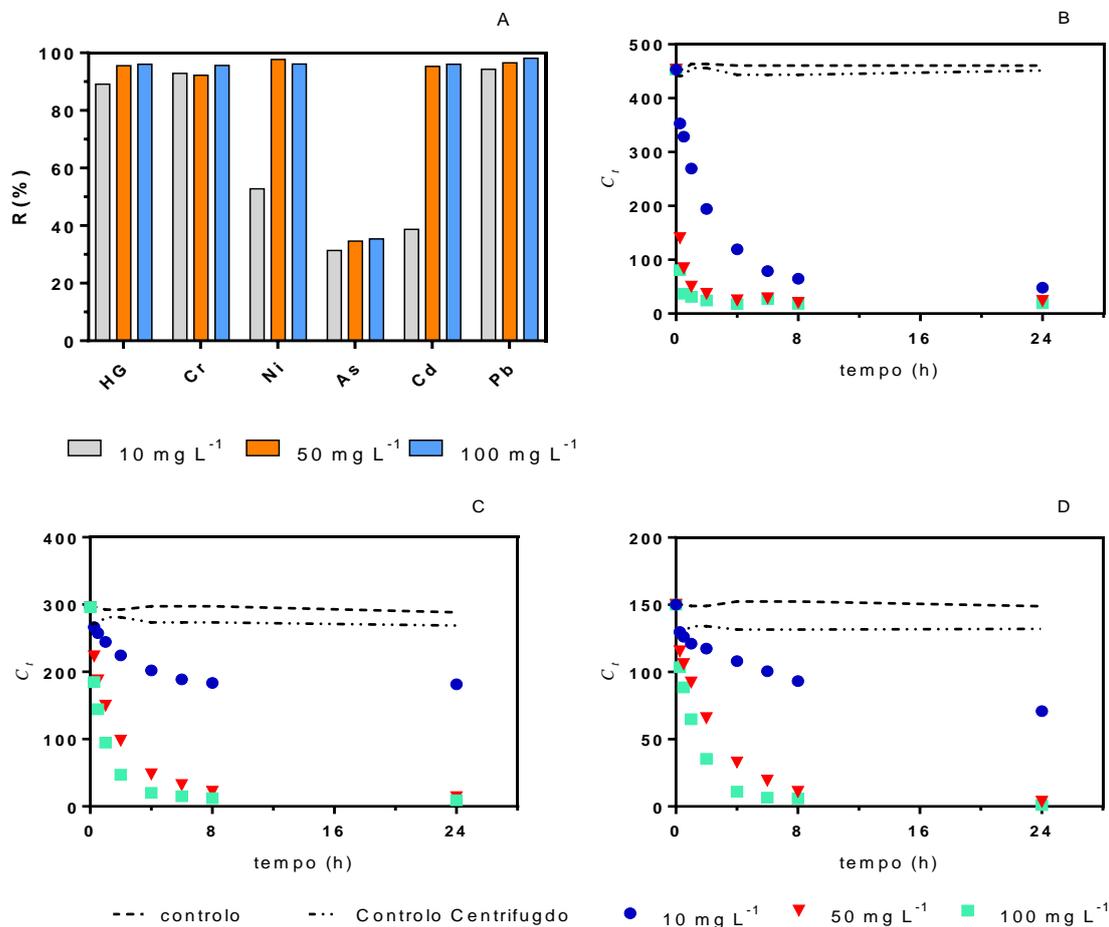


Figura 22 – A- Percentagem de remoção dos vários PTEs para as 3 doses de GO-PEI. Usando água da rede e com um pH inicial=6,7; B – Variação da concentração de Hg ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI em água de rede; C - Variação da concentração de Cd ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI; D - Variação da concentração de Ni ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI;

Pela análise da Figura 22A pode se verificar que a remoção dos PTEs de um modo geral não aumentam proporcionalmente ao aumento da massa, com a exceção do Ni em que a percentagem de remoção aumenta de 52% para 98% quando se passa de 10 para 50 mg L⁻¹, respetivamente, de sorvente. Podemos ver pela Figura 22 B que com o aumento da dose se atinge mais rapidamente o equilíbrio para o Hg, resultados que vão de encontro aos obtidos na literatura [29,37,56]. O equilíbrio para a sorção do Hg é atingido às 24h, 4h e 2h para as doses de 10, 50 e 100 mg L⁻¹, respetivamente. Já para o Cr e Ni essa diferença não é observável, podendo-se ver, de um modo geral, que eles atingem o equilíbrio às 8h para todas as doses. De um ponto de vista industrial é uma vantagem que

se consiga atingir rapidamente o equilíbrio obtendo-se percentagens de remoção tão significativas ao fim de 2 horas, diminuindo assim o tempo do processo. Por outro lado, de um ponto de vista de recuperação dos PTEs, como por exemplo o Ni, é de todo o interesse maximizar a remoção destes, podendo-se assim justificar tempo de experiência até 8 horas. A opção entre as 2 hipóteses vai depender do balanço entre eficiência da remoção, custo de operação e reaproveitamento dos PTEs recuperados.

Recordando a Tabela 1, o As, Pb e o Hg ocupavam o top 3 da lista de substâncias perigosas prioritárias. Tendo em conta a importância histórica do Hg como contaminante em Aveiro, selecionou-se este PTE para prosseguir num estudo mais exaustivo da sua remoção pelo GO-PEI, que foi aquele que melhor desempenho teve em água real.

3.3 Caracterização da remoção do Hg por GO-PEI

Na Figura 23 são apresentadas as concentrações normalizadas de Hg na água da rede contaminada (solução mono-contaminante) ao longo do tempo em que decorreu o contato com cada um dos sorventes, GON, GO-PEI e GO-Ch.

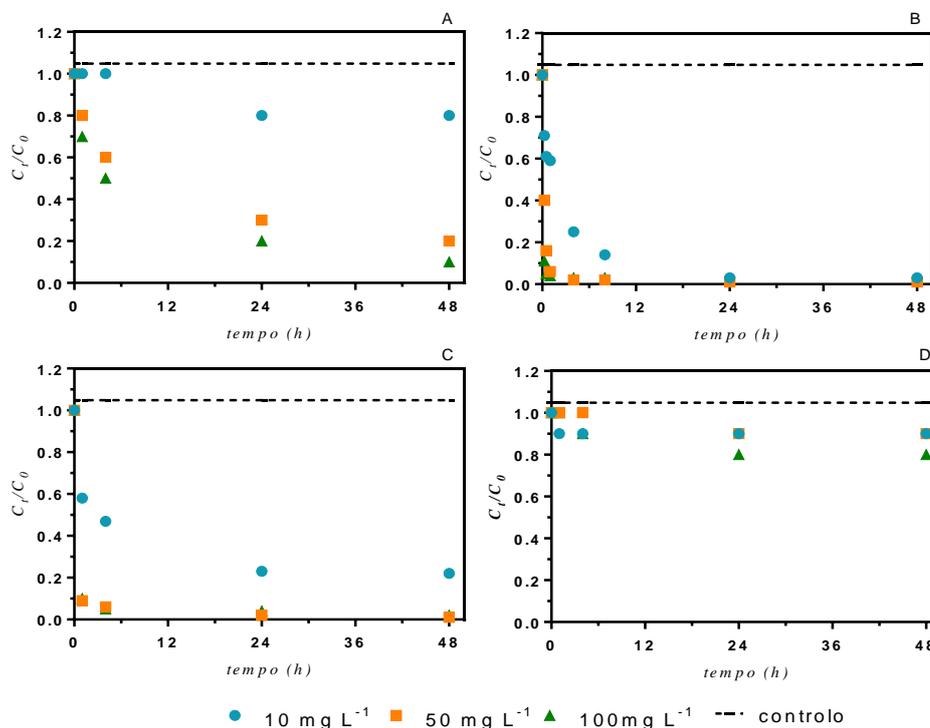


Figura 23 - Concentrações normalizadas de Hg em solução monoelementar para diferentes massas de diferentes PTEs, em água da rede com um pH inicial de 6,5: A - GON; B - GO-PEI; C - GO-Ch. e D - CA.

Pode-se verificar que o equilíbrio é atingido mais rapidamente com o GO-PEI e com o GO-Ch. O mesmo se verifica com o aumento da dose, para os 3 materiais, embora a diferença entre 50 e 100 mg L⁻¹ não seja elevada. Verifica-se que o GO-PEI continua a ser o sorvente mais eficiente na remoção do Hg, com $q_e=4324,3 \text{ mg g}^{-1}$, e que com as mesmas massas de CA a remoção de Hg é quase nula, com $q_e=720,8 \text{ mg g}^{-1}$ (% remoção $\leq 20\%$), resultado já esperado, tendo em conta os dados dos ensaios anteriores. No estudo de Yang e Chang (2010) em que usaram GO eles verificam que a remoção do Cu²⁺ é cerca de 10 vezes superior em relação ao carvão ativado [47].

As eficiências de remoção de Hg alcançadas pelo GO-PEI no equilíbrio, em solução mono- e multielementar encontram-se na Figura 24. Estão apresentados também os resultados para os outros PTEs no caso da solução multielementar.

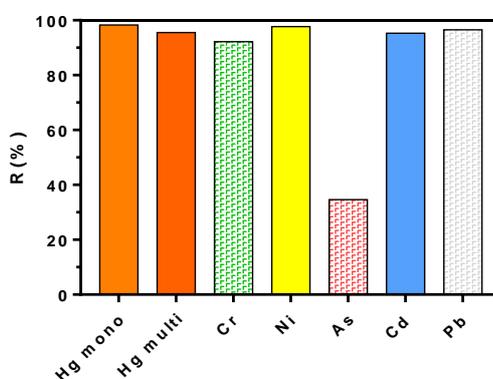


Figura 24 – Percentagens de remoção do Hg em solução monoelementar e em multielementar (água de rede). pH inicial=6,5 (solução monoelementar); pH inicial=6,7 (solução multielementar). Estão indicados também os resultados para Cr, Ni, As, Cd e Pb na solução multielementar. Massa de GO-PEI= 50 mg L⁻¹.

Pode-se verificar um pequeno decréscimo na remoção do Hg em solução multielementar, comparativamente ao registado em solução monoelementar. Esta diminuição pode ser devida à presença dos iões Cr, Ni, As, Cd e Pb, que competem pelos locais de ligação com o Hg [56]. No entanto, esta diminuição é muito pequena, o que nos leva a concluir que a presença de outros contaminantes em solução não afeta a eficiência de remoção do Hg.

3.3.1 Modelação cinética

Uma vez que o GO-PEI foi o sorvente que se destacou nos ensaios de sorção com água da rede, procedeu-se à caracterização da cinética de remoção do Hg em solução monoelementar e em solução multielementar, uma vez que este PTE foi aquele que maior percentagem de remoção apresentou, considerando todos os ensaios.

Modelos reacionais

Na Figura 25 são apresentados os valores experimentais da sorção de Hg no GO-PEI ao longo do tempo, para o ensaio com solução monoelementar, assim como os ajustes conseguidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de Elovich, A qualidade do ajuste e os valores dos parâmetros cinéticos resultantes da modelação encontram-se na Tabela 12.

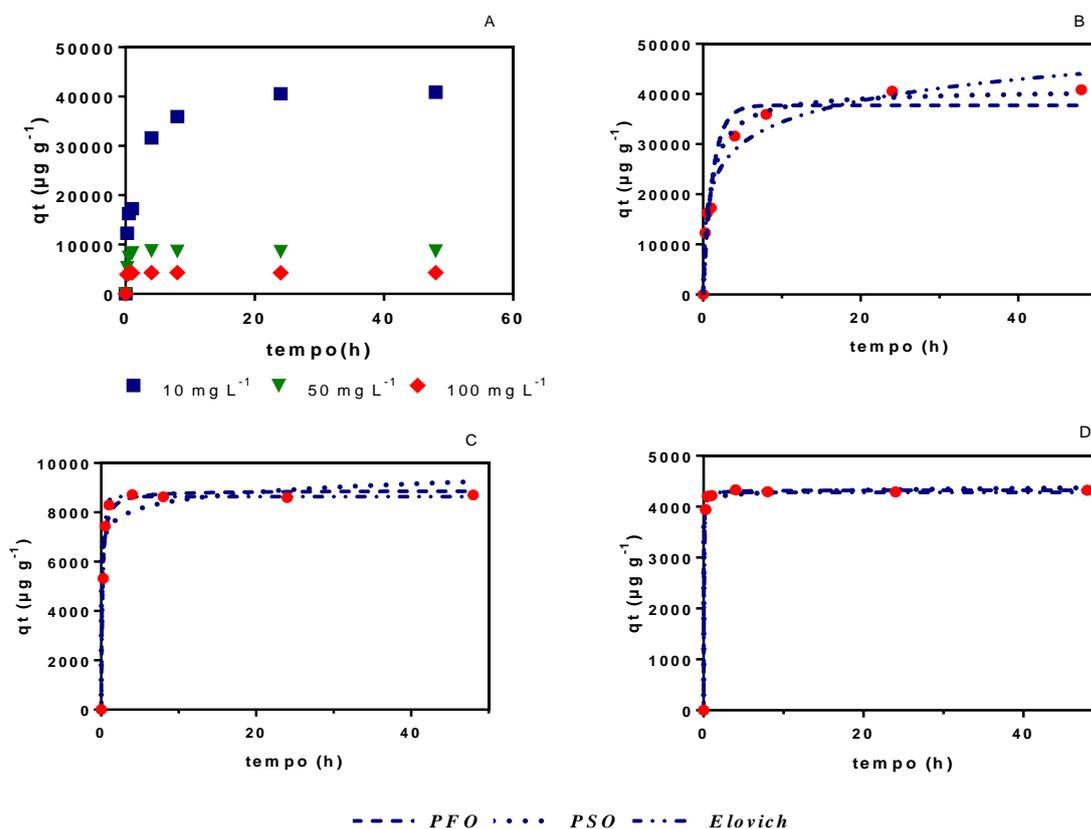


Figura 25 – A – Quantidade de Hg sorvida no GO-PEI ao longo do tempo para as 3 doses de sorvente estudadas, em solução monoelementar; B - Ajustes cinéticos conseguidos pelos 3 modelos estudados e para as 3 doses de sorvente; B1- 10 mg L⁻¹; B2 – 50 mg L⁻¹; B3 – 100 mg L⁻¹.

Pode-se verificar que para a dose mais baixa, 10 mg L⁻¹, o modelo que mais se enquadra é o PSO, pois foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, o que se pode confirmar pelos valores de R² mais elevados (0,9789) e valores de S y.x mais baixos (2374). Pelo contrário o modelo cinético com pior desempenho nos ajustes foi o modelo PFO (com valores de R²=0,9425 e de S y.x=3924). Este modelo não conseguiu prever corretamente o valor de q_e, com um erro de: 83,1%, contrariamente o modelo de PSO que conseguiu estimar o valor de q_e com um erro inferior a 0,6%. No trabalho de Chen e Xing (2014) verificou-se que a remoção de Cr(VI) com GO-PEI também obedecia à pseudo-segunda ordem ^[56].

Para a dose intermédia, 50 mg L⁻¹, o modelo que melhor se adapta aos dados experimentais é o PFO, com R²=0,9993 e valores de S y.x mais baixos (84,6), conseguindo prever corretamente o valor

de q_e com um erro de 0,7%. O modelo de Elovich é o modelo que menos se enquadra, com valores de $R^2=0,9378$, e valores de $Sy.x$ mais altos (820,4), este modelo sobrestimou o valor de q_e ($q_{e,teórico}=9250,7$ e $q_{e,exp}= 8633$).

No caso da maior dose, 100 mg L^{-1} , o modelo que mais se enquadra aos dados experimentais é o PFO, que se pode verificar pelos valores de R^2 mais elevados (0,9993) e valores de $Sy.x$ mais baixos (43,2), e o que menos se enquadra é o modelo de Elovich com valores de $R^2=0,9972$ e com os valores mais altos de $Sy.x=85,5$ sendo que este modelo não conseguiu prever o valor de q_e , obtendo-se valores superiores ao valor experimental, com $q_{e,teórico}=4370,6$ e $q_{e,exp}=4321,9$. Já o modelo PSO conseguiu prever corretamente o valor de q_e com um erro de 0,7%.

Na Figura 26 são apresentados os ajustes dos modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, aos dados experimentais da sorção do Hg em solução multielementar usando-se o GO-PEI como sorvente.

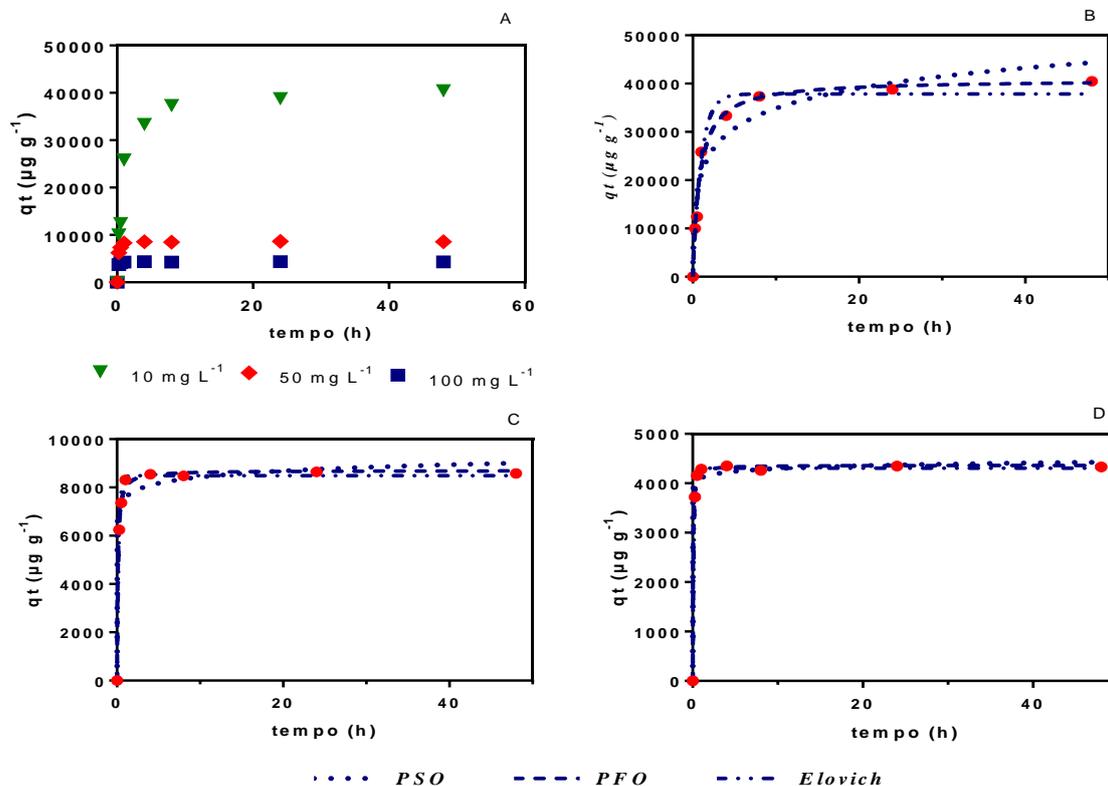


Figura 26 - A – Quantidade de Hg adsorvida ao longo do tempo para as 3 doses de GO-PEI em solução multielementar, usando-se água de rede; B - Modelos cinéticos para os dados experimentais obtidos para as várias doses de sorvente, GO-PEI; B1- 10 mg L^{-1} ; B2 – 50 mg L^{-1} ; B3 – 100 mg L^{-1} .

Verificou-se que para a dose mais baixa e a intermédia, 10 e 50 mg L^{-1} , respetivamente, o modelo que mais se adequa é o PSO, pois foi o modelo com valores de R^2 mais elevados e $Sy.x$ mais baixo. Já para 100 mg L^{-1} , o modelo que melhor se enquadra é o PFO. Os valores dos parâmetros cinéticos se encontram na Tabela 12.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos do ajuste para a modelação cinética para o Hg em solução mono e multielementar para o GO-PEI.

Massa	Solução	Modelo	$q_e \pm SD$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$k_1 \pm SD$ (h^{-1})	$\beta \pm SD$ ($\text{g } \mu\text{g}^{-1}$)	$\alpha \pm SD$ ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2	Modelo preferido
10 mg/L	mono	PFO	37843	0,734	-	-	0,943	
		PSO	41089	0,016	-	-	0,979	x
		Elovich	-	-	1,58E-04	1,38E+05	0,976	
	multi	PFO	38216	0,657	-	-	0,986	
		PSO	41513	0,014	-	-	0,995	x
		Elovich	-	-	1,49E-04	1,05E+05	0,954	
50 mg/L	mono	PFO	8633	3,763	-	-	0,999	x
		PSO	8884	8,28E-04	-	-	0,988	
		Elovich	-	-	2,02E-03	1,38E+09	0,938	
	multi	PFO	8421	4,799	-	-	0,994	
		PSO	8657	1,18E-03	-	-	0,999	x
		Elovich	-	-	2,51E-03	5,62E+10	0,977	
100 mg/L	mono	PFO	4262	10,29	-	-	0,999	x
		PSO	4300	1,01E-02	-	-	0,999	
		Elovich	-	-	1,83E-02	6,46E+34	0,998	
	multi	PFO	4291	7,921	-	-	0,999	x
		PSO	4353	6,08E-03	-	-	0,998	
		Elovich	-	-	1,15E-02	2,65E+22	0,992	

Analisando as constantes cinéticas, verifica-se que os valores de k_1 aumentam com o aumento da concentração de GO-PEI tanto para o modelo de pseudo primeira ordem(PFO) como o pseudo segunda ordem (PSO), o que pode ser atribuído ao aumento do gradiente de concentração ^[94]. Já os valores de q_e diminuem com o aumento da massa, o que seria de esperar. Além disso pode-se ver que o q_e varia muito pouco entre a remoção multicomponente e monocomponente.

De acordo com a literatura, nos processos em que a pseudo-segunda ordem (PSO) representa melhor a cinética de sorção, o mecanismo que a controla é de natureza química (sorção química), podendo ocorrer mais do que um mecanismo de ligação (por exemplo troca iónica, complexação, sorção em multicamada, etc). Já nos processos em que a pseudo-primeira ordem (PFO) representa melhor os pontos experimentais, diz-se que a superfície do sorvente é homogénea, e em teoria ocorrerá apenas um mecanismo de ligação. Assim, percebe-se que nos casos em que existiu menor massa de material, ou em que existiam mais iões a competir pelos locais de ligação, a PSO se tivesse ajustado melhor aos dados experimentais. Para o GO-PEI, 100 mg L⁻¹, não existe uma limitação de área superficial e locais de ligação, e então a adsorção aproxima-se de um processo homogéneo.

Modelos difusionais

De modo a estudar mais corretamente os possíveis mecanismos de difusão que podem intervir no processo de sorção do Hg aplicaram-se os modelos de difusão de Boyd e de difusão de Weber-Morris, que avaliam os processos de difusão no filme de líquido estagnado que rodeia o material e de difusão intraparticular, conhecida como difusão nos poros, respetivamente.

Nos processos de sorção sólido-líquido, a transferência do sorvato pode ser controlada quer por difusão no filme, difusão intrapartícula ou ambas ^[95]. Segundo Hameed e El-Khaiary alguns estudos têm mostrado que em sistemas sob agitação, a difusão intrapartícula controla a velocidade do processo de sorção, com concentração de sorvato elevada e em que o sorvente apresenta um tamanho de partícula grande. Já a difusão no filme predomina em sistemas com baixa agitação, tamanhos de partícula pequenos e concentrações de sorvato baixas.

Independentemente do modelo aplicado, o foco do estudo está na ordenada de origem da reta de $q = f(t^{0,5})$ ou de $Bt = f(t)$, para o modelo de Weber ou de Boyd, respetivamente. No modelo de Boyd, se a origem é igual a zero o processo não é dominado por difusão no filme e poderá ser por difusão intrapartícula.

Os resultados experimentais, tanto em solução monoelementar, para a dose 10 mg L⁻¹ de GO-PEI, foram analisados pelos modelos de Boyd e de Weber (Figura 27), os resultados obtidos para as restantes doses tanto para monoelementar como multielementar estão apresentadas no Anexo II.

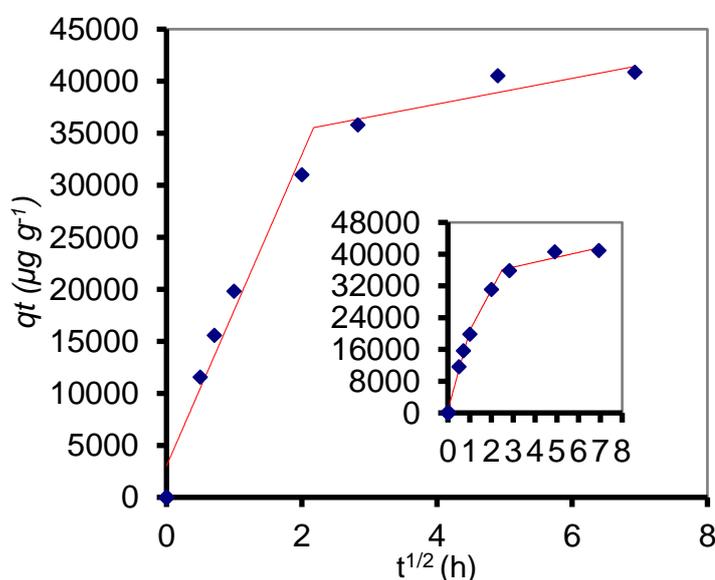


Figura 27 – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intrapartícula de Hg(II) em GO-PEI (10 mg L⁻¹) em solução monoelementar, em água de rede e com um pH=6,7.

A partir da modelação para o processo de sorção de Hg em solução monoelementar usando-se 10 mg L⁻¹, obteve-se um $R^2=0,9955$ para o primeiro segmento linear, com um intervalo de confiança

(95%) de que a interceção inclui o zero, o que sugere fortemente de que a difusão no filme não é o passo determinante neste processo de sorção [96].

Pela análise da Figura 27, pode-se verificar que existem múltiplos segmentos lineares que se ajustam aos dados experimentais, o que indica que existe mais do que um tipo de difusão neste processo. Foi obtido o valor mais baixo de AIC apenas com dois segmentos lineares, o que sugere difusão controlada por 2 tamanhos de poro. Esta suposição necessitaria dos dados da análise BET para confirmação. De acordo com a literatura, o primeiro segmento da reta não passa pela origem o que indica que difusão não é o único mecanismo existente neste processo.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos obtidos ajustados aos dados experimentais da sorção de Hg por GO-PEI em solução mono e multielementar, pelos modelos de Boyd e Weber.

Tipo de solução	Concentração de GO-PEI (mg L ⁻¹)	Modelo de Boyd		Modelo de Weber			
		Interceção	R ²	Estágios	Breakpoint (h)	Ki (µg g ⁻¹ h ^{-0,5})	R ²
Mono	10	0,0215 [-0,1246;0,4797]	0,995	1	4	3015,61	0,959
				2		1238,21	0,806
	50	0,0447 [-3,3024;3,3918]	0,963	1	1	528,47	0,957
				2		-62,11	0,003
	100	0,8552 [-3,4314;5,1419]	0,960	1	0,5	1244,48	0,947
				2		-10,277	0,377
Multi	10	-0,0582 [-0,1537;0,0374]	0,997	1	4	475,78	0,998
				2		772,30	0,998
	50	0,3663 [-1,1699;1,9026]	0,985	1	0,5	1020,58	0,981
				2		14,89	0,412
	100	0,042	0,997	1	0,5	1176,29	0,964
				2		4333,15	0,265

Para todos os ensaios, pode-se verificar que no modelo de difusão interparticular de Weber o melhor ajuste é conseguido com apenas 2 segmentos (valores de AIC mais baixos e valores de R² superiores). Em nenhum dos casos se verifica a passagem da ordenada na origem, o que indica que na sorção a difusão intraparticular não é o processo determinante, sendo que numa experiência com GO se obtiveram resultados semelhantes [29]. Para a dose de 10 mg L⁻¹ tanto para mono e multielementar verifica-se que no segundo segmento da reta o declive ainda é muito acentuado, indicando que o processo ainda não atingiu o equilíbrio, o que reforça os resultados obtidos nas experiências anteriores. A situação inversa ocorre nos restantes casos, verificando-se então que após o *breakpoint* o declive é quase nulo, indicando assim que o processo já atingiu o equilíbrio.

Note-se que o sistema em vaso fechado foi continuamente agitado, reduzindo-se assim a espessura do filme do líquido que rodeia a partícula, reduzindo assim o impacto deste no processo.

3.3.2 Isotérmicas

Os modelos isotérmicos permitem avaliar a capacidade de sorção máxima do sorvente em estudo, GO-PEI. Neste trabalho foram avaliados 3 modelos, na sua forma não lineares: Langmuir, Freundlich e SIPS.

Na Figura 28 são apresentados os dados experimentais de equilíbrio, e os ajustes conseguidos com os modelos estudados, para a sorção de Hg, em solução monoelementar, para concentrações iniciais de 0, 25, 50, 100, 300, 500, 750 e 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg, na Tabela 14 com os parâmetros e os valores obtidos para cada modelo isotermico.

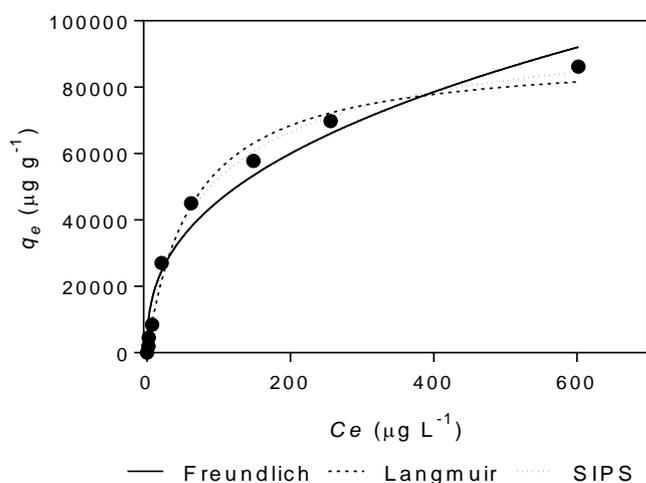


Figura 28 – Dados de equilíbrio e isotérmicas de sorção para o Hg em solução monoelementar usando-se GO-PEI, em água ultrapura, com um pH de 6,5.

Tabela 15 – Constantes isotérmicas obtidas pelos dados de equilíbrio da sorção do Hg usando-se GO-PEI, para os modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS.

Langmuir Isotherm				Freundlich Isotherm				SIPS Isotherm				
Best fit values		Goodness of fit		Best fit values		Goodness of fit		Best fit values			Goodness of fit	
$q_m \pm \text{SD}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$b_L \pm \text{SD}$ ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	R^2	$Sy.x$	$K_F \pm \text{SD}$ ($\mu\text{g}^{1-n} \text{L}^n/\text{g}$)	$1/n_F \pm \text{SD}$	R^2	$Sy.x$	$q_m \pm \text{SD}$	$1/n \pm \text{SD}$	$b_s \pm \text{SD}$	R^2	$Sy.x$
89902 ± 4415	$0,01568 \pm 0,002732$	0,9883	3755	7547 ± 1811	$0,39 \pm 0,042$	0,9679	6224	107016 ± 12248	$0,7665 \pm 0,09741$	$0,009344 \pm 0,003433$	0,9935	3030

Podemos verificar pelo gráfico que os modelos que melhor se enquadram são os Langmuir e o SIPS, o que é corroborado pelos valores indicativos da qualidade de ajuste, $R^2=0,9944$ ($Sy.x=2818$) e com $R^2=0,9898$ ($Sy.x=3510$), respetivamente para Langmuir e SIPS. Sendo de acordo com o modelo de SIPS, o valor $1/n$ é próximo de 1, caso em que a isotérmica é reduzida ao modelo de Langmuir indicando que estamos perante um sistema de monocamada ou homogéneo. A capacidade máxima de sorção de Hg, prevista pela isotérmica de Langmuir, é de $107016 \mu\text{g g}^{-1}$, o que evidencia o grande potencial deste material como base de uma nova tecnologia de tratamento de água.

4. Conclusão

Neste trabalho propôs-se uma solução alternativa, e mais eficiente, para o tratamento de águas contaminadas com elementos potencialmente tóxicos, como As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb, que ocupam as primeiras posições da lista de substâncias perigosas prioritárias.

Foram sintetizados com sucesso três materiais tridimensionais baseados em óxido de grafeno (espumas), seguindo abordagens de funcionalização diferentes, que foram confirmadas por análise FTIR e SEM.

Tentando preencher algumas lacunas existentes na literatura, avaliou-se a capacidade de sorção dos materiais desenvolvidos em misturas dos elementos referidos anteriormente (sistemas multielementares) e em matriz real de água (água de rede). De facto, os estudos disponíveis na literatura, apesar de abrangerem os principais parâmetros que afetam o processo de sorção (tais como tamanho de partícula do sorvente, temperatura, pH, quantidade de sorvente, concentração inicial de contaminante) raramente incluem águas reais e sistemas com mais que 2 contaminantes simultaneamente. Além disso, frequentemente as concentrações dos PTEs são demasiado altas, muito acima do permitido por lei em efluentes industriais ou em sistemas aquáticos contaminados.

Os resultados aqui obtidos evidenciaram a elevada eficiência dos sorventes desenvolvidos, embora o desempenho de cada material dependesse fortemente da matriz estudada. Em água ultrapura, o GON mostrou ser o melhor sorvente, com uma remoção máxima de 98%, 92% e 83% para o Hg, Cd e Ni, respetivamente, o que corresponde a uma concentração residual na solução de $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Hg, $17,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e de $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Ni. Em água de rede, o sorvente que mais se destacou foi o GO-PEI, com eficiência máximos para o Cd, Ni e Hg de 99%, 98% e 96%, respetivamente, alcançando-se concentrações finais na solução de $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd e Ni, e de $18,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Hg. Em comparação, para a mesma massa de carvão ativado, o sorvente mais usado no mercado, a remoção de Cd, Ni e Hg foi de apenas 26%, 23% e 25%, respetivamente.

Comparando com a legislação, com o GO-PEI conseguiu-se atingir os critérios para água de consumo humano para o Cd e Ni, e a norma de qualidade ambiental (máximo admissível) em águas superficiais. Os valores obtidos para a sorção de Hg em solução mono e multielementar, foram de $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $18,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respetivamente, estando dentro dos valores máximos recomendado para rega ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) de acordo com o Decreto-Lei nº236/98 e a Diretiva 2013/39/EU, já o valor obtido na sorção monoelementar do Hg ficou bastante próximo do valor máximo admissível para consumo humano, $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Concluiu-se que a quantidade de sorvente usada tem influência nos níveis de PTE removidos, com as maiores percentagens de remoção a serem obtidas para $100 \text{ mg GO-PEI L}^{-1}$, nomeadamente, 99% para Cd, 97% para Ni e 94% para Hg. No entanto, comparativamente com a dose 50 mg L^{-1} , os

benefícios em termos de remoção dos PTEs não foram muito grandes, o que aliado a critérios como a minimização de resíduo gerado e do custo económico, levou a escolher a dose intermédia, na gama de concentrações estudadas.

A nível cinético, as diferenças são mais evidentes do que as observadas para as percentagens de remoção, em média 2 horas para a dose mais alta, 100 mg GO-PEI L⁻¹, e 4 horas para a dose intermédia, 50 mg GO-PEI L⁻¹.

Para 50 mg L⁻¹ de GO-PEI e sistema multicomponente, o modelo de PSO foi o que conseguiu os melhores ajustes, indicando que o processo limitante deverá ser sorção química. Quando analisamos a sorção do Hg em monocomponente, o modelo que melhor se ajusta é o PFO, indicando uma sorção homogénea.

O modelo de SIPS, assim como o modelo Langmuir descreveram bem os dados do equilíbrio, com valor de 1/n próximo de 1, o que indica mecanismo de sorção em monocamada ou homogéneo.

A capacidade máxima de sorção de Hg, prevista pela isotérmica de SIPS, é de 107016 µg g⁻¹, o que evidencia o grande potencial deste material como base de uma nova tecnologia de tratamento de água.

4.1 Trabalho futuro

Para trabalho futuro seria interessante estudar a influência da variação do pH, e da influência da variação da temperatura na sorção dos PTEs pelas espumas de óxido de grafeno, de modo a alargar o campo de aplicação dos sorventes desenvolvidos.

Apesar do passo dado, com a realização de ensaios em água real, antes da introdução deste método no mercado devem ser efetuados ensaios com efluentes reais. Do ponto de vista de aplicação industrial, seria importante avaliar a possibilidade de regeneração do material. Os PTEs recuperados poderiam ser á posteriori separados e vendidos como o caso do Ni e do Cr, que fazem parte das de uma lista de matérias primas de elevada importância económica, publicada pela União Europeia ^[97].

5. *Bibliografia*

- [1] Central Intelligence Agency, CIA – The world factbook, (n.d.). <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/xx.html#Geo>.
- [2] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [3] S. Chowdhury, M.A.J. Mazumder, O. Al-attas, T. Husain, Heavy metals in drinking water : Occurrences , implications , and future needs in developing countries, *Sci. Total Environ.* 569–570 (2016) 476–488. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.166.
- [4] A. Gopalakrishnan, R. Krishnan, S. Thangavel, G. Venugopal, S.J. Kim, Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 14–19. doi:10.1016/j.jiec.2015.06.005.
- [5] Y. Lei, F. Chen, Y. Luo, L. Zhang, Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions, *Chem. Phys. Lett.* 593 (2014) 122–127. doi:10.1016/j.cplett.2013.12.066.
- [6] ATSDR, Lista de substâncias perigosas prioritárias, Dep. Heal. Hum. Serv. (2015) 22. http://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/atsdr_2015_spl_detailed_data_table.pdf.
- [7] Division of Toxicology & Human Health Sciences, Summary Data for 2015 Priority List of Hazardous Substances, 2015.
- [8] H. Naarmann, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth, 2000.
- [9] ATSDR, Toxicological Profile for Arsenic, U.S Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist. (2007) 24. doi:http://dx.doi.org/10.1155/2013/286524.
- [10] D.K. Singh, V. Kumar, S.H. Hasan, Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of adsorption behaviour of CNT/CuO nanocomposite for the removal of As(III) and As(V) from water, *RSC Adv.* 6 (2016) 1218–1230. doi:10.1039/C5RA20601D.
- [11] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4thEdition ed., 1998.
- [12] K. Robards, P. Worsfold, Cadmium: Toxicology and analysis., (1991) 169–200.
- [13] J.W. Moore, S. Ramamoorthy, Heavy Metals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment., (1984).
- [14] ATSDR, Public Health Statement for Cadmium, Public Heal. Statement. (2012) 1–10.
- [15] J. Huff, R.M. Lunn, M.P. Waalkes, L. Tomatis, P.F. Infante, Cadmium-induced cancers in animals and in humans, *Int. J. Occup. Environ. Health.* 13 (2007) 202–212. doi:10.1016/j.str.2010.08.012.Structure.
- [16] ATSDR, Toxicological Profile for Lead, U.S Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist. (2007) 582. doi:doi:10.1201/9781420061888_ch106.
- [17] ATSDR, Chromium, (2012) 1–9.
- [18] ATSDR, Toxicological Profile for Chromium, U.S Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist. (2012) 0–1.
- [19] ATSDR, Public Health Statement Mercury, Public Heal. Statement. (1999) 20.
- [20] M. Fay, W.J. Brattin, J.M. Donohue, Public Health Statement-Nickel, *Toxicol. Ind. Health.* 15 (2004) 652–654. doi:10.1177/074823379901500802.
- [21] ATSDR, Documento de suporte para a lista de 2015 de substâncias perigosas que são candidatas para perfis toxicológicos, (2015).
- [22] Decisão n.o 2455/2001/CE, Parlamento Europeu a 20 de Novembro de 2001 estabelecendo a lista de substâncias prioritárias no campo da política da água e altera a Diretiva 2000/60/EC.,

- 2001.
- [23] Decreto-Lei nº 236/98, Ministério Português do Ambiente de 1 de Agosto, que estabelece normas de qualidade da água., *Diário Da República I Série* 3676–3722. (1998) 3676–3722.
- [24] L. Charentanyarak, Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Sci. Technol.* 39 (1999) 135–138. doi:10.1016/S0273-1223(99)00304-2.
- [25] Comissão Europeia, *Common Waste water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector*, (2014).
- [26] F. Dechow, *Separation and Purification Techniques in Biotechnology*, New Jersey : Noyes Publications, 1989.
- [27] E. Dialynas, E. Diamadopoulou, Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination.* 238 (2009) 302–311. doi:10.1016/j.desal.2008.01.046.
- [28] A. Figoli, A. Cassano, A. Criscuoli, M.S.I. Mozumder, M.T. Uddin, M.A. Islam, E. Drioli, Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, *Water Res.* 44 (2010) 97–104. doi:10.1016/j.watres.2009.09.007.
- [29] B. Henriques, G. Gonçalves, N. Emami, E. Pereira, M. Vila, P.A.A.P. Marques, Optimized graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water, *J. Hazard. Mater.* 301 (2016) 453–461. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.028.
- [30] J.L. Huisman, G. Schouten, C. Schultz, Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry, *Hydrometallurgy.* 83 (2006) 106–113. doi:10.1016/j.hydromet.2006.03.017.
- [31] A. Jusoh, L. Su Shiung, N. Ali, M.J.M.M. Noor, A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead, *Desalination.* 206 (2007) 9–16. doi:10.1016/j.desal.2006.04.048.
- [32] Y. Ku, I.-L. Jung, Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.* 35 (2001) 135–142.
- [33] A.G. El Samrani, B.S. Lartiges, F. Villiéras, Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization, *Water Res.* 42 (2008) 951–960. doi:10.1016/j.watres.2007.09.009.
- [34] H. Tokuyama, J. Hisaeda, S. Nii, S. Sakohara, Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 83–88. doi:10.1016/j.seppur.2009.11.005.
- [35] N. Tripathi, *The Disadvantages of Ion Exchange*, (n.d.). <http://sciencing.com/disadvantages-ion-exchange-8092882.html>.
- [36] Í. Duru, D. Ege, A.R. Kamali, Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 6097–6116. doi:10.1007/s10853-016-9913-8.
- [37] Y. Bian, Z. Bian, J. Zhang, A. Ding, Applied Surface Science Effect of the oxygen-containing functional group of graphene oxide on the aqueous cadmium ions removal, *Appl. Surf. Sci.* 329 (2015) 269–275. doi:10.1016/j.apsusc.2014.12.090.
- [38] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, K. Jing, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 30–35. doi:10.1021/nl801827v.
- [39] S.J. Chae, F. Güneş, K.K. Kim, E.S. Kim, G.H. Han, S.M. Kim, H. Shin, S.M. Yoon, J.Y. Choi, M.H. Park, C.W. Yang, D. Pribat, Y.H. Lee, Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: Wrinkle formation, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2328–2333. doi:10.1002/adma.200803016.

- [40] K.S. Subrahmanyam, L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 4257–4259. doi:10.1021/jp900791y.
- [41] W. De Heer, C. Berger, X. Wu, P. First, Epitaxial graphene, *Solid State*. 143 (2007) 92–100. doi:10.1016/j.ssc.2007.04.023.
- [42] J.M. Tour, Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics, *Chem. Mater*. 26 (2014) 163–171. doi:10.1021/cm402179h.
- [43] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [44] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [45] M. Yari, M. Rajabi, O. Moradi, A. Yari, M. Asif, S. Agarwal, V. Kumar, Kinetics of the adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 50–57.
- [46] R. Sitko, E. Turek, B. Zawisza, E. Malicka, E. Talik, J. Heimann, A. Gagor, B. Feist, R. Wrzalik, Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *R. Soc. Chem.* (2013) 5682–5689. doi:10.1039/c3dt33097d.
- [47] S. Yang, Y. Chang, H. Wang, G. Liu, S. Chen, Y. Wang, Y. Liu, A. Cao, Folding / aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal, *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 122–127. doi:10.1016/j.jcis.2010.07.042.
- [48] P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes, *J. Hazard. Mater.* 297 (2015) 251–260.
- [49] F. Naja, O. Moradi, M. Rajabi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V. Kumar, Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide, *J. Mol. Liq.* 208 (2015) 106–113.
- [50] L. Liu, S. Liu, Q. Zhang, C. Li, C. Bao, X. Liu, P. Xiao, Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide, *J. Chem. Eng. Data.* (2013).
- [51] Z. Huang, X. Zheng, W. Lv, M. Wang, Q. Yang, F. Kang, Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution on Low-Temperature Exfoliated Graphene Nanosheets, *Langmuir.* (2011) 7558–7562.
- [52] H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, H. Huang, G. Zeng, Applied Surface Science Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 432–440. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.133.
- [53] X. Mi, G. Huang, W. Xie, W. Wang, Y. Liu, J. Gao, Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4856–4864. doi:10.1016/j.carbon.2012.06.013.
- [54] Y.Q. He, N.N. Zhang, X.D. Wang, Adsorption of graphene oxide/chitosan porous materials for metal ions, *Chinese Chem. Lett.* 22 (2011) 859–862. doi:10.1016/j.ccl.2010.12.049.
- [55] S. Pourbeyram, Effective Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Graphene Oxide-Zirconium Phosphate (GO-Zr-P) Nanocomposite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5608–5617. doi:10.1021/acs.iecr.6b00728.
- [56] J.H. Chen, H.T. Xing, H.X. Guo, W. Weng, S.R. Hu, S.X. Li, Y.H. Huang, X. Sun, Z.B. Su, Investigation on the adsorption properties of Cr(VI) ions on a novel graphene oxide (GO)

- based composite adsorbent, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 12561. doi:10.1039/C4TA02004A.
- [57] A. Saleh, A. Sar, M. Tuzen, Optimization of parameters with experimental design for the adsorption of mercury using polyethylenimine modified-activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1079–1088.
- [58] Z. Dong, F. Zhang, D. Wang, X. Liu, J. Jin, Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal, *J. Solid State Chem.* 224 (2015) 88–93. doi:10.1016/j.jssc.2014.06.030.
- [59] H.H. Najafabadi, M. Irani, R. Rad, Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cr⁶⁺ from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent, *RSC Adv.* 5 (2015) 16532–16539. doi:10.1039/C5RA01500F.
- [60] A.K. Thakur, G.M. Nisola, L.A. Limjuco, K.J. Parohinog, R. Eliseo, C. Torrejos, V.K. Shahi, W. Chung, Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 49 (2017) 133–144. doi:10.1016/j.jiec.2017.01.019.
- [61] P. Das, P. Das, Graphene oxide for the treatment of ranitidine containing solution: Optimum sorption kinetics by linear and non linear methods and simulation using artificial neural network, *Process Saf. Environ. Prot.* 102 (2016) 589–595. doi:10.1016/j.psep.2016.05.018.
- [62] P. Figueira, C.B. Lopes, A. Daniel-da-Silva, E. Pereira, A.C. Duarte, T. Trindade, Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surface functionalized magnetite particles: Application to synthetic and natural spiked waters., *Water Res.* (2011) 5773–5784.
- [63] Y.S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Sci. Direct.* 15 (2005) 81–86. doi:10.1016/j.watres.2005.10.040.
- [64] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [65] I. Tsibranska, E. Hristova, Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulg. Chem. Commun.* 43 (2011) 370–377.
- [66] G.F. Malash, M.I. El-Khaiary, Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models, *Chem. Eng. J.* 163. (2010) 256–263.
- [67] B. Saha, C. Orvig, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2959–2972. doi:10.1016/j.ccr.2010.06.005.
- [68] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat, *Water. Air. Soil Pollut.* 158 (2004) 77–97. doi:10.1023/B:WATE.0000044830.63767.a3.
- [69] S.M. Yakout, E. Elsherif, Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons, *Carbon - Sci. Technol.* 3 (2010) 144–153.
- [70] S. Idris, Y.A. Iyaka, M.M. Ndamitso, E.B. Mohammed, M.T. Umar, Evaluation of Kinetic Models of Copper and Lead Uptake from Dye Wastewater by Activated Pride of Barbados Shell, *Am. J. Chem.* 1 (2012) 47–51. doi:10.5923/j.chemistry.20110102.10.
- [71] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study, *Dye. Pigment.* 51 (2001) 25–40.
- [72] D. Park, Y. Yun, J. Park, The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, (2010) 86–102.
- [73] M. Ghazi Bin Hj Ismail, C. Ngai Weng, H. Abdul Rahman, N. Azazi Zakaria, Freundlich

- Isotherm Equilibrium Equations in Determining Effectiveness a Low Cost Absorbent to Heavy Metal Removal In Wastewater (Leachate) At Teluk Kitang Landfill, *J. Geogr. Earth Sci.* 1 (2013) 1–8.
- [74] D. Kumar, L.K. Pandey, J.P. Gaur, Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system, *Algal Res.* 18 (2016) 95–109. doi:10.1016/j.algal.2016.05.026.
- [75] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* (1918) 1361–1403.
- [76] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen., *Z. Phys. Chem.* (1907) 385–470.
- [77] F.O. Okeola, E.O. Odeunmi, Freundlich and Langmuir Isotherms Parameters for Adsorption of Methylene Blue by Agrowaste Derived Activated Carbon., *Adv. Nat. Appl. Sci.* (2010) 281–288.
- [78] D.O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*: Lewis Publishers, (1998).
- [79] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface. II, *J. Chem. Phys.* 18 (1948) 1024–1026. doi:10.1063/1.1747848.
- [80] R.J. Umpleby, S.C. Baxter, Y. Chen, R.N. Shah, K.D. Shimizu, Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir - Freundlich isotherm, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4584–4591. doi:10.1021/ac0105686.
- [81] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Divalent Metal Ions Onto Peat : Copper , Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air, Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33. doi:10.1023/A:1021304828010.
- [82] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed. : W, 2006.
- [83] D. Sánchez-Rodas, W.T. Corns, B. Chen, P.B. Stockwell, Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury, *Jaas.* 25 (2010) 933–946. doi:10.1039/b917755h.
- [84] ISO 17294-1, *Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guidelines.*, (2004).
- [85] G. de Loos-Vollebregt, *Inductively Coupled Plasma (ICP) - MS*, (n.d.). <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=thcseDsHiemBpdmBIIEcCE&subNav=rggpgpDsHiemBpdmBIIEcCEZ>.
- [86] W. Tong, Y. Zhang, Q. Zhang, X. Luan, Y. Duan, S. Pan, F. Lv, Q. An, Achieving significantly enhanced dielectric performance of reduced graphene oxide/polymer composite by covalent modification of graphene oxide surface, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 590–598. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.005.
- [87] H. Ramadan, A. Ghanem, H. El-rassy, Mercury removal from aqueous solutions using silica , polyacrylamide and hybrid silica – polyacrylamide aerogels, *Chem. Eng. J.* 159 (2010) 107–115. doi:10.1016/j.cej.2010.02.051.
- [88] E.I. El-Shafey, Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 319–327. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.006.
- [89] D.K. Singh, V. Kumar, V.K. Singh, S.H. Hasan, Modeling of Adsorption Behavior of the Amine- Rich GOPEI Aerogel for the Removal of As(III) and As(V) from Aqueous ..., *RSC Adv.* 6 (2016) 56684–56697. doi:10.1039/C6RA10518A.
- [90] R. Sitko, E. Turek, B. Zawisza, E. Malicka, E. Talik, J. Heimann, A. Gagor, B. Feist, R. Wrzalik, Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 5682. doi:10.1039/c3dt33097d.
- [91] P. Miretzky, A.F. Cirelli, Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives : A

- review, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 10–23. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.060.
- [92] G. de Á. de Portugal, Grupo de Águas de Portugal, (n.d.). <http://www.epal.pt/EPAL/menu/água/faq>.
- [93] Y. Snoussi, M. Abderrabba, A. Sayari, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto polyethylenimine-functionalized mesocellular silica foam: Equilibrium properties, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 66 (2016) 372–378. doi:10.1016/j.jtice.2016.06.015.
- [94] W. Huang, D. Li, Z. Liu, Q. Tao, Y. Zhu, J. Yang, Y. Zhang, Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 191–201.
- [95] B.H. Hameed, M.I. El-khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 154 (2007) 237–244. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.017.
- [96] L.S. Rocha, C.B. Lopes, Valuation of Unmodified Rice Husk Waste as an Eco-Friendly Sorbent to Remove Mercury: a Study Using Environmental Realistic Concentrations, *Water, Air, Soil Pollut.* (2013) 11270. doi:10.1007/s11270-013-1599-9.
- [97] T. Hennebel, N. Boon, S. Maes, M. Lenz, Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R & D priorities and future perspectives, *N. Biotechnol.* 32 (2015) 121–127. doi:10.1016/j.nbt.2013.08.004.

Anexos

Anexo I – Preparação de soluções

- Preparação das soluções de simulação de descargas

Para a preparação da solução para a primeira experiência que foi realizada com água ultrapura em que as concentrações dos PTEs foram segundo a legislação.

Sendo que na Tabela 14 estão apresentadas as concentrações máximas permitidas para descargas, pelo Decreto-Lei 236/98 e a Diretiva 2013/39/EU.

Tabela 16 – Valores máximos de concentração permitida para descargas e efluentes industriais.

PTE	Descargas industriais ($\mu\text{g L}^{-1}$)
As	1000
Cd	200
Cr	2000
Hg	50
Ni	2000
Pb	1000

Tendo em conta estes valores e que se utilizou vasos de 1L procedeu-se ao cálculo dos volumes a adicionar de cada elemento, sendo que serve o seguinte exemplo de cálculo para o volume a adicionar de Hg, e os restantes PTEs foram realizados de forma idêntica:

$$C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow 1000 \times V_i = 50 \times 10^{-3} \times 1 \Leftrightarrow V_i = 50 \mu\text{L} \quad \text{Eq 16}$$

Foi então adicionado 1000 μL de As e Pb, 50 μL de Hg, 200 μL de Cd e 2000 μL de Cr e Ni.

Para a preparação das soluções com a mesma concentração molar ($2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi necessário ter as massas relativas de cada PTE, sendo estas apresentadas na tabela 15:

Tabela 17 – Massas molares para os diferentes PTEs.

PTE	Massa relativa
As	74,92
Cd	112,41
Cr	52,00
Hg	200,59
Ni	58,69
Pb	207,20

Sabendo-se que se pretende uma concentração de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ num volume final de 2L recorreu-se á equação (17):

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{Eq 17}$$

$$\Leftrightarrow 2,5 \times 10^{-6} = \frac{n}{1} \Leftrightarrow n = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol de Hg}$$

Sendo a quantidade de uma substancia (mol) definida pela equação (18) o que permite assim determinar a massa que é necessária, apenas vai ser apresentado o cálculo para Hg:

$$n = \frac{m}{M_w} \quad \text{Eq 18}$$

$$2,5 \times 10^{-6} = \frac{m}{200,59} \Leftrightarrow m = 5,01 \times 10^{-4} \text{ g de Hg}$$

Sabendo que estamos perante uma solução muito diluída, podemos considerar a densidade desta igual á da água a 22°C , $0,9978 \text{ g cm}^{-3}$, através da aplicação da equação (16) podemos determinar o volume a adicionar de Hg:

$$C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow 1 \times V_i = 5,01 \times 10^{-4} \times 2 \Leftrightarrow V_i = 1,003 \text{ ml} \Leftrightarrow V_i = 1003 \mu\text{L}$$

Na Tabela 16 estão apresentados os valores obtidos para os restantes PTEs:

Tabela 18 – Volume a adicionar de cada PTEs na preparação das soluções para as experiencias conduzidas

PTE	V (μL)
As	373,50
Cd	560,40
Cr	259,22
Ni	292,60
Pb	1032,95

- Preparação das soluções padrão usadas no equipamento de medidor de fluorescência atômica com gerador de vapor frio

Para a determinação de Hg foi necessário traçar uma curva de calibração, esta foi feita por diluição de uma solução padrão de Hg e uma solução de ácido nítrico 2% (v/v). Foram preparados 5 padrões, sendo estes de 0, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que se irá apresentar apenas o calculo, para a solução padrão de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os restantes calculam-se de forma idêntica, sabendo se que concentração da solução de Hg era 100ppb aplicou-se a equação (16):

$$C_i V_i = C_f V_f \Leftrightarrow 0,1 \times V_i = 0,2 \times 10^{-3} \times 200 \Leftrightarrow V_i = 0,400 \text{ ml} \Leftrightarrow V_i = 400 \mu\text{L}$$

Os volumes a adicionar para as restantes soluções padrão estão apresentados na Tabela 17:

Tabela 19 – Volumes a adicionar da solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg para a preparação de cada solução padrão:

Concentração da solução padrão	V (μL)
0	0
0,1	200
0,3	600
0,5	1000

Anexo II - Resultados obtidos para a caracterização do sorvente

É apresentado de seguida, Figura I, os resultados do FTIR para o GO e GO-Ch.

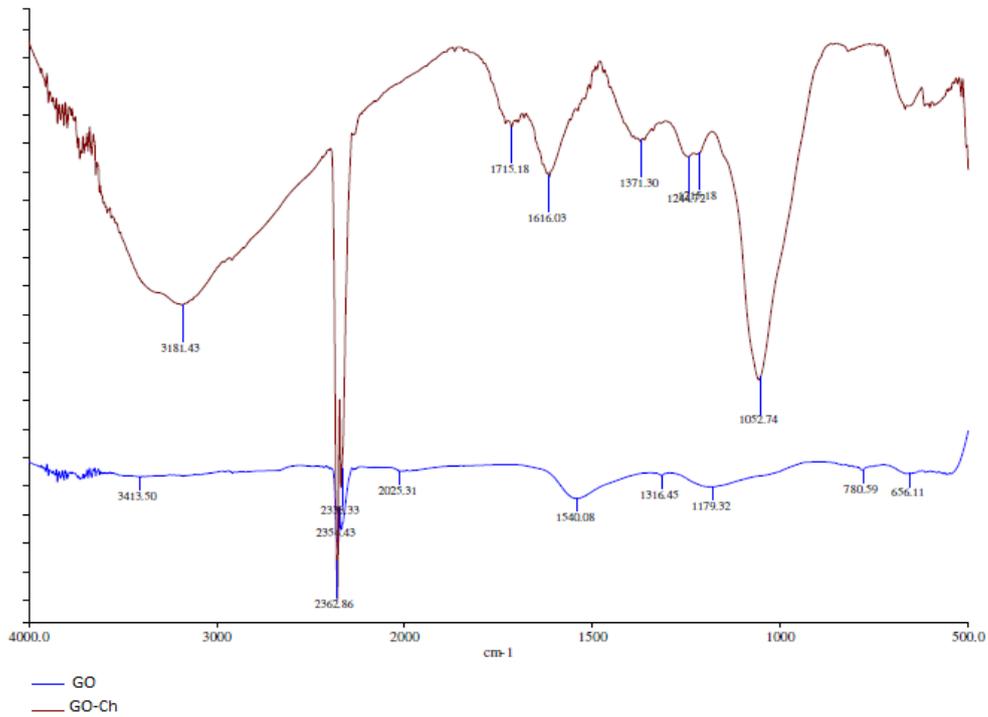


Figura I– Espectro de transmitância dos materiais em estudo neste trabalho por FTIR para GO, e GO-Ch.

Anexo III - Resultados obtidos para os vários ensaios

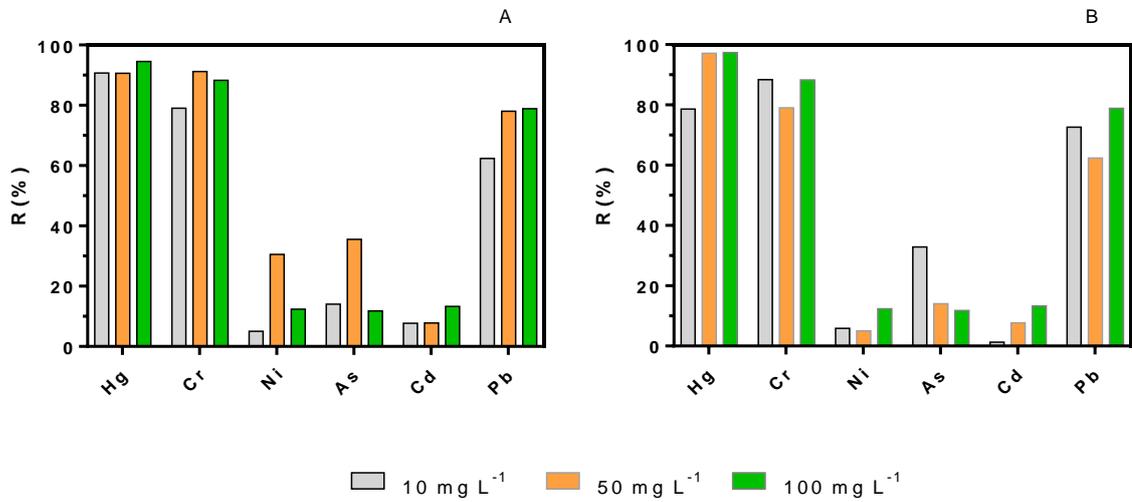


Figura II – Percentagem de remoção dos vários PTEs e as várias doses de sorvente em água ultrapura a pH 6,70: A – usando o GO-PEI como sorvente; B – usando GO-Ch como sorvente.

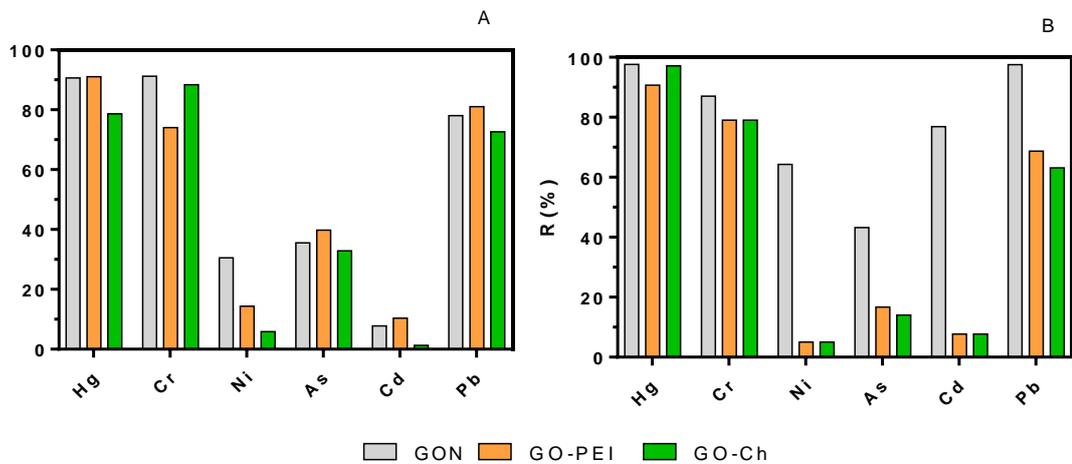


Figura III – Percentagem de remoção dos PTEs para a mesma dose e diferentes sorventes, GON, GO-PEI e GO-Ch em água ultrapura a pH 6,70: A – usando a dose de 10 mg L⁻¹; B – usando a dose de 50 mg L⁻¹.

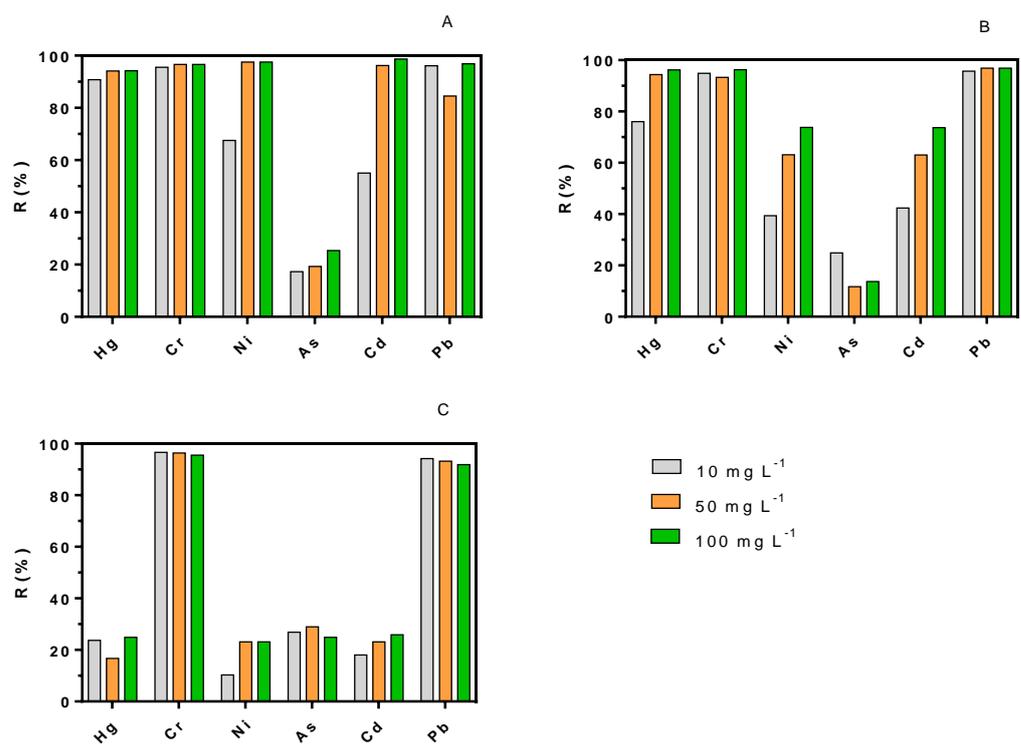


Figura IV – Percentagem de remoção dos PTEs e as várias doses de sorventes em água de rede a pH 6,74: A – usando o GO-PEI como sorvente; B – usando GO-Ch como sorvente; C – usando CA como sorvente.

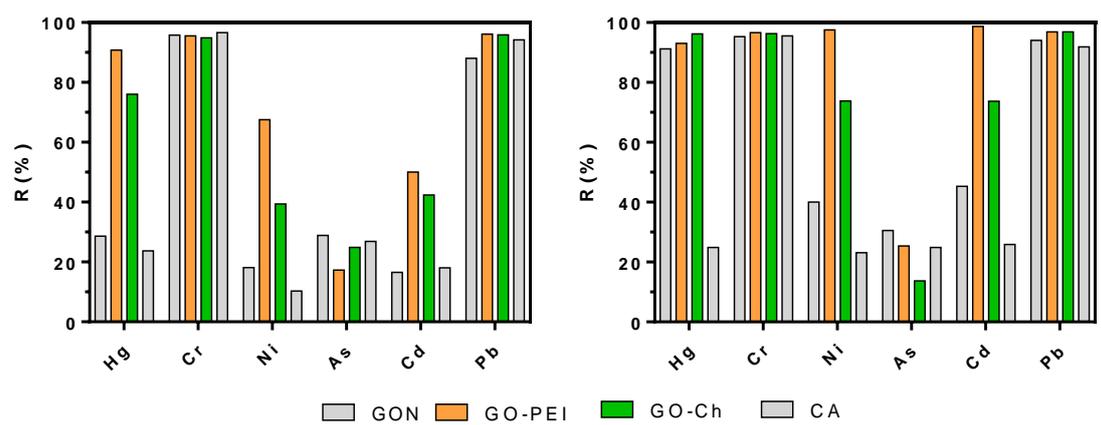


Figura V – Percentagem de remoção dos PTEs para a mesma dose e diferentes sorventes, GON, GO-PEI, GO-Ch e CA em água ultrapura a pH 6,74: A – usando a dose de 10 mg L⁻¹; B – usando a dose de 50 mg L⁻¹.

- Modelos difusionais

As Figuras seguintes mostram os resultados experimentais obtidos

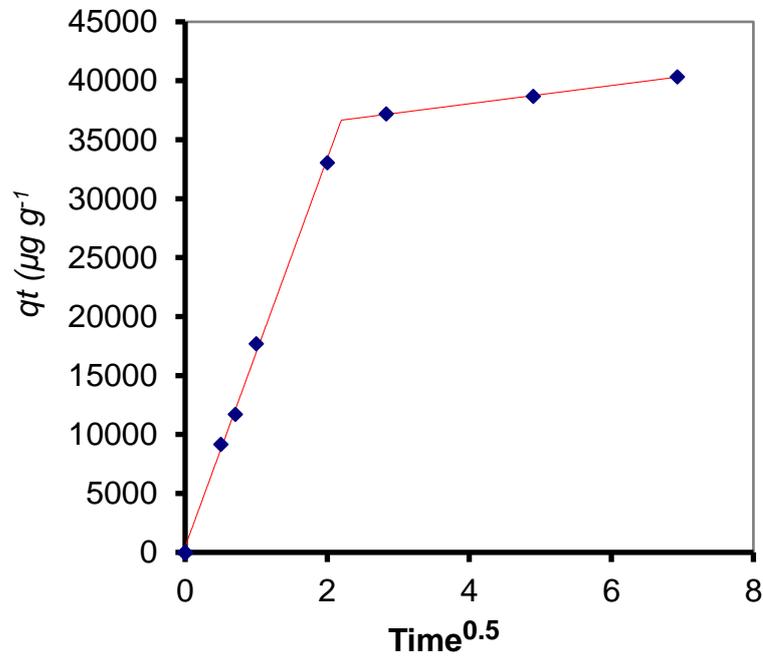


Figura VI – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intraparticular de Hg(II) em GO-PEI (10 mg L^{-1}) em solução multielementar, em água de rede e com um $\text{pH}=6,69$

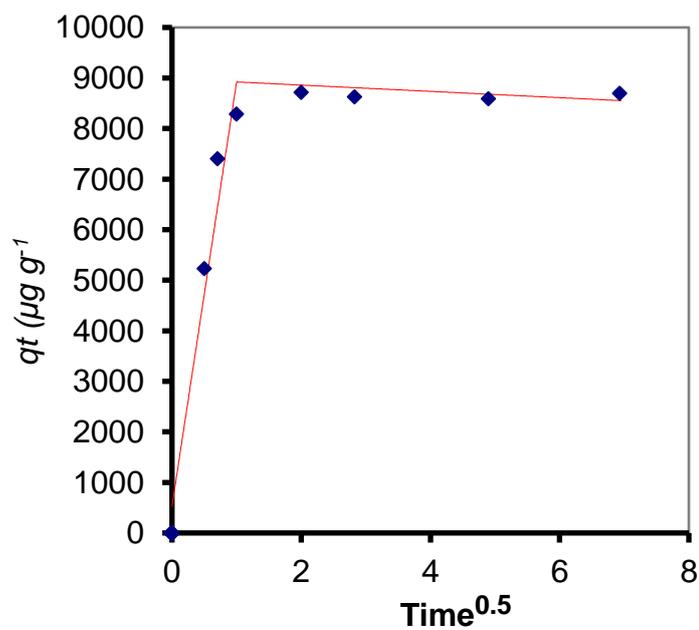


Figura VII – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intraparticular de Hg(II) em GO-PEI (50 mg L^{-1}) em solução monoelementar, em água de rede e com um $\text{pH}=6,69$.

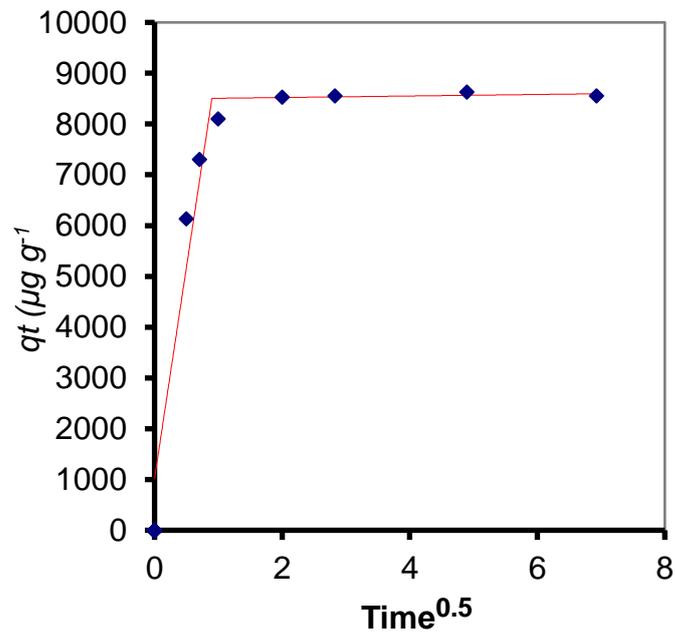


Figura VIII – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intraparticular de Hg(II) em GO-PEI (50 mg L⁻¹) em solução multielementar, em água de rede e com um pH=6,69.

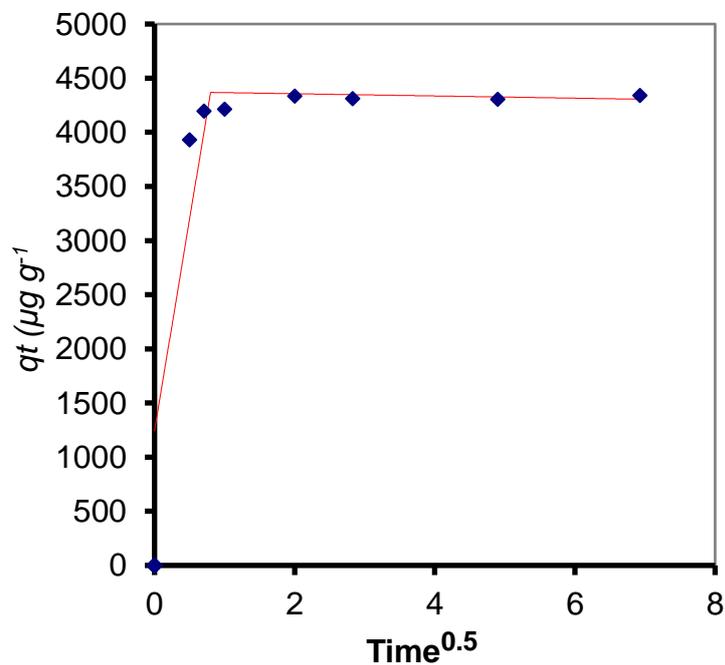


Figura IX – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intraparticular de Hg(II) em GO-PEI (100 mg L⁻¹) em solução mono-elementar, em água de rede e com um pH=6,69.

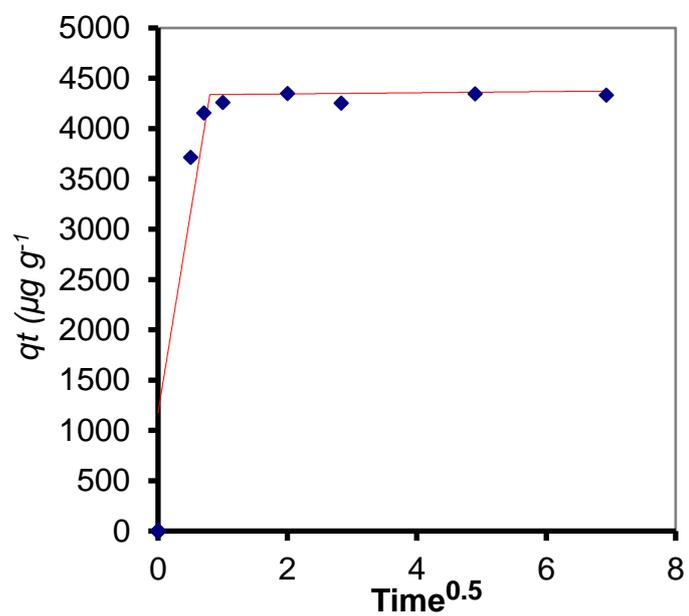


Figura X – Modelo cinético dos dados experimentais do processo de difusão intraparticular de Hg(II) em GO-PEI (100 mg L^{-1}) em solução multielementar, em água de rede e com um $\text{pH}=6,69$.