



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2019

**Mariana Alexandra  
Soares Dias**

**Cascas de frutos secos usadas na recuperação da  
qualidade de águas**





**Mariana Alexandra  
Soares Dias**

**Cascas de frutos secos usadas na recuperação da  
qualidade de águas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia Molecular, realizada sob a orientação científica do Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques, Investigador da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

presidente

**Doutora Mara Guadalupe Freire Martins**  
Investigadora Coordenadora em Regime Laboral da Universidade de Aveiro

**Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale**  
Investigador Principal, CIIMAR - Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental

**Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques**  
Investigador da Universidade de Aveiro – Departamento de Química



## **agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores, ao Doutor Bruno Henriques, à Professora Eduarda Pereira e à Paula Figueira, pelos ensinamentos, amizade e orientação que me deram ao longo da realização deste trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório pela amizade, apoio e excelente ambiente de trabalho.

À Maria pela sua boa disposição, amizade e disponibilidade em todos os momentos.

Ao João pelo apoio constante, positivismo e ajuda.

Por último aos meus pais por todo o apoio, compreensão e confiança manifestada durante todo o meu percurso académico.

O presente estudo foi também realizado no âmbito do Projeto **Smart Green Homes** [POCI-01-0247-FEDER-007678], desenvolvido em co-promoção entre a **Bosch Termotecnologia S.A.** e a **Universidade de Aveiro**. É financiado pelo Portugal 2020, no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional.



## palavras-chave

Águas, biossorção, contaminação, cascas de frutos secos, elementos potencialmente tóxicos.

## resumo

A água é um recurso natural fundamental ao Homem, mas a sua qualidade encontra-se cada vez mais comprometida. A quantidade de água residual produzida e a sua carga de contaminação aumentam continuamente em todo o mundo, nomeadamente a sua contaminação por metais e metaloides, como é o caso do chumbo, mercúrio e cádmio. Para se conseguirem alcançar os valores limite estabelecidos nas normas para estes elementos na água, há necessidade de efetuar a sua remoção por métodos que sejam eficientes e economicamente viáveis. Assim, para dar resposta a este problema, este trabalho propõe a utilização de cascas de frutos secos (amêndoa, amendoim, avelã, pistáchio e noz) na remoção de elementos potencialmente tóxicos de águas (cádmio, chumbo e mercúrio), com vista à sua reutilização. A capacidade de biossorção destas cascas foi avaliada em água ultrapura e em água mineral, em sistemas monoelementares e multielementares, utilizando uma pequena quantidade de biossorvente e para duas concentrações diferentes (concentração permitida na descarga de efluentes e uma concentração equimolar de 2  $\mu\text{mol/L}$ ). Na globalidade, as eficiências de remoção variaram entre 65% para o mercúrio em água ultrapura com a casca de amendoim, assim como para o cádmio em água mineral com a casca de avelã e 98% para o cádmio em água ultrapura também com a casca de avelã. Os biossorventes que demonstraram uma maior capacidade na remoção dos contaminantes foram as cascas de amendoim, avelã e pistáchio. Para estes biossorventes, em água ultrapura foram atingidas concentrações inferiores aos respetivos limites para a descarga de efluentes, para rega e/ou para consumo humano, como no caso do cádmio para a concentração equimolar, onde se atingiu uma concentração residual de 3,7  $\mu\text{g/L}$  com a casca de avelã. Assim como para o chumbo, onde foram atingidas concentrações de 10,2 e 23,2  $\mu\text{g/L}$ , para as concentrações equimolar e de descarga, respetivamente, também com a casca de avelã. Foi possível concluir que a descarga dos elementos potencialmente tóxicos estudados, mesmo em condições permitidas por lei, pode exercer efeitos tóxicos na fauna, pelo que é urgente a remediação destes efluentes com técnicas eficazes e que para além disto, não sejam tóxicas para o ambiente como é o caso dos biossorventes estudados.

Utilizando a solução proposta foi possível alcançar uma melhoria da qualidade da água, de forma ambientalmente amigável e com menores custos do que os métodos convencionais.



**keywords**

Biosorption, contamination, nutshells, potentially toxic elements.

**abstract**

Water is a fundamental natural resource for humans, but its quality is increasingly compromised. The amount of wastewater produced, and its contamination load increase continuously throughout the world, including its contamination with metals and metalloids, such as lead, mercury and cadmium. In order to achieve the limit values, set out in the legislation for these elements in water, it is necessary to remove them by methods that are efficient and economically viable. In order to answer this problem, this work proposes the use of nuts (almonds, peanuts, hazelnuts, pistachio nuts and walnuts), for the removal of potentially toxic elements (cadmium, lead and mercury) in order to allow its reuse. The biosorption capacity of these nutshells, was evaluated in ultrapure and mineral water and in monoelementary and multielement systems, using a small amount of biosorbent and in two different concentrations (effluent discharge concentration and an equimolar concentration of 2  $\mu\text{mol/L}$ ). Overall, removal efficiencies ranged from 65% for mercury in ultrapure water with peanut hulls, as well as for cadmium in mineral water with hazelnut and 98% for cadmium in ultrapure water also with hazelnut. The biosorbents that demonstrated a greater ability to remove the contaminants were peanuts, hazelnuts and pistachio nuts. For these biosorbents, concentrations below the respective limits for discharge of effluents, for irrigation and/or for human consumption were reached in ultrapure water, as in the case of cadmium for the equimolar concentration, where a residual concentration of 3.7  $\mu\text{g/L}$  with the hazelnut was achieved. As for lead, concentrations of 10.2 and 23.2  $\mu\text{g/L}$  were reached for the equimolar and discharge concentrations, respectively, also with hazelnut. It was possible to conclude that the discharge of the potentially toxic elements studied, even under the conditions permitted by law, can exert toxic effects on the fauna, and therefore it is urgent to remediate these effluents with effective techniques that are not toxic to the environment as is the case of the studied biosorbents. Using the proposed solution, it was possible to achieve an improvement in water quality, in an environmentally friendly way and with lower costs than conventional methods.



## Índice

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. O recurso água e sua contaminação.....	1
1.2. Contaminação da água por elementos potencialmente tóxicos .....	4
1.2.1. Chumbo .....	5
1.2.2. Mercúrio .....	5
1.2.3. Cádmio .....	6
1.2.4. Legislação reguladora da qualidade da água .....	6
1.3. Remoção de contaminantes da água: principais processos utilizados.....	8
1.4. A biossorção como processo de remoção de contaminantes de águas .....	10
1.4.1. Cascas de frutos secos como biossorbentes.....	14
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>23</b>
<b>3. Materiais e métodos</b> .....	<b>24</b>
3.1. Equipamentos e reagentes utilizados .....	24
3.2. Lavagem do material de laboratório .....	25
3.3. Tratamento prévio dos biossorbentes .....	26
3.4. Experiências de biossorção.....	26
3.5. Quantificação de elementos potencialmente tóxicos.....	28
3.5.1. Quantificação de mercúrio.....	28
3.5.2. Quantificação de cádmio e chumbo .....	29
3.6. Controlo de qualidade dos resultados .....	30
3.6.1. Quantificação de Mercúrio .....	30
3.6.2. Quantificação de Cádmio e Chumbo.....	30
3.7. Modelação cinética .....	31
<b>4. Resultados</b> .....	<b>33</b>

4.1.	Remoção em água ultrapura .....	34
4.1.1.	Cádmio .....	34
4.1.2.	Chumbo .....	35
4.1.3.	Mercúrio .....	36
4.2.	Remoção em água mineral .....	37
4.2.1.	Sistema monoelementar.....	38
4.2.2.	Sistema multielementar .....	39
<b>5.</b>	<b>Discussão .....</b>	<b>41</b>
5.1.	Influência do pré-tratamento dos biossorventes no processo de remoção de PTEs.....	41
5.2.	Concentração de PTEs nos biossorventes .....	41
5.3.	PTEs nos biossorventes para água ultrapura.....	42
5.4.	Modelação cinética.....	46
5.4.1.	Modelação da sorção do Cádmio .....	46
5.4.2.	Modelação da sorção do Chumbo .....	50
5.4.3.	Modelação da sorção do Mercúrio .....	53
5.5.	Remoção da água mineral .....	56
5.6.	Efeitos bioquímicos da descarga de efluentes contaminados com PTEs no ambiente marinho .....	58
<b>6.</b>	<b>Conclusão .....</b>	<b>64</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>66</b>
7.1.	Websites .....	74

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1-</b> Concentrações máximas de PTEs nos efluentes, água de consumo e em águas destinadas a rega (valor máximo recomendável). ....	7
<b>Tabela 2-</b> Composição de cascas de frutos secos. ....	15
<b>Tabela 3-</b> Detalhes experimentais de alguns estudos de bio sorção de PTEs com cascas de frutos secos como bio sorventes. ....	16
<b>Tabela 4-</b> Equipamentos utilizados neste trabalho. ....	24
<b>Tabela 5-</b> Reagentes utilizados neste trabalho. ....	25
<b>Tabela 6-</b> Concentrações dos PTEs em estudo em $\mu\text{g/L}$ , correspondentes a $2 \mu\text{mol/L}$ ....	27
<b>Tabela 7-</b> Modelos cinéticos e as suas respetivas equações químicas. ....	32
<b>Tabela 8-</b> Valores de $qt$ , percentagem de remoção e concentração residual ao fim de 48 horas para os bio sorventes em água ultrapura. ....	45
<b>Tabela 9-</b> Modelos cinéticos usados para descrever a acumulação de Cádmio nos bio sorventes (os valores mais elevados de $r^2$ para cada caso encontram-se a sombreado)	49
<b>Tabela 10-</b> Modelos cinéticos usados para descrever a acumulação de chumbo nos bio sorventes, (os valores mais elevados de $r^2$ para cada caso encontram-se a sombreado). ....	52
<b>Tabela 11-</b> Modelos cinéticos usados para descrever a acumulação de mercúrio nos bio sorventes, (os valores mais elevados de $r^2$ para cada caso encontram-se a sombreado). ....	55
<b>Tabela 12-</b> Concentrações de PTEs na casca de avelã ao fim de 48 horas ( $q_{t,48h}$ teórico), percentagens de remoção e concentrações residuais do PTE em solução ( $C_{t,48h}$ ), num sistema monoelementar. ....	56
<b>Tabela 13-</b> Concentrações de PTEs na casca de avelã ao fim de 48 horas ( $q_{t,48h}$ teórico), percentagens de remoção e concentrações residuais do PTE em solução ( $C_{t,48h}$ ), num sistema multielementar. ....	57
<b>Tabela 14-</b> Detalhes experimentais da exposição dos elementos potencialmente tóxicos em estudo a diferentes espécies de bivalves. ....	60

## Lista de figuras

<b>Figura 1-</b> Representação de zonas de stress hídrico na Europa (Adaptado de “Water Reuse Europe Review 2018 Board of Directors” 2018). .....	2
<b>Figura 2-</b> Processo de troca iónica (Adaptado de [6])......	9
<b>Figura 3-</b> Mecanismo de biossorção (Adaptado de: Umar Farooq et al., 2010; Sud et al., 2008)......	11
<b>Figura 4-</b> Casca de avelã triturada, com granulometria entre 1 e 2 mm.....	26
<b>Figura 5-</b> Equipamento de Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy (CV-AFS) [7]. .....	28
<b>Figura 6 –</b> Representação esquemática de um ICP-OES (Adaptado de Boss, 1997)......	29
<b>Figura 7-</b> Exemplo de uma reta de calibração de mercúrio por CV-AFS. ....	30
<b>Figura 8-</b> Concentrações normalizadas ( $C_t/C_0$ ) de cádmio ( $C_0=200 \mu\text{g/L}$ ) em solução ao longo do tempo. ....	33
<b>Figura 9-</b> Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) de cádmio em função do tempo; A- concentração de descarga de efluentes ( $200 \mu\text{g/L}$ ) e B- concentração equimolar ( $225 \mu\text{g/L}$ ). .....	34
<b>Figura 10-</b> Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) para o chumbo em função do tempo; A- e concentração de descarga de efluentes ( $1000 \mu\text{g/L}$ ) e B-concentração equimolar ( $415 \mu\text{g/L}$ ). .....	36
<b>Figura 11-</b> Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) de mercúrio em função do tempo; A- concentração de descarga de efluentes ( $50 \mu\text{g/L}$ ) e em B- concentração equimolar ( $400 \mu\text{g/L}$ ). ....	37
<b>Figura 12 -</b> Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) em função do tempo para concentração equimolar do elemento A- cádmio ( $225 \mu\text{g/L}$ ), B- chumbo ( $415 \mu\text{g/L}$ ) e C- mercúrio ( $400 \mu\text{g/L}$ ), em soluções monoelementares. ....	38
<b>Figura 13-</b> Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) em função do tempo para a concentração equimolar de A- cádmio ( $225 \mu\text{g/L}$ ), B- chumbo ( $415 \mu\text{g/L}$ ) e C- mercúrio ( $400 \mu\text{g/L}$ ), em soluções multielementares.....	39
<b>Figura 14-</b> Modelação cinética dos dados experimentais da acumulação de Cádmio pelos biossorventes em água ultrapura; A-concentração de descarga de efluentes ( $200 \mu\text{g/L}$ ) e B- concentração equimolar ( $225 \mu\text{g/L}$ )......	48

**Figura 15-** Modelação cinética dos dados experimentais da acumulação de Chumbo pelos biossorventes em água ultrapura; A-concentração de descarga de efluentes (1000 µg/L) e B-concentração equimolar (415 µg/L)..... 51

**Figura 16-** Modelação cinética dos dados experimentais da acumulação de Mercúrio pelos biossorventes em água ultrapura; A-concentração de descarga de efluentes (50 µg/L) e B-concentração equimolar (400 µg/L)..... 54



## 1. Introdução

### 1.1. O recurso água e sua contaminação

A água é um recurso natural fundamental, indispensável tanto ao Homem, como a outros seres vivos, sendo um suporte essencial dos ecossistemas. Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente, constitui um dos principais fatores do desenvolvimento socioeconómico, da coesão social e da promoção ambiental.

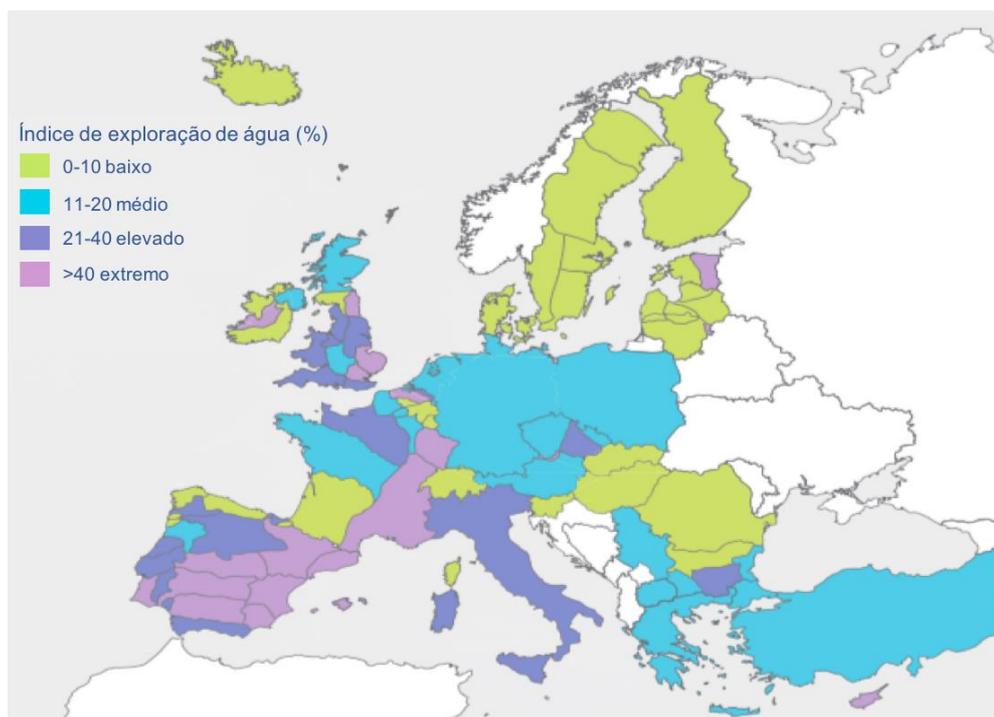
Das suas múltiplas utilizações, que incluem abastecimento doméstico ou industrial, produção de energia hidroelétrica, irrigação, pecuária, pescas, aquacultura, navegação e outras atividades recreativas e culturais, resultam efeitos que podem ser de natureza diferente. No caso de abastecimento urbano, a água consumida não é diretamente restituída às fontes de abastecimento iniciais. Outros casos podem não implicar a redução da sua quantidade, mas sim a deterioração da sua qualidade pelo uso que lhe é dado (UE, 2015).

Embora a Terra possua o título de “planeta azul”, devido ao facto de grande parte da sua superfície estar coberta por oceanos, a água potável é um recurso que está longe de ser abundante. Cerca de 97% da água mundial é salgada, e dos 3% correspondentes a água doce apenas 0,5% estão disponíveis para consumo humano.

Nas últimas décadas, observou-se um crescimento populacional incomparável e junto com ele, um acelerado ritmo de industrialização e exploração excessiva de recursos naturais (Adamu et al., 2015). Embora a qualidade de vida humana tenha melhorado substancialmente ao longo dos anos, é inevitável não ignorar que tal desenvolvimento ocorreu à custa da qualidade do ambiente sendo, por isso, urgente resolver os problemas ecológicos gerados (Dai et al., 2018; Jacob et al., 2018).

Os impactos das alterações climáticas tanto para o abastecimento de água, como para outros recursos em geral, estão a resultar numa crescente dependência de águas subterrâneas. Em muitos lugares, a água subterrânea está a ser esgotada mais rapidamente do que a sua reposição pela natureza, e a sua qualidade está a ser comprometida, como se pode verificar na **Figura 1** (Megdal, 2018).

Segundo a WWAP (*United Nations World Water Assessment Programme*), atualmente, dois terços da população mundial vive em áreas com escassez de água, pelo menos um mês por ano. E, cerca de 500 milhões de pessoas vivem em áreas onde o consumo de água excede os recursos hídricos renováveis localmente por um fator de dois.



**Figura 1-** Representação de zonas de stress hídrico na Europa (Adaptado de “Water Reuse Europe Review 2018 Board of Directors” 2018).

A disponibilidade de recursos hídricos está intrinsecamente ligada à qualidade da água, já que a contaminação das fontes de água pode proibir diferentes tipos de usos. Assim, a prevenção e controle da poluição e a proteção e melhoria da qualidade da água assumem uma relevância crucial nas políticas de desenvolvimento sustentável (Costa et al. 2018).

A generalidade das atividades humanas que utilizam água, produzem águas residuais. A quantidade de água residual produzida e a sua carga de contaminação têm aumentado continuamente em todo o mundo. Embora a água residual seja um componente crítico no ciclo de gestão da água, a água depois de usada é, muitas vezes, vista como um fardo a ser eliminado ou um incómodo a ser ignorado: “Por definição sensata, qualquer subproduto de uma operação química para a qual não há uso lucrativo é um desperdício. A maneira mais conveniente e menos dispendiosa de eliminar esses resíduos – pela chaminé ou pelo rio – é a melhor” (Haynes, 1954). Esta citação descreve as práticas de rejeição de resíduos industriais que eram comuns anteriormente e que se baseavam, em parte, na falsa percepção de que a dispersão de resíduos químicos industriais pelo ar ou pela água significava que os mesmos desapareceriam permanentemente. Durante o século XX, muitas indústrias descartaram livremente resíduos químicos no ambiente. Outras atividades humanas,

incluindo o uso de pesticidas agrícolas, o descarte de lixo doméstico em aterros sanitários e o uso generalizado de veículos motorizados, também contribuíram com enormes quantidades de produtos químicos antropogênicos no ambiente (Hemond & Fechner, 2015).

Os resultados desta negligência são, agora, óbvios. Os impactos imediatos, incluindo a degradação de ecossistemas aquáticos e doenças transmitidas pela água, provenientes de fontes de água doce contaminadas, têm implicações de longo alcance na qualidade de vida da população (WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), 2017).

Assim, perante a exigência sempre crescente, as águas residuais estão a ganhar importância como uma fonte alternativa e confiável de água, mudando o paradigma da gestão de águas residuais de “tratamento e *rejeição*” para “reutilização, reciclagem e recuperação de resíduos” (WWAP, 2017). Estas são ainda uma potencial fonte de energia, nutrientes, matéria orgânica e subprodutos úteis, rentáveis e sustentáveis, apresentando benefícios tanto a nível de segurança alimentar como energética.

De acordo com o último relatório da Comissão Europeia na implementação da Diretiva de Tratamento de Águas Residuais Urbanas (91/271/EEC), apenas a Grécia, Reino Unido, França, Itália, Malta, Chipre, Espanha, Portugal e Bélgica indicaram a reutilização das águas residuais a nível regular com percentagens de reutilização de 0,08% para o Reino Unido e 97% no Chipre. Sendo que, no total, apenas 2,4% das águas residuais tratadas são reutilizadas na Europa. Atualmente, em Portugal, somente 1,2% das águas residuais são reutilizadas, metade da média registada na UE [1]. Neste contexto, a UE apelou, recentemente, a uma transição para uma economia mais circular, que envolve a gestão da água, através da reutilização das águas residuais como um meio fundamental para aumentar o abastecimento de água e de reduzir a pressão sobre os recursos.

Em 2006, o potencial de reutilização de águas residuais, em volume, foi projetado para cerca de 3,222 milhões m<sup>3</sup>/ano. Em 2015, o volume reutilizado de água foi estimado de cerca de 1,100 milhões m<sup>3</sup>/ano representando cerca 2,4% das águas residuais urbanas tratadas e menos de 0,5% da água doce utilizada anualmente na UE (*Water Reuse Europe Review 2018 Board of Directors*, 2018).

Até o momento, existem poucos fatores regulatórios para incentivar a reutilização de água na Europa e a falta de clareza sobre os padrões de qualidade da água tem sido destacada como uma barreira à aceitação.

É de esperar que as novas iniciativas da UE sobre as normas de qualidade da água, nomeadamente sobre os padrões mínimos de qualidade da água para agricultura e para descarga em efluentes, ajudem a clarificar e estimular a implementação de projetos de reutilização de águas residuais. Em Portugal, a aposta na reutilização de águas residuais encontra-se em crescimento, com planos a ser desenvolvidos com intuito de atingir 15 a 20% de reutilização em cerca de 50 Estações de Tratamento de Águas Residuais [2].

## 1.2. Contaminação da água por elementos potencialmente tóxicos

A contaminação da água por metais e metaloides é um dos problemas ambientais mais importantes atualmente. Apesar da recente redução da poluição relativa à indústria em muitos países, muitos elementos tóxicos continuam a ser utilizados devido à sua importância tecnológica, resultando na produção de grande quantidade de resíduos com alto teor destes elementos (*Potentially Toxic Elements* - PTEs) (Febrianto et al., 2009; Rozumová et al., 2016).

Embora estes elementos existam naturalmente no ambiente, e alguns sejam essenciais para a saúde humana, uma quantidade excessiva pode ter efeitos negativos. O tratamento imperfeito de resíduos e/ou a descarga de águas residuais não tratadas representa um risco crítico para os ecossistemas, especialmente para a água superficial, a mais exposta à poluição por metais devido ao seu ambiente aberto para descarga de vários contaminantes (Adamu et al., 2015; Chowdhury et al., 2016; Jiang et al., 2017).

Os elementos potencialmente tóxicos (PTEs) caracterizam-se pela sua toxicidade, bioacumulação e persistência no ambiente (Singh & Kumar, 2017). Estes não são biodegradáveis, possuem a capacidade de migrar para águas superficiais ou subterrâneas e podem causar a fitotoxicidade em terras agrícolas, originando insegurança alimentar (Kelly-Vargas et al., 2012; Saranya et al., 2018).

Os PTEs podem ser acumulados em sedimentos abaixo das colunas de água, e agir como uma fonte de metais por ressuspensão. Alguns PTEs, como o chumbo e o mercúrio, podem entrar na atmosfera devido à poluição resultante de tráfego e de atividades industriais, sendo que estes podem posteriormente chegar à água junto com o escoamento superficial (Wu et al., 2014; G. Wang et al., 2015; Chowdhury et al., 2016).

As plantas incorporam estes elementos pela água e transmitem-nos para os animais (Jacob et al., 2018). A quantidade de metais e metaloides, vai assim, aumentando ao longo

da cadeia alimentar e os seus efeitos tóxicos são mais pronunciados nos animais de níveis tróficos mais elevados (Farooq et al., 2010).

Certos PTEs são tóxicos mesmo a baixas concentrações (como é o caso do mercúrio e chumbo), e apresentam múltiplos riscos para a saúde humana (Abdullah, 2013). Destacam-se a título exemplificativo danos nos rins, fígado, pâncreas e distúrbios nervosos. Portanto, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceram um limite máximo permissível para todos os PTEs em vários sistemas (Jacob et al., 2018).

A agência para substâncias prioritárias e registo de doenças (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR*), publica periodicamente uma lista de substâncias perigosas prioritárias, que têm em conta a reatividade e toxicidade do elemento, a quantidade existente no ambiente, a forma de contaminação e a potencial exposição humana (ATSDR, 2017). Nesta lista o chumbo encontra-se classificado em 2º lugar imediatamente a seguir ao arsénio, seguido pelo mercúrio, sendo que o cádmio se encontra na 7ª posição. Uma breve descrição destes elementos, aplicações e potenciais efeitos na saúde é feita seguidamente.

### 1.2.1. Chumbo

O chumbo é utilizado na produção de baterias, munições, dispositivos de proteção aos raios-X. Este elemento ocupa a posição número 2 na lista da ATSDR e devido ao risco para a saúde humana, o chumbo em tintas, produtos cerâmicos, calafetagem e solda de canos foi significativamente reduzido nos últimos anos (Atsdr & Sciences, 2008; Hodgson, 2004).

O chumbo causa efeitos negativos a longo prazo, de natureza toxicológica e neurotóxica que incluem danos cerebrais irreversíveis, anemia, encefalopatia, hepatite e síndrome nefrítica (Gupta & Ali, 2004; Lesmana et al. 2009).

### 1.2.2. Mercúrio

O mercúrio existe no ambiente, maioritariamente, em três formas químicas: mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), sais de mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$ ) e mercúrio orgânico, metilmercúrio (MeHg) e dimetilmercúrio (MeHgMe). O mercúrio inorgânico pode ser convertido em mercúrio orgânico através da ação de bactérias redutoras de sulfato, dando origem a MeHg, que é a forma mais tóxica de mercúrio (Hodgson, 2004).

A consciência dos efeitos da poluição por Hg na saúde começou na década de 1950, quando desperdícios químicos de uma indústria foram depositados na baía de Minamata, no Japão. Isto levou à acumulação de MeHg nos peixes, e como consequência, deu origem a efeitos devastadores para a saúde da população local, que tinha o peixe como a sua fonte principal de alimento (Grandjean, et al., 2010; Murata & Sakamoto, 2013; Ha et al., 2017;). Os sintomas desta exposição incluem distúrbios neurológicos, como ataxia, constrição do campo visual e distúrbios da fala, naquilo que ficou conhecido como a doença de Minamata (Ha et al., 2017).

A exposição crónica a baixas doses de Hg tem vindo a aumentar, e a “Food and Agriculture Organization” (FAO)/ “World Health Organization” (WHO), identificou que biliões de pessoas em todo o mundo que dependem de peixe como a fonte principal de proteína, estão em risco de exposição a MeHg (Ha et al., 2017; WHO/FAO., 2011).

### 1.2.3. Cádmio

A presença de cádmio no ambiente deve-se, sobretudo, à descarga de muitas indústrias, incluindo a galvanização metálica, baterias de cádmio-níquel, refinamento de petróleo, exploração mineira e eletrónica (Barreira et al., 2009; Hodgson, 2004). O cádmio pode provocar danos nos rins, destruição das membranas mucosas, danos ósseos, doença de *itai-itai*, assim como afetar a produção de progesterona e testosterona (Lesmana et al., 2009). Este ocupa a 7ª posição na lista das substâncias perigosas prioritárias.

### 1.2.4. Legislação reguladora da qualidade da água

Com intuito de proteger o ambiente e os seres humanos contra os efeitos adversos dos contaminantes metálicos, um grande número de instituições governamentais em todo o mundo estabeleceu limites máximos para os seus níveis nos sistemas aquáticos, bem como para descargas de efluentes (He & Chen, 2014).

Na União Europeia, as concentrações máximas de PTEs nos efluentes descarregados na água e nos solos, e os requisitos de qualidade necessários dependem da sua tipologia e fim, ou seja, para águas de consumo, águas superficiais ou águas de rega os valores limite são diferentes (Barreira et al., 2009).

A Diretiva 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, designada

resumidamente por Diretiva-Quadro da Água (DQA), entrou em vigor no dia 22 de Dezembro de 2000. A DQA é o principal instrumento da Política da União Europeia relativamente à água. Esta diretiva apresenta no Anexo X a “Lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água”, onde se encontram 33 substâncias, incluindo o mercúrio, chumbo e cádmio, e ainda, no Anexo VIII a “Lista Indicativa dos Principais Poluentes” onde é referido o arsénio e respetivos compostos. Desde o ano de 2000, a Diretiva 2008/105/CE e, mais recentemente, a Diretiva 2013/39/EU vieram substituir a inicial. Nesta última foram adicionados mais elementos na “Lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água” (por exemplo, dicofol e ácido perfluorooctanossulfónico), passando das 33 da lista original para as 45 substâncias.

A nível nacional, no ramo de qualidade da água, o Decreto-Lei n.º 236/98, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Nele encontram-se valores limite para a emissão de contaminantes inorgânicos na descarga de águas residuais em águas superficiais, territoriais, subterrâneas e no solo. O seu Anexo XVI é relativo à qualidade das águas destinadas a rega. O Decreto-Lei n.º 306/2007 tem como objetivo, estabelecer o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. O Decreto-Lei n.º 218/2015, uma alteração ao Decreto-Lei n.º 103/2010, estabelece normas de qualidade ambiental para as substâncias prioritárias e para outros poluentes, tendo em vista, assegurar a redução gradual da poluição provocada por estas.

Os valores máximos de arsénio, cádmio, mercúrio e chumbo permitidos para descarga nos efluentes (Decreto-Lei 236/98), em água para consumo humano (Decreto-lei 306/07) e em águas destinadas para rega (Decreto-Lei 236/98) encontram-se descritos na **Tabela 1**.

**Tabela 1-** Concentrações máximas de PTEs nos efluentes, água de consumo e em águas destinadas a rega (valor máximo recomendável).

1- Concentrações máximas permitidas pelo Decreto-lei 236/98 [4]

Contaminante	Efluente ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>1</sup>	Consumo ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>2</sup>	Rega ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>1</sup>
Arsénio	1000	10	100
Chumbo	1000	25	5000
Mercúrio	50	1	-
Cádmio	200	5	10
Crómio	2000	50	100

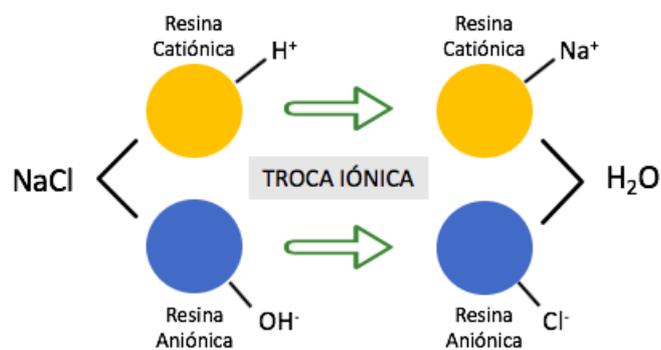
2- Concentrações máximas permitidas pelo Decreto-lei 306/07 [5]

### 1.3. Remoção de contaminantes da água: principais processos utilizados

Diversos métodos físico-químicos foram desenvolvidos para a remoção de contaminantes de soluções aquosas. Métodos tais como a coagulação e floculação, troca iónica, precipitação química, processos de filtração por membranas e adsorção por carvão ativado. Estes métodos apresentam, no entanto, múltiplas desvantagens, como altos custos operacionais, baixa seletividade, remoção incompleta e/ou produção de grandes quantidades de resíduos (Witek-krowiak et al., 2011; Jiang et al., 2017).

A coagulação e floculação seguidas de sedimentação e filtração são técnicas utilizadas para remover PTEs de águas residuais. Através de coagulantes como alumínio, sulfato de ferro ou cloreto de ferro, ocorre remoção devido à neutralização da carga das partículas, resultando na sua agregação/coagulação. O processo de floculação consiste na ação de polímeros para ligar as partículas em grandes aglomerados. Depois das partículas estarem floculadas em partículas maiores, estas podem ser removidas ou separadas por filtração. Esta técnica não consegue remover totalmente os metais das águas residuais, sendo necessário o acoplamento de outras técnicas de tratamento (Fu & Wang, 2011).

Troca iónica é uma técnica que utiliza uma resina sintética ou natural com capacidade de troca dos seus catiões pelos catiões metálicos da água contaminada (**Figura 2**) (Entezari & Tahmasbi, 2009). Apesar desta técnica ser seletiva para os metais, apresenta um elevado custo e um baixo número de metais removidos, quando comparada com outras técnicas (U. Farooq et al., 2010; Fu & Wang, 2011).



*Figura 2- Processo de troca iônica (Adaptado de [6]).*

Uma técnica não dispendiosa e eficiente, talvez a mais utilizada na indústria, é a precipitação química. Neste processo, compostos químicos reagem com os PTEs para formar precipitados insolúveis. Assim como na coagulação e floculação, estes precipitados podem ser separados da água por sedimentação e filtração (Fu & Wang, 2011). As desvantagens deste processo consistem em problemas de eliminação, devido à grande quantidade de lamas produzidas ricas em PTEs, e na baixa eficiência na remoção de PTEs presentes em baixa concentração (Farooq et al., 2010).

Os processos de filtração por membranas são processos de separação de partículas por membranas semipermeáveis. Estes processos podem ser ultrafiltração, osmose reversa, nano-filtração e eletrodialise, dependendo do tamanho das partículas a ser removidas. São processos que apresentam uma elevada eficiência, no entanto são dispendiosos e a presença de outros iões afeta negativamente a remoção (Farooq et al., 2010).

Um método atrativo para a remoção de PTEs de soluções aquosas é a sorção (Witek-krowiak et al., 2011). No âmbito dos sorventes, a sorção por carvão ativado é um método eficaz, capaz de remover em determinados casos até cerca de 99% de alguns iões metálicos (Dai et al., 2018; U. Farooq et al., 2010). O carvão ativado possui uma elevada área superficial, estrutura microporosa, distribuição uniforme do tamanho dos poros, alta porosidade, alta reatividade superficial, grande resistência mecânica e forte capacidade de sorção. No entanto, o alto custo desta abordagem e a impossibilidade de poder ser regenerado ou reciclado, levou à procura de alternativas (Dai et al., 2018).

Portanto, uma questão importante do ponto de vista da proteção ambiental, é a necessidade de desenvolver um método apropriado para a remoção de PTEs de águas contaminadas, que cumpra requisitos tecnológicos e económicos, para ser aplicado a escala industrial (Bădescu et al., 2018).

#### 1.4. A biossorção como processo de remoção de contaminantes de águas

Nas últimas décadas, a aplicação da biotecnologia no controlo e diminuição da contaminação por elementos potencialmente tóxicos, tem sido foco de investigação e, gradualmente, tornou-se um método alternativo aos tratamentos convencionais (Peng et al., 2018; Yahaya et al., 2009).

Uma dos métodos em desenvolvimento que tem atraído a atenção é a biossorção, que se baseia na ligação de PTEs a vários materiais biológicos (Pehlivan et al. , 2009; J. Wang & Chen, 2009). A maioria dos investigadores define biossorção como um processo passivo e metabolicamente independente (Volesky & Holan, 1995; Fomina & Gadd, 2014). A biossorção refere-se à capacidade natural da biomassa, para imobilizar componentes dissolvidos em água, como iões metálicos, na sua superfície e é geralmente uma reação rápida e reversível ( Pehlivan et al., 2009; Dai et al., 2018).

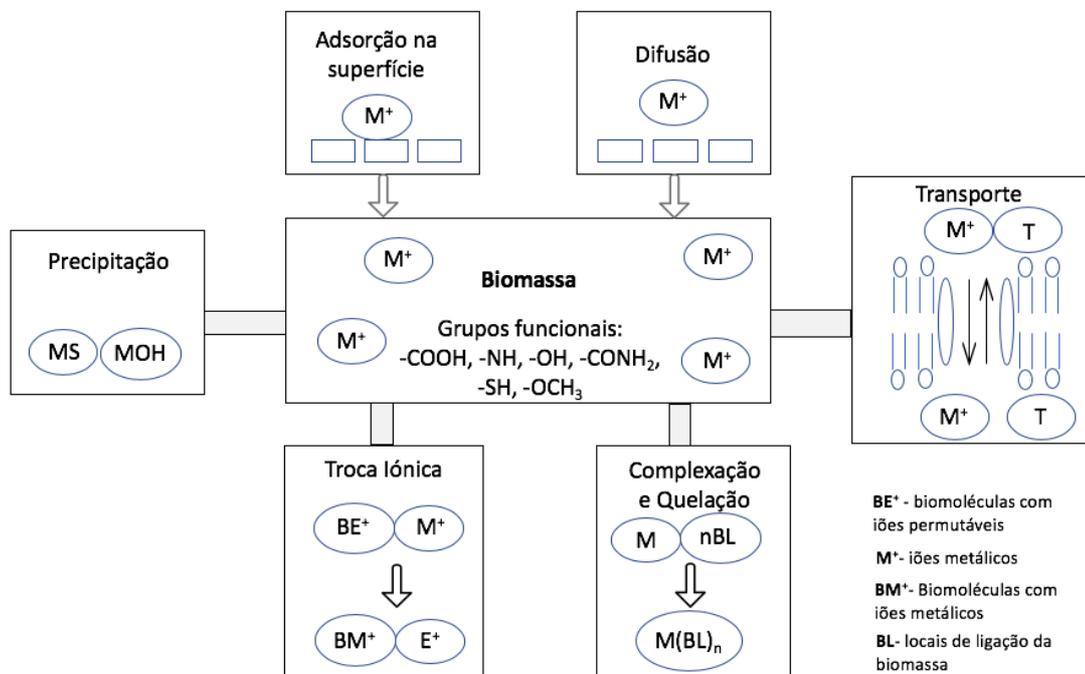
Apesar do prefixo “bio”, que denota o envolvimento de uma entidade biológica, a sorção é em si um processo físico-químico, que engloba três mecanismos diferentes, absorção, adsorção e troca iónica (Fomina & Gadd, 2014). Absorção consiste na incorporação de uma substância num outro estado físico (ex: líquidos sendo absorvidos por um sólido ou gases sendo absorvidos por um líquido). A troca iónica traduz-se na troca de componentes carregados entre eletrólitos. A adsorção é um fenómeno físico-químico onde um componente numa fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os compostos permanecem adsorvidos pela ação de diversos tipos de forças químicas, tais como ligações de hidrogénio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (Letterman, 1999).

Nos estudos de biossorção, os fenómenos de absorção são negligenciáveis, tendo os processos de adsorção e troca iónica o maior contributo. Michalak et al. , (2013) e Robalds et al., (2016) por exemplo, consideram biossorção como uma subcategoria de adsorção, onde o adsorvente é uma matriz biológica.

A biossorção envolve uma fase sólida, a biomassa (sorvente), e uma fase líquida, uma solução contendo iões metálicos e metaloides (solvato). O processo de remoção de solvato, baseia-se nas forças atrativas entre este e o sorvente (Robalds et al., 2016). Estas

forças atrativas ocorrem devido à biomassa ser composta, principalmente, por polissacarídeos, proteínas e gorduras, que possuem diversos grupos funcionais como grupos hidroxilo, carboxilo, sulfonato, tiol, amina, amida e fosfato, que são capazes de se ligar aos PTEs (Volesky, 2007; Witek-krowiak et al., 2011).

Os íons são atraídos e ligados à biomassa por um processo complexo, que compreende vários mecanismos como adsorção na superfície e poros, troca iônica, microprecipitação, quimiossorção (que inclui complexação e quelação), fisiossorção e aprisionamento em capilares e espaços da rede de polissacarídeos, devido à concentração, causando difusão através da parede e membrana celular ( Pehlivan et al., 2009; U. Farooq et al., 2010; Witek-krowiak et al., 2011; Fomina & Gadd, 2014; Robalds et al., 2016). A natureza complexa do mecanismo é mostrada na **Figura 3**. Se a interação entre o sorvente e o sorvato apresenta uma natureza física, ou seja, fisiossorção, as forças de atração são forças de van der Waals, forças fracas e, portanto, reversíveis. Por outro lado, se as forças de atração entre o sorvente e sorvato são devido a ligação química, a quimiossorção, o sorvato na superfície sólida é dificilmente removido, devido a estas forças serem mais fortes. Sob condições favoráveis, ambos os processos ocorrem simultaneamente ou alternativamente (De Gisi et al., 2016).



**Figura 3-** Mecanismo de biossorção (Adaptado de: Umar Farooq et al., 2010; Sud et al., 2008).

Estes mecanismos, diferem de acordo com a substância a ser sorvida, a origem da biomassa e o seu processamento ( Volesky & Holan, 1995; Gadd, 2009). Para estudar o mecanismo, é necessário conhecer a estrutura da parede celular da biomassa, uma vez que as paredes celulares diferem significativamente, dependendo do sorvente utilizado, assim como da solução (U. Farooq et al., 2010). A procura de sorventes altamente eficientes e baratos levou à investigação de todos os tipos de biomassa microbiana, vegetal e animal, e produtos derivados (Robalds et al., 2016). Assim, o termo *biossorvente* inclui o uso de biomassa, fungos, plantas, algas marinhas, leveduras e bactérias como sorventes (Pehlivan & Altun, 2008; J. Wang & Chen, 2009).

A presença de grupos funcionais na superfície dos biomateriais, não garante por si uma remoção eficiente dos PTEs, devido facto do processo de biossorção ser afetado por vários fatores, como o número de sítios ativos e a sua acessibilidade, a atividade química e a afinidade pelo metal alvo (Zhu et al., 2009; Šoštarić et al., 2018). Estes são fatores limitantes na aplicação de biossorventes no tratamento de água, sendo que a eficiência do processo depende, portanto, maioritariamente do tipo de biomassa utilizada, e por este motivo novos biomateriais são avaliados constantemente (Rozumová et al., 2016).

A biossorção apresenta bastantes vantagens quando comparada com outras técnicas convencionais. Oferece uma alternativa ecológica e económica para a descontaminação de água, permite a regeneração do biossorvente (contrariamente à adsorção em carvão ativado), tem possibilidade de recuperação do metal e não há necessidade de adição de nutrientes como no caso de estudos de bioacumulação (Pehlivan & Altun, 2008; Demirbas, 2008; Costa et al., 2018). A bioacumulação consiste num método metabolicamente ativo, realizado por células vivas. Para além de se ligarem à superfície, os contaminantes são também acumulados dentro do ciclo metabólico do organismo. Enquanto na biossorção não existe perigo de causar a toxicidade do sorvente, na bioacumulação existe tal perigo (Chojnacka, 2010).

A vantagem do baixo custo da biossorção permite a sua possível utilização no mercado das indústrias poluidoras (Demirbas, 2008). Vários processos propostos foram patenteados para aplicação comercial, cerca de 50 patentes foram desenvolvidas entre os anos de 1973 e 2011. No entanto, apesar do progresso inquestionável feito ao longo de décadas de pesquisa, a maioria dos processos de biossorção encontra-se ainda em escala laboratorial (Fomina & Gadd, 2014).

Um dos desafios da biossorção é a manipulação dos biossorbentes, de modo a melhorar o processo de biossorção, quer seja pelo aumento da sua eficiência na remoção em si, como por exemplo, a modificação física/mecânica, a combinação com sorbentes minerais, a modificação química, ou ainda, modificação biológica (Fomina & Gadd, 2014), ou pela melhoria na sua aplicação, como é o caso da imobilização e modificação magnética.

A eficiência da biossorção pode ser aumentada pela adição ou modificação de grupos funcionais nos biossorbentes (Maaloul et al, 2017; W. Ngah & Hanafiah, 2008). A modificação química inclui pré-tratamento para modificação dos locais de ligação e polimerização (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Na literatura, encontram-se múltiplos estudos onde é realizado um pré-tratamento aos biossorbentes de modo a aumentar a eficiência de remoção, principalmente pré-tratamento ácido. O tratamento com ácido cítrico, por exemplo, adiciona grupos carboxílicos na superfície dos biossorbentes, aumentando a adsorção de íons metálicos carregados positivamente (Altun & Pehlivan, 2012a).

A modificação física/mecânica dos biossorbentes, encontra-se presente na generalidade dos estudos e são usualmente processos simples e económicos. Esta modificação refere-se à fragmentação dos biossorbentes, à sua trituração, liofilização ou secagem térmica (Fomina & Gadd, 2014). O tamanho das partículas tem um papel vital na biossorção, pois partículas de menor tamanho apresentam uma maior área superficial; no entanto, quanto menores as partículas, mais difícil é a sua separação da fração aquosa, (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Uma alternativa para simplificar a separação dos biossorbentes da fração aquosa, consiste na preparação de biossorbentes com magnetização (Fomina & Gadd, 2014). Os biossorbentes são magnetizados, de modo a que sejam facilmente manipulados e recuperados da solução tratada por aplicação de um campo magnético externo (Zuorro A., 2014; Rozumová et al., 2016).

No que diz respeito à imobilização, a biomassa imobilizada e aprisionada numa matriz polimérica ou fixada na superfície de um suporte sólido, apresenta vantagens sobre o uso de partículas “livres”. Nomeadamente, no controlo do tamanho das partículas, na maior facilidade na recolha da biomassa e, aumenta a capacidade de biossorção e bioatividade da biomassa (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Tendo como exemplo células microbianas, vários estudos referem diferentes tipos de imobilização para células de algas. Quando imobilizadas em esferas de alginato de sódio ou cálcio, ou ligadas à superfície de nano fibras de quitosano,

estas revelam-se resistentes a ambientes adversos, como salinidade, toxicidade metálica e pH ( Fomina & Gadd, 2014; Eroglu et al., 2015; Perullini et al., 2015; Costa et al., 2018;). Outro estudo, utiliza biomassa de algas para a síntese de discos porosos com polietilenoimina, revelando que a incorporação desta aumenta a capacidade de sorção dos discos (S. Wang et al., 2017).

#### 1.4.1. Cascas de frutos secos como bioissorventes

Na vasta gama de biomassa que pode ser utilizada como bioissorvente, os resíduos agrícolas, que resultam do processamento ou do consumo de frutos ou vegetais como cascas e caroços, são uma potencial fonte natural, barata e abundante (Pavan et al., 2006). Estes resíduos possuem, geralmente, uma estrutura porosa, e podem ser utilizados como um biomaterial, o que vai não só reduzir o seu impacto ambiental, dando uma nova utilidade a estes resíduos, e conseqüentemente, alcançar o efeito de “tratamento de resíduos com resíduos” (Maaloul et al., 2017; Dai et al., 2018).

As cascas de frutos secos, especificamente, apresentam diversas vantagens em relação às demais. Estas cascas ao contrário das provenientes de outros frutos, não são perecíveis e não apresentam valor comercial (Rozumová et al., 2016).

As cascas de frutos secos pertencem à biomassa lenhinocelulósica que é composta maioritariamente por três componentes principais, celulose, hemicelulose e lenhina. A lenhina é uma macromolécula tridimensional aromática e sem estrutura fixa, é o principal componente da parede celular da biomassa e diminui sistematicamente da camada externa para a camada interna, tem como função conferir rigidez através de ligações químicas com hemicelulose e microfibrilas de celulose (Demirbas, 2008; Li *et al.*, 2018). A lenhina proporciona ainda várias características, como a resistência à deterioração e ataques biológicos, absorção de UV e impermeabilidade (Azadi *et al.*, 2013). Apesar de reclinável a um peso molecular relativamente baixo, a lenhina tem uma elevada resistência a reações químicas e apresenta uma alta área superficial. Este polímero apresenta na sua estrutura grupos carbonilo, hidroxilo, metilo, entre outros. A celulose e hemicelulose contém grupos funcionais com oxigénio, como grupos carbonilo, hidroxilo e grupos éter (Dai *et al.*, 2018). Estes grupos têm a capacidade de se ligar a iões metálicos pela partilha de um par de eletrões, formando complexos com os iões metálicos em solução. A composição química típica destas cascas é apresentada na **Tabela 2**, podendo variar de acordo com a origem das cascas.

**Tabela 2-** Composição de cascas de frutos secos.

<b>Biomassa</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Lenhina (%)</b>
Casca de amendoim <sup>1</sup>	16	39	28
Casca de amêndoa <sup>2</sup>	29	38	30
Casca de avelã <sup>1</sup>	25	37	30
Casca de noz <sup>2</sup>	28	36	44
Casca de pistáchio <sup>2</sup>	25	43	16

1 - (Saura-Calixto et al., 1983)

2 - (Li et al., 2018)

Vários estudos da literatura procederam à análise de cascas de frutos secos utilizando *Fourrier transform infrared* (FTIR). Pehlivan et al., (2009), analisaram cascas de amêndoa e avelã antes e após o processo de bio sorção. Foram descobertos grupos hidroxilo associados a macromoléculas (celulose e pectina, por exemplo), grupos C-H e grupos carboxilo livres e esterificados. Em Maaloul et al., (2017), cascas de avelã foram também analisadas revelando os mesmos resultados.

Mais recentemente, um estudo utilizando cascas de noz revelou a presença de vários grupos funcionais, como grupos hidroxilo, grupos C-H (presentes na celulose, hemicelulose e lenhina), grupos C=O, assim como grupos C-O, característicos de álcoois, ésteres e grupos carboxílicos (Segovia-Sandoval et al., 2018). Moussavi & Barikbin (2010), efetuou a mesma análise FTIR em cascas de pistáchio, observando os mesmos resultados. Foi, de facto, demonstrado que estes materiais apresentam uma superfície heterogénea, com diferentes grupos funcionais disponíveis para bio sorção de iões de carga positiva.

Uma revisão bibliográfica dos estudos mais recentes e relevantes, no âmbito da utilização de cascas de frutos secos como bio sorventes de iões metálicos, encontra-se resumida na **Tabela 3**, que inclui alguns detalhes experimentais dos estudos.

**Tabela 3-** Detalhes experimentais de alguns estudos de biossorção de PTEs com cascas de frutos secos como biossorbentes.

Artigo	Sorbente	Metal	Tipo de água	pH	Conc. inicial	msorbente vsolução	Tempo de contato	T (°C)	Tipo de sistema	% remoção/ capacidade de sorção	Granulometria	Tratamento prévio
(Vaghetti et al., 2009)	Casca de nozes pecã	Cu Mn Pb	Destilada	5-6	(10,00-1000,0 mg/L) [Cu] 0,15-15,7M [Mn] 0,18-18,2M [Pb] 0,048-4,8M	20,0-300,0mg/20,00mL (1-15 g/L)	5-360 min	-	Individual	Cu:1,35 mmol/g Mn:1,78mmol/g Pb:0,946mmol/g	0,45 mm	Lavagem: água destilada. Cozedura em 6 L de água durante 2 h. Lavagem com água destilada, secagem num forno a 70°C por 8 h. Trituração e peneiração.
(Pehlivan & Altun, 2008)	Casca de noz, avelã e amêndoa	Cr	Milli-Q	2-3,5	1mM	0,5g/20mL (25g/L)	100 min	25	Individual	Noz: 85,32% Avelã: 88,46% Amêndoa:55,00%	<100µm	Lavagem com água desionizada e secagem em forno a 100°C por 24 h
(Altun & Pehlivan, 2012a)	Casca de noz	Cr	Destilada	2-9	0,1-1,0 mM	0,1g/20 mL (5g/L)	5-240 min	25, 35, 50, 65	Individual	Sem tratamento: 0,154 mmol/g	<100µm	Lavagem com água desionizada e secagem num forno a 100°C 24 h.
										Com tratamento com ácido cítrico (CA): 0,596 mmol/g		Tratamento com CA: Adição de ácido 0,1-0,2 g/mL a 10 g de cascas (24 h) a 60°C. Aumento da T para 120°C 4h, mistura com água pura, filtração e lavagem com água pura. Secagem: forno a 45°C por 16 h.

(Wang et al., 2009)	Casca de noz	Cr	Desionizada	1-7	100 mg/L (1,92M)	5g/L	420 min	30	Individual	97,3%	<0,149 mm (100 mesh)	Lavagem com água destilada, secas a temperatura ambiente e trituradas.
(Witek-krowiak et al., 2011)	Casca de amendoim	Cu Cr	Destilada	2-5	10-1000 mg/L [Cu] 0,16-15,7M [Cr] 0,19-19,23M	0,01-20g/L	90 min	20-60	Individual	Cu: 25,39mg/g (0,400 mmol/g) Cr: 27,86 mg/g (0,536 mmol/g)	<30µm	Lavagem: água da torneira durante 1-2 h, água destilada várias vezes. Secagem: forno a 50°C por 24 h.
(Feizi & Jalali, 2015)	Casca de noz	Fe Mn Zn Ni Cu Cd	Destilada	4-8	100 mg/L [Fe]-1,79M [Mn]1,82M [Zn]-1,52M [Ni]-1,70M [Cu]-1,57M [Cd]-0,89M	2g/L	20-600 min	Ambiente	Individual e mistura	<b>I (mg/g):</b> Cd-76,9; 0,68mmol/g Cu-38,8; 0,61mmol/g Ni- 29,4; 0,50mmol/g Zn-33,3; 0,51mmol/g Mn-28,6; 0,52mmol/g Fe- 62,6; 1,12mmol/g <b>M(mg/g):</b> Cd- 8,3; 0,074mmol/g Cu-6,8; 0,11mmol/g Ni-4,5; 0,077mmol/g Zn-8,3; 0,13mmol/g Fe-8,3; 0,15mmol/g Mn-9,2; 0,17mmol/g	<1mm	Lavagem com água destilada três vezes, secagem em forno a 80°C durante 24 h.
(Abdelfattah et al. 2016)	Casca de amendoim	Pb Mn Cd Ni Co Fe Cr	Água recolhida de indústria de metal	3-8	[Pb]1,25mM [Fe]0,038M [Cr]0,86M [Cu]0,18M [Zn]0,18M [Cd]0,41M [Mn]0,95M	5g/L	1h	25	Mistura	Pb: 100% Fe: 95% Cr: 56% CN: 51% Cu: 45% Zn: 41% Cd: 38%	-	Lavagem: água da torneira e água desionizada. Secagem: forno a 80°C por 12 h. Segunda lavagem: água desionizada, HCl diluído, NaOH diluído e água desionizada. Secagem: forno a 80°C por 24 h.

		CN Cu Zn			[Co]0,71M [Ni]0,52M [CN]0,42M						Mn: 38% Co: 30% Ni: 24%		
(Rozumov á et al., 2016)	Casca de amendoim	Cd Pb	Desionizada	-	1-700 mg/L [Cd] 8,90mM-6,22M [Pb] 4,82mM-3,38M	0,2g/50mL (4 g/L)	60 min	Ambiente	Individual e mistura	<b>I(mg/g):</b> Pb-28,3; (0,137mmol/g) Cd-7,68 (0,0683mmol/g) <b>M(mg/g):</b> Pb-21,1 (0,102mmol/g) Cd-6,50 (0,0578mmol/g)	<0,50 mm	Trituração; suspensão de 3 g de sorvente em pó em 40 mL de metanol e 6mL de óxido de ferro (25,2 mg/mL); agitação durante 1h. Lavagem com metanol e secagem a temperatura ambiente.	
(Pehlivan et al., 2009)	Casca de avelã e amêndoa	Pb	Destilada	2-9	1mM (207,2 mg/L)	0,5g/80mL (6,25 g/L)	240 min	-	Individual	Avelã: 28,18 mg/g (0,136mmol/g) Amêndoa: 8,08 mg/g (0,0389mmol/g)	<75µm	Lavagem com água desionizada, secagem a 100°C durante 24 h.	
(Segovia- Sandoval et al., 2018)	Casca de noz	Zn	Desionizada	3,5,6, 7	60-600mg/mL (0,91-9,2M)	1,2 e 3g/995mL	1700 min	25	Individual	Sem tratamento: 17,21 mg/g (0,263mmol/g)	0,45mm	Lavagem com água destilada, secagem a 75°C durante 24 h. Trituração e peneiração.	
										Com tratamento com ácido cítrico (CA) (2M): 27,86 mg/g 0,426mmol/g		Tratamento com CA: adição de 20 g de sorvente a 200 mL de CA(2M), 2 h a 60°C. Arrefecimento (3h), secagem a 80°C (24 h), aumento da T para 110°C (3 h). Lavagem com água desionizada. Secagem a 80°C (24 h).	

(Maaloul et al., 2017)	Casca de amêndoa	Cu	Desionizada	1- 6	200 mg/L [Cu]-3,14M	0,1g /25mL (4g/L)	5-180 min	30-60	Individual	Branqueamento (BAS): 18,71 mg/g (0,294mmol/g)	<0,25mm	BAS: (1) aquecimento com etanol e clorofórmio a temperatura ambiente; (2) alcalinização por adição de NaOH a 80-90°C; (3) deslignificação na presença de NaClO a 70°C.
										BAS Liofilizadas (L-BAS): 28,27 mg/g (0,445mmol/g)		L-BAS: BAS liofilizada a 70°C a 0,1 mbar.
(Moussavi & Barikbin, 2010)	Casca de pistáchio	Cr	Águas residuais de galvanização de Cr	2	25 mg/L [Cr]-0,48M	1; 1 ,5; 2g/L	3-60 min	25	Individual	100% para 2g/L	0,074mm (200 mesh)	Secagem ao ar por 3 dias.

A partir da análise da **Tabela 3**, é possível concluir que na generalidade todos os estudos efetuados utilizaram água destilada ou desionizada, sendo que apenas dois estudos usaram águas residuais.

No trabalho de Abdelfattah et al. (2016), foi utilizada água recolhida de uma indústria, e utilizadas cascas de amendoim como bioissorvente. Nesta solução foram encontrados iões de  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $CN^{-}$  em concentrações de 1,25, 0,038, 0,86, 0,18, 0,18, 0,41, 0,95, 0,71 e 0,52 mol/L, respetivamente. O pH desta solução foi de aproximadamente 6,6 e, uma vez que o pH ótimo de remoção das cascas de amendoim identificado em testes prévios foi de 6, este não foi ajustado. Foi aplicada uma dose de bioissorvente de 5 g por litro de solução durante apenas 1 hora. Não é referida a granulometria utilizada para as cascas, no entanto, a solução foi filtrada após a experiência de bioissorção. Após a experiência de bioissorção, foram obtidas eficiências de 100%, 95%, 56%, 51%, 45%, 41%, 38%, 38%, 30% e 24% para  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $CN^{-}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , respetivamente. É necessário notar que, a concentração molar de Pb na solução era a mais baixa quando comparada com as restantes, sendo que o elemento químico com maior concentração em solução, com uma concentração molar de 0,95 M, é o Mn que apresentou uma percentagem de remoção de 38%.

No estudo Moussavi & Barikbin (2010), foi utilizada água residual da galvanização de crómio. O pH desta solução foi determinado (2,1), assim como a concentração inicial de crómio na solução, 0,48 M (25 mg/L). O bioissorvente utilizado foram cascas de pistáchio com uma granulometria de 0,074 mm. Estas não sofreram qualquer tratamento ou modificação química. A experiência de bioissorção foi realizada durante 1 hora, com uma razão de massa de sorvente/ volume de solução de 1, 1,5 e 2 g/L e a eficiência de bioissorção desta experiência foi de 87,5, 99,1 e 100%, respetivamente.

Em relação aos bioissorventes dos estudos encontrados na literatura, estes apresentam granulometrias extremamente baixas, dado que na maioria dos estudos estas são inferiores a 1 mm. Em dois estudos os bioissorventes apresentam granulometrias inferiores a 100  $\mu m$  (Altun & Pehlivan, 2012; Pehlivan & Altun, 2008).

Em Pehlivan & Altun, (2008) a experiência de bioissorção utilizou cascas de noz, avelã e amêndoa como bioissorventes na remoção de crómio de uma solução sintética. Foi utilizada, para além de uma granulometria bastante pequena, uma massa elevada de

biossorvente por litro de solução (25 g/L). As percentagens de remoção obtidas foram de 85,32%, 88,46% e 55,00% para as cascas de noz, avelã e amêndoa, respetivamente.

Nos estudos da bibliografia, a razão massa de sorvente por volume de solução oscila entre 0,01 e 25 g/L. A massa de sorvente utilizada foi, em média, de 3,25 g por litro de solução. No entanto, no estudo Pehlivan & Altun, (2008) como foi referido anteriormente foi utilizado 25 g de biossorvente por litro de solução. É de notar que, quanto mais elevada a massa de biossorvente maior é o número de sítios ativos disponíveis para o mecanismo de biossorção e esta torna-se, portanto, mais eficiente. Algo referido, por exemplo, no artigo Witek-krowiak et al., (2011), onde foram testadas massas de 0,1 a 18 g de biossorvente (casca de amendoim), por litro de solução, e se verificou um aumento linear na eficiência de remoção, com o aumento da massa de biossorvente, até à concentração máxima de 10g/L. A partir deste valor o aumento na eficiência torna-se mais moderado.

Os valores de pH dos estudos publicados variaram entre 1 e 9, porém a maioria apresenta valores de pH inferiores a 7, sendo o intervalo de 2 a 7 o mais estudado. Estudos que testaram o efeito do pH na eficiência de remoção, como por exemplo Altun & Pehlivan, (2012), apontaram um pH inferior a 3 como pH ótimo para o biossorvente estudado (cascas de noz) enquanto Segovia-Sandoval et al. (2018) apresentam um pH ótimo de 6. Contudo, os elementos estudados eram diferentes, no primeiro o crómio e no segundo o zinco. Noutro estudo, Abdelfattah et al., (2016) estudaram um valor de pH de aproximadamente 5 para cascas de amendoim, assim como Witek-Krowiak et al., (2011). Em ambos os estudos foram analisados o Cu e o Cr. É sabido que, o pH pode afetar a protonação dos grupos funcionais da biomassa, e assim, a captação dos elementos será maior a pHs mais baixos, normalmente inferiores a 7. Quando o pH é demasiado baixo, a concentração de protões aumenta e, aumenta, consequentemente, a competição pelos sítios ativos na superfície dos biossorventes. Com um pH demasiado elevado, os iões tendem a precipitar, dada a elevada concentração de aniões hidroxilo em solução.

Relativamente ao pré-tratamento dos biossorventes, a revisão da literatura indica na maioria modificações físicas, principalmente trituração, lavagem e secagem em estufa, sendo que apenas num estudo os biossorventes foram também liofilizados (Maaloul et al., 2017). Neste estudo, foram obtidos melhores resultados para as cascas liofilizadas, verificando-se uma capacidade de sorção de 0,445 mmol/g, comparativamente a 0,294 mmol/g nas cascas não liofilizadas.

Em relação a modificações químicas, ainda neste estudo, os biossorventes sofreram um tratamento com etanol e clorofórmio, seguido de alcalinização com NaOH e tratamento com NaClO. Em Altun & Pehlivan, (2012) e Segovia-Sandoval et al., (2018) as cascas de noz foram tratadas com ácido cítrico. Em ambos os estudos, foram obtidos melhores resultados para os biossorventes que sofreram tratamento, uma vez que este tratamento teve como objetivo a adição de grupos carboxilo. Mais recentemente, Segovia-Sandoval et al., (2018) obteve uma capacidade de sorção de, aproximadamente, o dobro para as cascas sujeitas ao pré-tratamento (0,426 mmol/g), em relação às cascas sem tratamento (0,263 mmol/g). Em Altun & Pehlivan, (2012) esta diferença fez-se notar ainda mais, obtendo-se uma eficiência de 0,596 mmol/g para os biossorventes com tratamento, e de 0,154 mmol/g para os biossorventes sem tratamento químico.

Em Abdelfattah et al., (2016) os biossorventes para além de lavados com água destilada foram tratados com HCl diluído assim como com NaOH diluído. Em contrapartida, Rozumová et al., (2016) submeteu os biossorventes a uma modificação magnética com metanol e óxido de ferro, de modo a facilitar a sua separação da fração líquida.

Nos trabalhos publicados, a concentração inicial da solução varia entre os 0,1 mM e os 19,23 M, mas a maior parte das soluções apresentam concentrações em média de 4,5 M. É importante referir que, estas soluções são maioritariamente de um metal, apenas em três estudos foram utilizadas misturas de metais em solução.

Na generalidade, os estudos apresentam experiências de biossorção a temperatura ambiente, ou a 25°C. Três estudos, no entanto, demonstram o processo de biossorção a temperaturas mais elevadas, como por exemplo Altun & Pehlivan, (2012) apresentam temperaturas de 35, 50 e 60°C, Witek-krowiak et al., (2011) de 20-60°C e Maaloul et al., (2017) de 30-60°C. Em todos estes é descrito um ligeiro aumento na capacidade de biossorção com o aumento da temperatura. No entanto, é também referido que a capacidade de biossorção diminui com temperaturas demasiado elevadas, o que pode ser devido à danificação dos sítios ativos de ligação na biomassa.

## 2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal, avaliar a potencial utilização (e valorização) de resíduos de indústrias alimentares, nomeadamente cascas de frutos secos, na remoção de elementos potencialmente tóxicos de águas, com vista à sua reutilização.

Os objetivos específicos do trabalho incluem:

- Avaliar e comparar a eficiência de cinco biossorbentes (cascas de noz, amendoim, pistáchio, amêndoa e avelã) na remoção de cádmio, mercúrio e chumbo em água contaminada num sistema aquoso monoelementar e multielementar.

- Avaliar a seletividade dos biossorbentes relativamente aos elementos potencialmente tóxicos em estudo e identificar possíveis mecanismos envolvidos na sua remoção da água.

- Estabelecer uma utilização futura dos biossorbentes e da água tratada com base nas concentrações residuais alcançadas.

### 3. Materiais e métodos

De modo a responder aos objetivos deste trabalho, foram realizadas experiências de biossorção, para cinco cascas de frutos secos, casca de amendoim, avelã, amêndoa, noz e pistáchio.

Nas **Tabela 4** e **Tabela 5**, encontram-se mencionados os equipamentos e reagentes utilizados neste trabalho.

#### 3.1. Equipamentos e reagentes utilizados

**Tabela 4-** Equipamentos utilizados neste trabalho.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Espetrofotômetro de Fluorescência Atômica com Gerador de Vapor Frio (CV-AFS)	PSA Analytical	Merlin 10,023
Balança analítica	Gibertini	E 42 S
Medidor de pH	WTW	inoLab pH 720
Placa de agitação magnética	Fisher Scientific	FB 15002
Micropipeta	Eppendorf	-
Estufa	MMM-Group	Venticell
Destilador de água	GFL	2001/4
Sistema Água Ultrapura	Interface	Milli-Q Plus 185
Moinho de Água	Retsch	RM 200
Espetrofotômetro de emissão atômica com plasma induzido acoplado (ICP-OES)	Jobin Yvon	70 Plus
Espetrofotômetro de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS)	THERMO Fisher	X Series
Moinho de café	Sinbo	SCM 2930

Na **Tabela 5** apresenta-se a lista de reagentes utilizados, que foram sempre de qualidade pró-analítica (PA), obtidos diretamente de fornecedores e sem se proceder a qualquer modificação adicional.

**Tabela 5-** Reagentes utilizados neste trabalho.

<b>Reagentes</b>	<b>Fornecedor</b>
Nitrato de Mercúrio (II) 1000 mg/L	Merck
Nitrato de Cádmio (II) 1000 mg/L	Merck
Nitrato de Chumbo (II) 1000 mg/L	Merck
Ácido nítrico 65% (m/m)	Merck
Ácido clorídrico 37% (m/m)	Merck
Cloreto de estanho (II) di-hidratado	Merck
Hidróxido de Sódio (1 M)	José M. G. Santos

### 3.2. Lavagem do material de laboratório

Todo o material laboratoria, utilizado no trabalho prático, foi submetido a um rigoroso processo de lavagem, de modo a garantir que não ocorra nenhum tipo de contaminação na gama de concentrações de trabalho utilizada.

Os frascos *Schott* de 25 mL, utilizados no armazenamento das amostras de água, foram lavados abundantemente com água da torneira e água destilada, antes de serem deixados em ácido nítrico 65% (v/v) durante 24 horas. Após esta primeira lavagem são novamente passados por água da torneira, água destilada e mergulhados numa solução de ácido nítrico 25% (v/v) durante 24 horas. Após este período são passados abundantemente por água destilada, colocados a secar, e posteriormente guardados até nova utilização.

Os frascos *Schott* de 1 L utilizados nas experiências de biosorção, foram lavados com água da torneira e água destilada, sendo posteriormente cheios com uma solução de ácido nítrico 25% (v/v) durante um mínimo de 2 dias. Seguidamente os frascos são lavados novamente com água da torneira e água destilada antes de serem colocados a secar.

O restante material de vidro utilizado foi lavado com água da torneira, água destilada e água ultrapura, ou solução de ácido nítrico 2% (v/v) no caso dos balões volumétricos usados na preparação dos padrões de Hg. As unidades de filtração foram lavadas com água ultrapura antes da sua utilização, e com água da torneira, água destilada e ácido nítrico 25% (v/v) durante 24 horas, após serem utilizadas.

### 3.3. Tratamento prévio dos bioissorventes

A manipulação dos bioissorventes realizada neste trabalho consistiu apenas na sua modificação física/mecânica. Esta abordagem foi escolhida devido a ser um processo simples e económico.

Antes da sua utilização nos ensaios, todas as cascas foram trituradas num moinho de Água, à exceção da casca de amendoim, onde foi utilizado um moinho de café. Estas foram seguidamente peneiradas, e selecionadas as que apresentavam granulometria entre 1 e 2 mm (*Figura 4*). Após este processo, as cascas foram lavadas abundantemente em água da torneira, metade destas em água a temperatura ambiente (22°C), e a restante metade em água a 100°C. Posteriormente, foram secas numa estufa a 35°C, durante 2 dias.



*Figura 4- Casca de avelã triturada, com granulometria entre 1 e 2 mm.*

### 3.4. Experiências de bioissorção

Os ensaios de bioissorção foram realizados em frascos *Schott* de 1 L, onde cada bioissorvente foi colocado em contacto com uma solução contaminada com cada PTE, sob agitação magnética constante (450 rpm), a temperatura ambiente. A massa de bioissorvente foi sempre 0,5 g por litro de solução.

Os bioissorventes utilizados foram cascas de amendoim, amêndoa, avelã, noz e pistáchio.

Foram realizados ensaios tanto em água ultrapura como em água mineral (marca Serra da Estrela), aos quais se adicionou uma quantidade pré-determinada de solução comercial de cada um dos PTEs em estudo. As concentrações de PTEs utilizadas,

consistiram nas concentrações máximas permitidas por lei para a descarga em efluentes de cada PTE (Decreto-lei 236/98) e uma concentração equimolar de 2  $\mu\text{mol/L}$ . As respectivas concentrações em  $\mu\text{g/L}$  encontram-se resumidas na **Tabela 6**.

**Tabela 6-** Concentrações dos PTEs em estudo em  $\mu\text{g/L}$ , correspondentes a 2  $\mu\text{mol/L}$

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>
Cádmio	225
Chumbo	415
Mercúrio	400

Utilizando NaOH 0,1 mol/L e 1 mol/L, juntamente com HNO<sub>3</sub> diluído (2% v/v), ajustou-se o pH das soluções para um valor entre 6,5 e 7,0, de modo mimetizar o pH da água mineral.

As soluções foram deixadas a pré-equilibrar durante um período de pelo menos 12 horas, antes do início dos ensaios. Precedendo a adição do bioissorvente, foi recolhida uma amostra da solução (tempo zero), de modo a confirmar a concentração inicial de cada PTE em solução.

Foram retiradas alíquotas de 5 mL nos tempos 0, 15 e 30 minutos e 1, 3, 6, 9, 24 e 48 horas. As amostras para quantificação de mercúrio foram recolhidas para frascos *Schott* de 25 mL, enquanto para a quantificação de cádmio e chumbo usaram-se tubos de poliestireno. As amostras recolhidas foram acidificadas com 25  $\mu\text{L}$  de HNO<sub>3</sub> (65% v/v), de modo a obter um pH inferior a 2, e armazenadas a 4°C até ao momento de análise.

Todas as experiências de bioissorção foram acompanhadas de ensaios de controlo, de modo a avaliar a incerteza associada aos resultados de bioissorção. Estas soluções apresentam as mesmas condições experimentais, mas sem a presença de bioissorvente. De modo a avaliar possíveis perdas dos PTEs em estudo, que não ocorram devido ao processo de bioissorção.

### 3.5. Quantificação de elementos potencialmente tóxicos

#### 3.5.1. Quantificação de mercúrio

A quantificação de mercúrio em solução foi realizada usando a técnica de fluorescência atômica com gerador de vapor frio (CV-AFS – *Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy*) (**Figura 5**). Esta técnica é aplicável quando o analito de interesse volatiliza facilmente, isto é, tem pressão de vapor considerável, não necessitando de equipamentos adicionais para proceder à atomização e separação da amostra.

Nesta técnica, a amostra, o branco (água ultrapura) e o agente redutor (cloreto de estanho) são bombeados nas proporções requeridas pela reação química, através de bombas peristálticas em direção à célula de mistura, programada para direcionar o branco ou a amostra, alternadamente, para a purga. A reação ocorre na célula de mistura, onde o agente redutor reage com a amostra, reduzindo o  $\text{Hg}^{2+}$  em solução a mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ). A mistura resultante, assim como 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 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 ( $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ), é colocada perpendicularmente ao detetor, evitando interferências com radiação fluorescente, sendo a intensidade da radiação de ressonância emitida, utilizada para a quantificação.

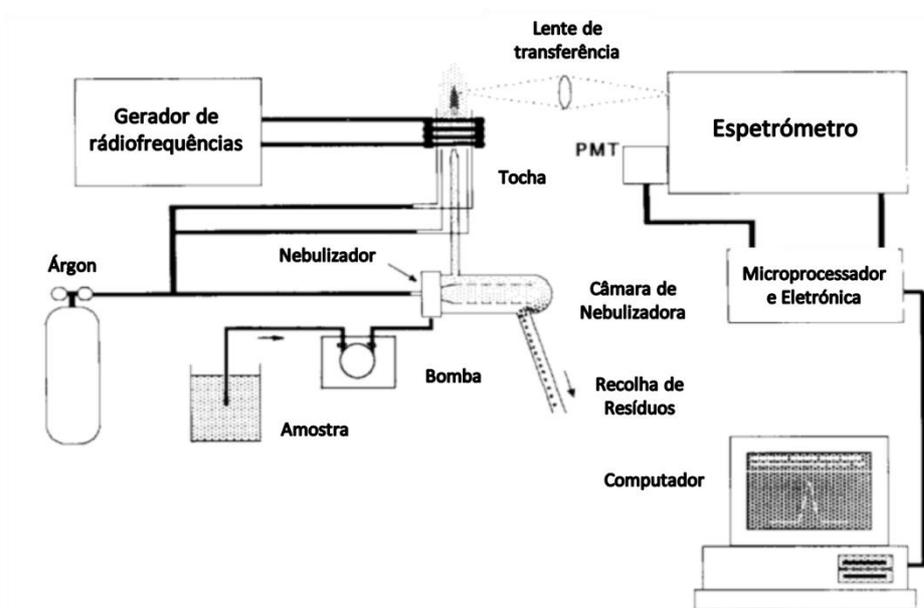


**Figura 5-** Equipamento de Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy (CV-AFS) [7].

### 3.5.2. Quantificação de cádmio e chumbo

No que diz respeito à quantificação de cádmio e chumbo presentes na água recorreu-se à espectrometria de emissão atômica com plasma induzido acoplado (ICP-OES), assim como à espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS). Esta quantificação foi efetuada no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro.

No método de ICP-OES, o plasma gerado pela ionização de uma corrente de argón, dentro de um intenso campo eletromagnético, permite atomizar e excitar a amostra proveniente do nebulizador. A amostra, ao regressar ao estado fundamental, emite radiação com comprimentos de onda específicos dos componentes que a constituem, possibilitando a análise de vários elementos simultaneamente, numa grande variedade de concentrações. Os componentes principais do ICP-OES encontram-se na **Figura 6** (Boss, 1997).



**Figura 6** – Representação esquemática de um ICP-OES (Adaptado de Boss, 1997).

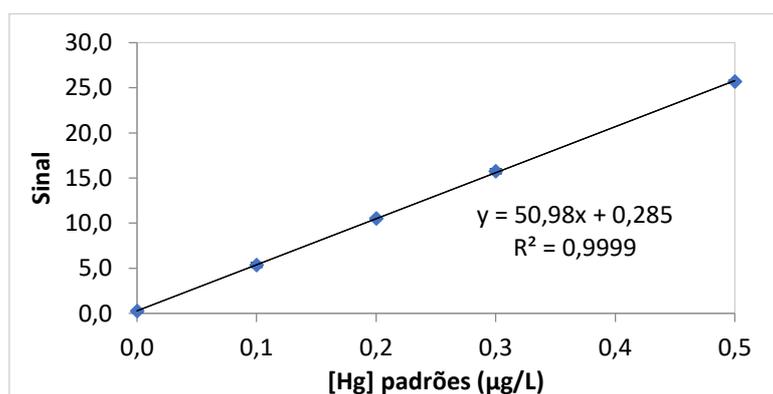
No ICP-MS, a amostra é ionizada com uma fonte de plasma indutivo e os iões são separados e quantificados utilizando um espectrofotómetro de massa (Seiler et al., 1994). O espectrofotómetro de massa divide e quantifica as moléculas ionizadas de acordo com a sua razão massa/carga (Ewing, 1997). Este é um método multielementar, visto que permite uma determinação sequencial ou simultânea de todos os elementos e apresenta uma elevada resolução.

### 3.6. Controlo de qualidade dos resultados

#### 3.6.1. Quantificação de Mercúrio

A concentração de mercúrio nas soluções aquosas foi determinada através de uma reta de calibração (**Figura 7**), composta por 5 padrões de concentração entre os 0,0 e 0,5 µg/L, preparados e analisados diariamente. Os padrões foram preparados em balões volumétricos por diluição da solução padrão comercial de Hg 1000 mg/L em ácido nítrico (2% v/v).

Cada padrão foi lido em duplicado, com coeficiente de variação aceitável entre leituras de 5%. Após a obtenção de um bom coeficiente de correlação entre a intensidade do sinal e concentração dos padrões ( $R^2 > 0,9990$ ), inicia-se a análise das amostras. São realizadas, pelo menos, três leituras de cada amostra, alternando com, no mínimo, 2 brancos entre cada amostra. A cada 4 amostras, os padrões foram analisados novamente, de modo a garantir a validade da calibração ao longo do período de trabalho.



*Figura 7- Exemplo de uma reta de calibração de mercúrio por CV-AFS.*

Neste método foi assumido como limite de quantificação o valor do padrão 0,1 µg/L e não foram aceites valores inferiores a este.

#### 3.6.2. Quantificação de Cádmio e Chumbo

A quantificação de cádmio e chumbo foi realizada num equipamento ICP-OES, usando curvas de calibração. Os limites de quantificação do método (estipulados como sendo a concentração do menor padrão da reta de calibração) foram de 4 e 20 µg/L para o cádmio e chumbo, respetivamente. A precisão (variação entre réplicas) foi sempre inferior a 10%.

No caso do equipamento ICP-MS, as curvas de calibração para a quantificação dos contaminantes inorgânicos foram obtidas a partir de 9 padrões (0,1 – 100 µg/L), preparados por diluição de soluções padrão Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> numa solução de ácido nítrico (2% v/v).

### 3.7. Modelação cinética

A cinética é um aspeto importante a considerar quando se trata de avaliar um processo de remoção. A taxa de bioissorção de um determinado PTE por um bioisorvente, é um passo importante na avaliação da aplicabilidade deste processo, com o tempo de permanência do sorvente e as dimensões do reator a serem dependentes da cinética do sistema (Ho, 2006). Modelos matemáticos podem ser utilizados para descrever o comportamento dos processos de bioissorção em diferentes condições experimentais. Vários modelos cinéticos têm sido sugeridos para este fim, sendo que os mais utilizados são o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO), o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) e o modelo de Elovich (Henriques et al., 2017; Ho, 2006).

O modelo PFO foi uma das primeiras equações de cinética estabelecidas para a sorção em superfícies sólidas num sistema de sorção sólido/líquido. É amplamente utilizado e baseia-se na capacidade de sorção do bioisorvente (Letterman, 1999), assumindo que esta é proporcional ao número de locais ativos ocupados no bioisorvente pelos PTEs da solução (Ho et al., 2000). Em muitos casos, o modelo de PFO não se ajusta a toda a faixa de tempo, e assim ao utilizar esta equação há que ter em conta que, por vezes, a quantidade de sorvente sorvido por grama de sorvente no equilíbrio,  $q_e$ , é desconhecido e é necessário extrapolar os dados experimentais para tempo infinito ou por tentativa erro (Letterman, 1999). O modelo de PSO é também baseado na capacidade de sorção da fase sólida e geralmente relata o comportamento do processo durante todo o tempo de contacto.

O modelo de Elovich, é utilizado no estudo de cinética de quimiossorção, e baseia-se na existência de interação química entre os iões e os grupos funcionais que se encontram à superfície do sorvente. Uma vantagem de utilizar este modelo é não existir a necessidade de conhecer a situação de equilíbrio, pois este pode ser calculado a partir do modelo, assim como a taxa de bioissorção (Ho, 2006).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos depende da avaliação do coeficiente de correlação da curva de ajuste ( $r^2$ ), que deve de ter um valor próximo de 1, para que o ajuste

seja satisfatório. As respectivas equações destes modelos podem ser encontradas na **Tabela 7**.

**Tabela 7-** Modelos cinéticos e as suas respectivas equações químicas.

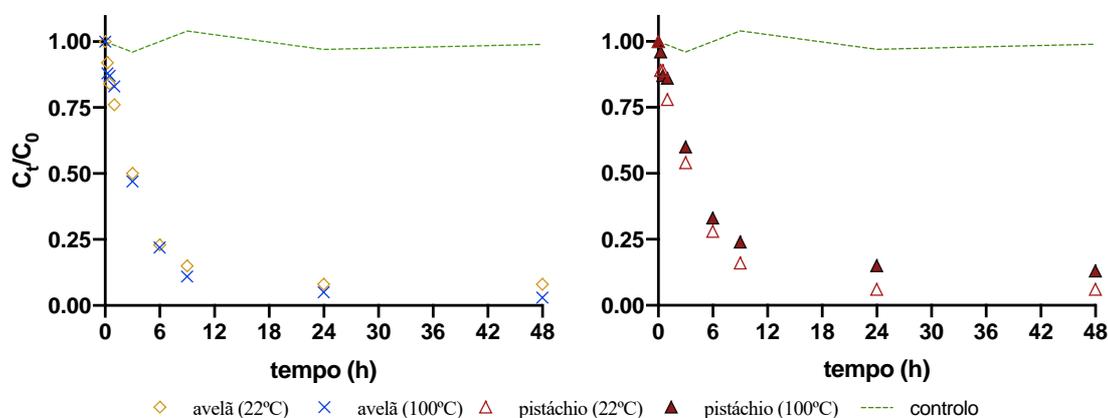
Modelo cinético	Equação química
PFO	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
PSO	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$

Onde,  $q_t$  ( $\mu\text{g/g}$ ) e  $q_e$  ( $\mu\text{g/g}$ ) são a quantidade de sorvato sorvido por grama de sorvente num determinado tempo  $t$ , e no equilíbrio, respetivamente;  $k_1$  e  $k_2$  são constantes de velocidade de sorção, sendo  $k_1$  de primeira ordem (h) e  $k_2$  de segunda ordem ( $\text{g}/\mu\text{g h}^{-1}$ ),  $\alpha$  é a taxa de sorção inicial ( $\mu\text{g/g h}^{-1}$ ) e  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{g}/\mu\text{g}$ ) (Henriques et al., 2017).

## 4. Resultados

A capacidade dos bioissorventes em remediar águas contaminadas, foi avaliada para soluções elementares de chumbo, cádmio e mercúrio, em água ultrapura e em água mineral. Quando os bioissorventes são expostos a água contaminada com cádmio, chumbo ou mercúrio, é esperada a bioissorção destes PTEs, dando origem à diminuição da sua concentração em solução, ao longo do tempo e, simultaneamente, ao aumento da concentração destes elementos nos bioissorventes.

Na **Figura 8** são apresentadas as concentrações normalizadas ( $C_t/C_0$ ) de cádmio em água ultrapura ao longo do tempo (curvas cinéticas), para uma concentração inicial igual ao valor máximo permitido em efluentes ( $200 \mu\text{g/L}$ ), quando em contacto com a casca de pistáchio e casca de avelã. São também apresentados os resultados obtidos na ausência de qualquer bioissorvente (controlos). Para cada bioissorvente são apresentados os dados correspondentes aos dois pré-tratamentos realizados, lavagem da casca em água a temperatura ambiente ( $22^\circ\text{C}$ ) e lavagem em água a  $100^\circ\text{C}$  ( $100^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8-** Concentrações normalizadas ( $C_t/C_0$ ) de cádmio ( $C_0=200 \mu\text{g/L}$ ) em solução ao longo do tempo.

Para avaliar se o pré-tratamento dos bioissorventes tem uma influência relevante na capacidade de remoção dos PTEs em estudo, as curvas cinéticas correspondentes aos dois pré-tratamentos (lavagem a  $22^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ ) foram comparadas usando o teste estatístico, Teste Wilcoxon bilateral, em amostras emparelhadas. Os resultados mostraram que, para a casca de avelã, não existiram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), embora a casca lavada com água a  $100^\circ\text{C}$  se tenha revelado, de um modo geral, mais eficaz na remoção de PTEs,

especialmente no caso do mercúrio, algo que também foi verificado de um modo geral para as restantes cascas.

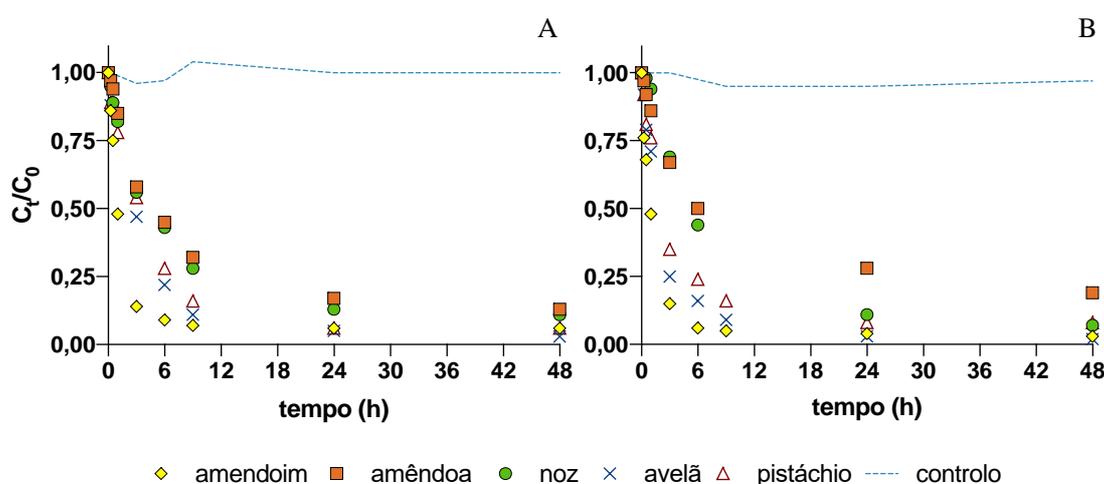
A casca de pistáchio revelou-se uma exceção a esta situação, pois neste caso a melhor capacidade de biossorção foi observada para a casca apenas lavada com água a temperatura ambiente ( $p < 0,05$ ). Assim, na apresentação de resultados posteriores, apenas se incluirão dados obtidos para o melhor pré-tratamento, isto é, para a casca de avelã, amendoim, amêndoa e noz lavadas com água a 100°C, e para a casca de pistáchio lavada com água a temperatura ambiente (22°C).

#### 4.1. Remoção em água ultrapura

A capacidade dos biossorbentes de remover PTEs, tais como cádmio, chumbo e mercúrio foi avaliada em água ultrapura, para soluções monoelementares, em dois cenários de contaminação diferentes, o primeiro com os elementos em concentração igual à permitida por lei para a descarga de efluente e um segundo com os PTEs todos em concentração equimolar (2  $\mu\text{mol/L}$ ). Seguidamente, são apresentadas as concentrações normalizadas ( $C_t/C_0$ ), em função do tempo, para os PTEs em estudo em água ultrapura.

##### 4.1.1. Cádmio

Na **Figura 9**, é possível verificar que para todos os biossorbentes em estudo, em ambas as concentrações, a remoção é rápida nas primeiras horas de contacto com os biossorbentes, atingindo posteriormente um estado de quase equilíbrio.



**Figura 9-** Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) de cádmio em função do tempo; A- concentração de descarga de efluentes (200  $\mu\text{g/L}$ ) e B- concentração equimolar (225  $\mu\text{g/L}$ ).

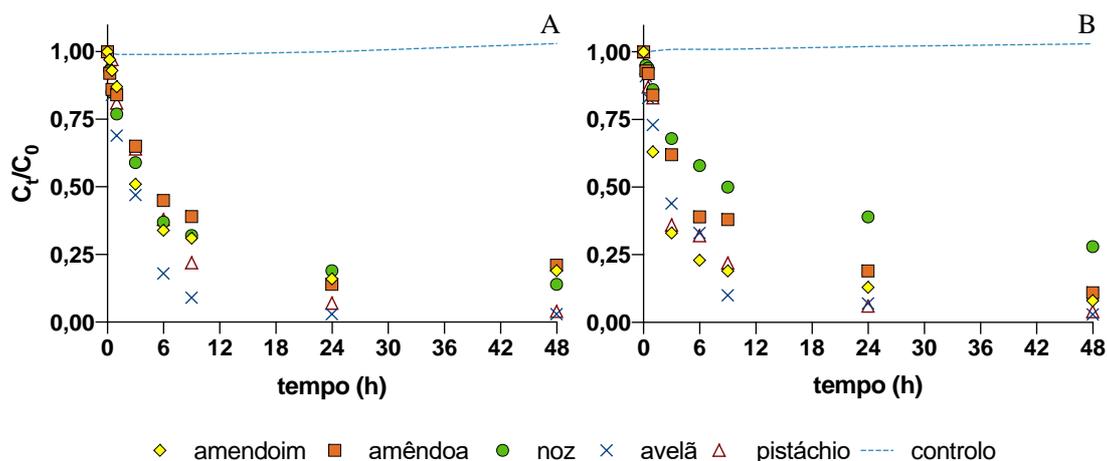
No caso da casca de amendoim a remoção é mais rápida, sendo que com este bioissorvente foi atingido um estado de equilíbrio ao fim de 6 horas de contacto, alcançando uma  $C_t/C_0$  de 0,09 para a concentração de descarga em efluente (200  $\mu\text{g/L}$ ), e ao fim das 48 horas uma  $C_t/C_0$  de 0,06. Para a concentração equimolar (225  $\mu\text{g/L}$ ), ao fim de 6 horas, o  $C_t/C_0$  foi de 0,06 e no fim das 48 horas o  $C_t/C_0$  foi de 0,03.

Na concentração de descarga de efluentes verifica-se que a casca de noz e de amêndoa apresentam comportamentos semelhantes (obtendo-se um  $C_t/C_0$  para a noz de 0,11 e de 0,13 para a amêndoa ao fim de 48 horas). Para a concentração equimolar, estes bioissorventes apresentam comportamentos diferentes, a casca de noz atingiu uma concentração normalizada de 0,07, enquanto que a amêndoa não ultrapassou os 0,19.

A casca de avelã e a casca de amendoim apresentam capacidades de bioissorção semelhantes para este elemento químico, e apesar de, com casca de amendoim, se verificar uma diminuição mais rápida da concentração, ao fim de 48 horas ambas atingem capacidades de bioissorção semelhantes. No caso da concentração equimolar, a casca de avelã atinge uma concentração normalizada de 0,02 e a casca de amendoim de 0,03. Para a concentração de descarga em efluente, a  $C_t/C_0$  da casca de avelã é igual a 0,03, tendo a casca de amendoim atingido 0,06.

#### 4.1.2. Chumbo

A **Figura 10** evidencia que no caso do chumbo, a casca de avelã e a casca de pistáchio apresentam curvas cinéticas semelhantes. Para a casca de avelã, verifica-se um decréscimo inicial acentuado da concentração de chumbo para as duas concentrações, sendo que, posteriormente, a remoção do chumbo foi mais lenta, tendo sido atingido o estado de equilíbrio ao fim de 24 horas, com um  $C_t/C_0$  de 0,03, tanto para a concentração de descarga de efluentes, como para a concentração equimolar. A casca de pistáchio apresenta uma cinética mais lenta, mas ao fim de 48 horas, apresenta uma capacidade de remoção semelhante à casca de avelã, atingindo uma concentração normalizada de 0,04, em ambas as concentrações.



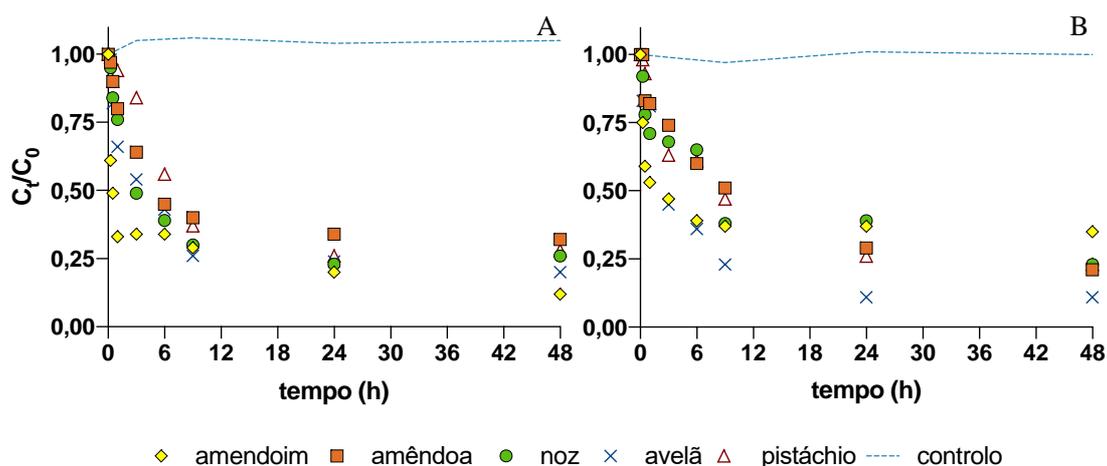
**Figura 10-** Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) para o chumbo em função do tempo; A- e concentração de descarga de efluentes (1000  $\mu\text{g/L}$ ) e B-concentração equimolar (415  $\mu\text{g/L}$ ).

Para a casca de amendoim, na concentração equimolar constata-se que ocorre um rápido decréscimo da concentração inicial, atingindo-se posteriormente um estado de equilíbrio, obtendo-se ao fim de 48 horas uma  $C_t/C_0$  de 0,08. Na concentração de descarga de efluentes, a casca de amendoim apresentou um comportamento semelhante ao da casca de noz, atingindo uma concentração normalizada de 0,19 e a casca de amêndoa um valor de 0,21.

No que diz respeito à concentração equimolar, a casca de noz atingiu uma  $C_t/C_0$  de 0,28 e com todos os outros bioadsorventes obteve-se uma  $C_t/C_0$  de 0,11 (caso da casca de amêndoa) ou inferior.

#### 4.1.3. Mercúrio

Na **Figura 11**, é possível verificar que os bioadsorventes apresentam comportamentos distintos para as duas concentrações em estudo. No caso da concentração equimolar, a casca de amendoim apresenta uma descida acentuada na concentração no início da experiência e atinge o equilíbrio às 6 horas de contacto, obtendo uma  $C_t/C_0$  de 0,35 ao fim de 48 horas. No caso da casca de avelã, inicialmente esta apresenta uma curva cinética semelhante à da casca de amendoim, no entanto, após as 6 horas, esta continua a diminuir e atinge o equilíbrio ao fim de 24 horas e uma  $C_t/C_0$  de 0,11. Para a casca de amêndoa, pistáchio e noz, nesta mesma concentração, observa-se que as curvas cinéticas são semelhantes, apresentando um  $C_t/C_0$  ao fim de 48 horas de, aproximadamente, 0,20 para os três bioadsorventes.



**Figura 11-** Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) de mercúrio em função do tempo; A-concentração de descarga de efluentes ( $50 \mu\text{g/L}$ ) e em B- concentração equimolar ( $400 \mu\text{g/L}$ ).

No caso da concentração de descarga de efluentes, verifica-se um cenário diferente. A casca de amendoim apresenta uma diminuição abrupta da concentração logo ao fim de 1 hora de contacto, a partir deste tempo a velocidade de remoção foi decrescendo até às 48 horas, atingindo uma  $C_t/C_0$  de 0,12. Para esta concentração, verifica-se ainda que as curvas cinéticas da casca de avelã e da casca de noz são semelhantes, diferenciando-se apenas no último tempo, onde a casca de avelã apresenta uma concentração normalizada de 0,20 ao fim das 48 horas, enquanto para a casca de noz esta concentração foi de 0,26.

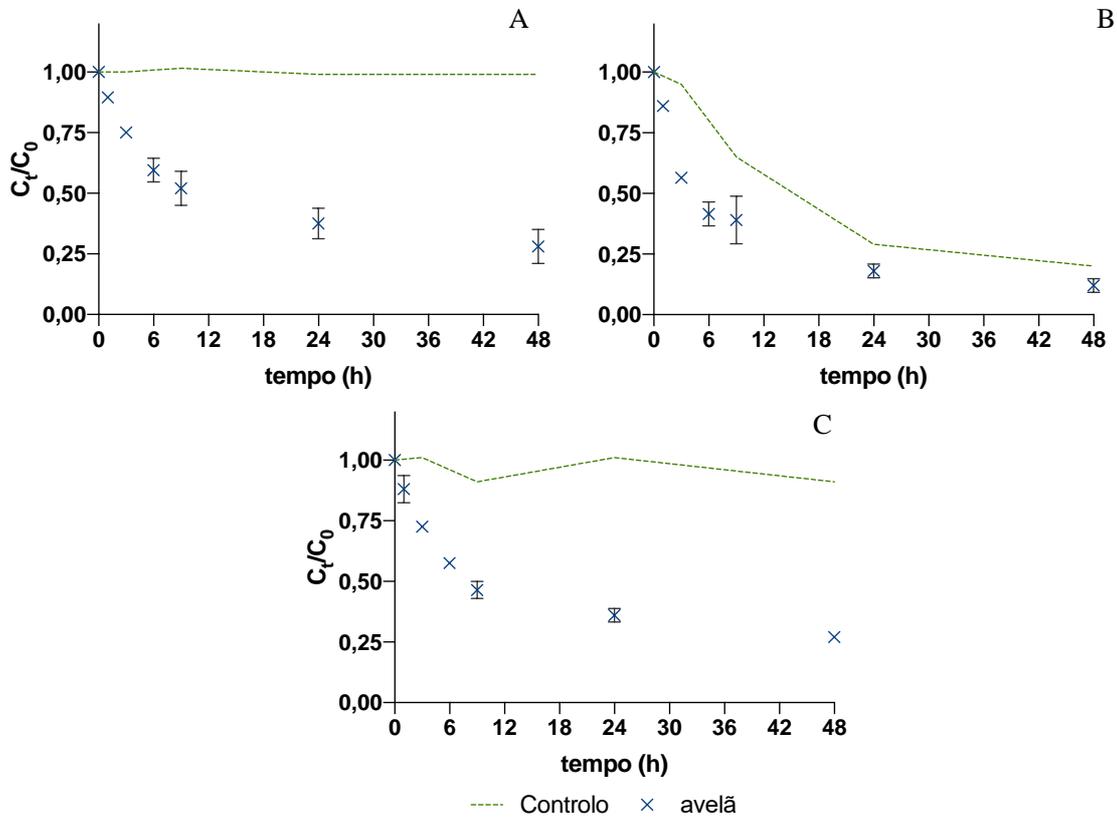
Apesar da casca de pistáchio apresentar uma curva cinética mais lenta do que a casca de noz, estas apresentam uma eficácia de remoção final muito semelhante, apresentando uma concentração normalizada de 0,28 para a casca de pistáchio, e de 0,26 para a casca de noz. Nestas condições experimentais a casca de amêndoa apresenta uma  $C_t/C_0$  de 0,32.

#### 4.2. Remoção em água mineral

Tendo em conta o desempenho de todos os bioadsorventes no ensaio em água ultrapura, foi apenas testada em água mineral a casca de avelã, uma vez que esta casca se encontrava entre os bioadsorventes testados com melhor eficiência. Seguidamente, são apresentadas as curvas cinéticas para os PTEs em estudo, em termos de concentrações normalizadas ( $C_t/C_0$ ) em função do tempo, em água mineral, para a concentração equimolar, em sistemas mono e multielementares. Nestes ensaios foram realizadas sempre 2 réplicas e o desvio padrão entre as réplicas foi sempre inferior a 20%.

#### 4.2.1. Sistema monoelementar

Na **Figura 12** encontram-se os perfis cinéticos para o cádmio, chumbo e mercúrio na presença e ausência do biossorvente de casca de avelã.



**Figura 12** - Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) em função do tempo para concentração equimolar do elemento A- cádmio (225  $\mu\text{g/L}$ ), B- chumbo (415  $\mu\text{g/L}$ ) e C- mercúrio (400  $\mu\text{g/L}$ ), em soluções monoelementares.

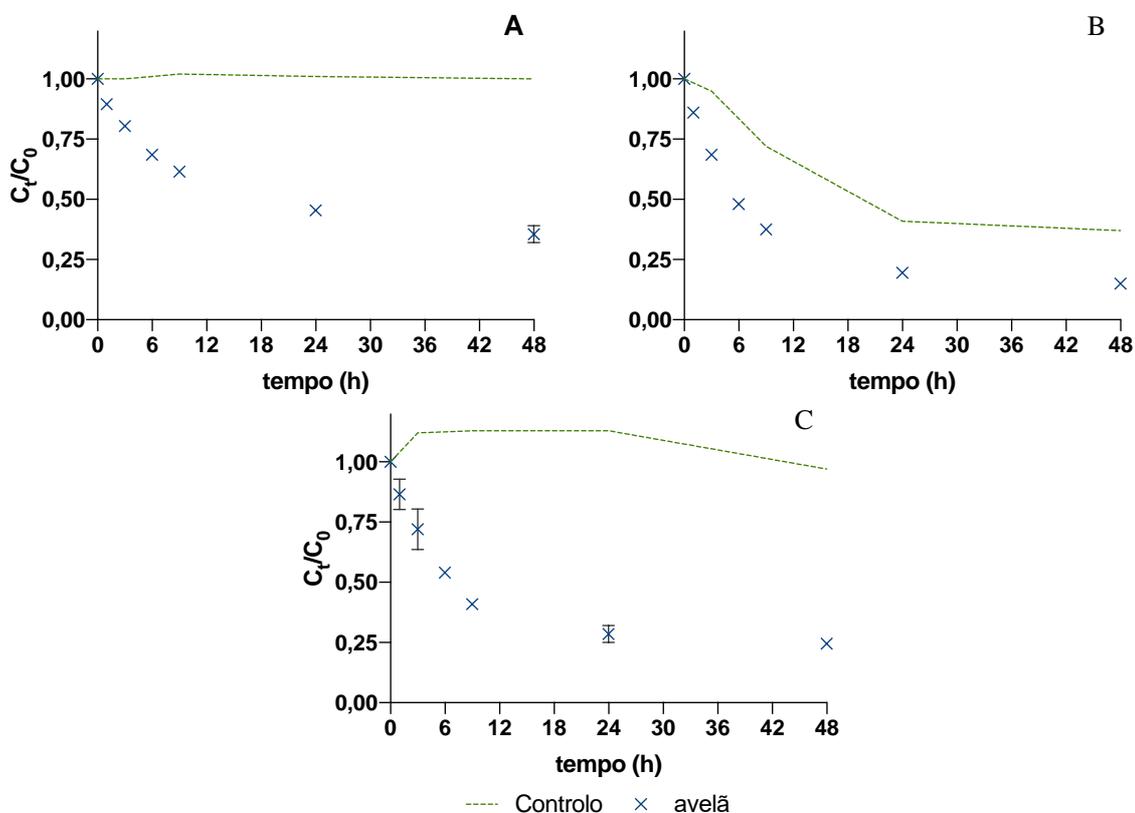
A **Figura 12**, permite verificar que em água mineral, a casca de avelã não atinge o estado de equilíbrio, e que para todos os PTEs a concentração diminuiu continuamente até às 48 horas.

Ao fim de 9 horas, para o cádmio a concentração normalizada foi de aproximadamente 0,52, no caso do mercúrio de 0,46, e para o chumbo a concentração atingiu um valor de 0,39. Ao fim de 48 horas de contacto com a casca de avelã atingiu-se uma  $C_t/C_0$  de 0,23 para o cádmio, para o mercúrio este valor foi de 0,26, enquanto que no caso do chumbo, a concentração normalizada foi de 0,12. Para este elemento é possível verificar perdas relevantes no controlo, não sendo portanto possível aferir se a diminuição da concentração na presença da casca de avelã, se deve apenas a interação com esta, ou se terão

existidos outros processos de remoção, como processos de co-precipitação com outro elemento como por exemplo manganês, que apesar de se encontrar em baixa concentração 0,44  $\mu\text{g/L}$ , se encontra presente na água mineral e é conhecido por ser capaz de formar complexos e co-precipitar o chumbo.

#### 4.2.2. Sistema multielementar

A **Figura 13** apresenta os resultados dos PTEs em estudo num sistema multielementar, na presença e ausência de bioissorvente (casca de avelã).



**Figura 13-** Concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) em função do tempo para a concentração equimolar de A- cádmio (225  $\mu\text{g/L}$ ), B- chumbo (415  $\mu\text{g/L}$ ) e C- mercúrio (400  $\mu\text{g/L}$ ), em soluções multielementares.

A **Figura 13** permite verificar que a casca de avelã, mesmo num sistema multielementar, apresenta uma elevada capacidade de remoção de PTEs.

De um modo geral, as curvas cinéticas de todos os elementos são semelhantes, apresentam um decréscimo rápido inicial seguido por um decréscimo menos acentuado. Este decréscimo inicial é mais visível no caso do mercúrio. Para este elemento, ao fim de 9 horas, a concentração normalizada era de 0,41 e no caso do cádmio esta concentração foi de 0,62.

No caso do cádmio, verifica-se que tal como no sistema monoelementar não é atingido o estado de equilíbrio. Ao fim de 24 horas, o cádmio apresenta uma  $C_t/C_0$  de 0,46 e ao fim de 48 horas esta diminui até 0,35. No caso do mercúrio a concentração normalizada ao fim de 24 horas foi de 0,28 e ao fim de 48 horas de 0,24.

Para o chumbo, tal como verificado no sistema monoelementar, este elemento apresenta perdas no controlo. Não é, portanto, possível aferir sobre a remoção deste elemento pelo material.

## 5. Discussão

### 5.1. Influência do pré-tratamento dos bioissorventes no processo de remoção de PTEs

Neste trabalho foram testados dois pré-tratamentos aos bioissorventes, a sua lavagem com água a temperatura ambiente (22°C) e uma lavagem com água a 100°C. O objetivo destas lavagens não foi apenas aumentar a eficiência da remoção, mas também para evitar a lixiviação de compostos dos bioissorventes, levando a uma coloração indesejada da água. Em Vaghetti et al., (2009), foram usadas cascas de nozes pecã como bioissorvente e como pré-tratamento estas foram colocadas em ebulição durante 2 horas e posteriormente secas em estufa e trituradas. A lavagem teve como objetivo a remoção de compostos fenólicos que se encontravam na casca e assim impedir que estes passassem para a solução (Vaghetti et al., 2009). No presente trabalho, a lavagem com água a 100°C veio diminuir a coloração verificada na solução, especialmente para as cascas de amendoim e noz.

No presente estudo, e de forma geral, verificou-se que a lavagem das cascas com água a 100°C beneficiou a remoção de PTEs da solução. Apesar da diferença na capacidade de remoção não ser muito relevante, os bioissorventes lavados com água a 100°C revelaram um incremento na remoção de cerca de 15% para o mercúrio, em ambas as concentrações avaliadas e de cerca de 10% no caso do chumbo para todas as cascas, para a concentração de descarga de efluentes e para a casca de avelã na concentração equimolar. No caso da casca de pistáchio, verificou-se o contrário, sendo que a casca lavada com água a temperatura ambiente se revelou um bioissorvente melhor do que aquele lavado com água a 100°C. Este facto parece sugerir que algum composto à superfície da casca do pistáchio, que participa na remoção, foi removido pela lavagem com uma temperatura mais elevada (100°C).

### 5.2. Concentração de PTEs nos bioissorventes

Durante os ensaios de bioissorção, os bioissorventes são expostos a água contaminada com PTEs, deste modo é esperado que ocorra a acumulação destes elementos nos bioissorventes, levando à diminuição da sua concentração em solução ao longo do tempo e simultaneamente ao aumento desta concentração nos bioissorventes.

A acumulação de PTEs pelos bioissorventes pode ser definida como a quantidade de PTEs nos bioissorventes por unidade de massa, a um dado tempo,  $t$ , ( $q_t, \mu g/g$ ), sendo esta deduzida pelo balanço entre a concentração inicial de PTEs em solução ( $C_0, \mu g/L$ ) e a concentração após um particular período de tempo,  $t$  ( $C_t, \mu g/L$ ), através da equação 1:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (eq.1)$$

Onde  $V$  (L) é o volume de solução e  $m$  (g) é a massa de bioissorvente em solução.

### 5.3. PTEs nos bioissorventes para água ultrapura

Na **Tabela 8** encontram-se os valores de  $q_t$  teóricos ao fim de 48 horas de contacto de cada bioissorvente, para cada elemento e para ambas as concentrações estudadas (concentração de descarga de efluente e concentração equimolar,  $2 \mu mol/L$ ), assim como as percentagens de remoção obtidas também ao fim de 48 horas e a concentração residual de cada PTE em solução ao fim deste mesmo tempo.

É possível concluir que, de um modo geral, o elemento que atingiu as percentagens de remoção mais baixas foi o mercúrio, algo que sugere uma menor afinidade deste elemento pelos bioissorventes. Este PTE foi removido até 65% pela casca de amendoim e até 89% pela casca de avelã, ambos os resultados para a concentração equimolar ( $400 \mu g/L$ ). A casca de avelã revela-se o bioissorvente mais eficaz para esta concentração, atingindo um  $q_t$  de  $668 \mu g/g$  e uma concentração residual de  $42 \mu g/L$ , um valor inferior ao valor permitido por lei para a descarga de efluentes.

Para o Hg, todos os bioissorventes (com exceção da casca de amendoim) apresentaram uma maior remoção para a concentração equimolar, algo que sugere que para a casca de amendoim a bioissorção ocorra, principalmente, devido à afinidade deste elemento pelos locais ativos disponíveis na composição do bioissorvente e que ao aumentar a concentração de mercúrio, existam não existam tantos locais ativos disponíveis como os necessários, o que resulta numa menor percentagem de remoção. A maior remoção de Hg para os outros bioissorventes poderá estar relacionada com outros mecanismos de bioissorção como por exemplo, o aprisionamento em capilares e espaços da rede de polissacarídeos, causando difusão através da parede e da membrana celular.

Uma situação semelhante foi verificada para o chumbo, onde a concentração de descarga (1000  $\mu\text{g/L}$ ) apresenta percentagens de remoção inferiores à concentração equimolar (415  $\mu\text{g/L}$ ), para a casca de amendoim, assim como para a casca de amêndoa.

Para o mercúrio na concentração de descarga (50  $\mu\text{g/L}$ ), a casca de amendoim foi o bioissorvente que atingiu a concentração residual mais baixa, cerca de 6  $\mu\text{g/L}$ , uma concentração apenas 6 vezes superior à concentração permitida por lei para águas de consumo humano (1  $\mu\text{g/L}$ ), e o  $q_t$  foi também mais elevado para esta concentração (89,2  $\mu\text{g/g}$ ). Para esta mesma concentração, a casca menos eficaz foi a casca de amêndoa, com uma percentagem de remoção de 68% e uma concentração residual final de 15,7  $\mu\text{g/L}$ . A casca de noz e de pistáchio apresentam percentagens de remoção semelhantes (74% e 72%, respetivamente), no entanto a casca de noz apresenta um  $q_t$  superior de 70,6  $\mu\text{g/g}$ , enquanto que para a casca de pistáchio este foi de 61,5  $\mu\text{g/g}$ . Comparando estes resultados com outros estudos da literatura, em Khoramzadeh et al., (2013), foi utilizado bagaço de canas de açúcar na remoção de mercúrio (76  $\text{mg/L}$ ) em água destilada, e foi obtida uma percentagem de remoção de 97,6%, no entanto, esta percentagem foi obtida para um pH de 4, a massa de bioissorvente utilizada por litro de solução foi de 5 g, uma massa dez vezes superior à quantidade de bioissorvente utilizada neste trabalho, e foi realizado um pré-tratamento ao bioissorvente com hidróxido de sódio e ácido clorídrico, algo que torna o processo mais dispendioso.

Para o cádmio foram atingidas concentrações permitidas por lei para rega (10  $\mu\text{g/L}$ ) com a casca de amendoim, tendo obtido concentrações residuais de 7,7  $\mu\text{g/L}$  na concentração equimolar ao fim de 48 horas e uma concentração de 11,5  $\mu\text{g/L}$  na concentração de descarga de efluentes. Para a casca de pistáchio na concentração inicial igual à de descarga de efluentes, atingiu-se uma concentração residual de 10,4  $\mu\text{g/L}$ . No caso da casca de avelã, para ambas as concentrações iniciais obteve-se uma concentração de 5,9  $\mu\text{g/L}$  para a concentração de descarga de efluentes e 3,7  $\mu\text{g/L}$  para a concentração equimolar, sendo esta última inferior à concentração permitida por lei para consumo humano (5  $\mu\text{g/L}$ ).

No caso do chumbo, foram alcançadas concentrações inferiores às permitidas por lei para águas de consumo (25  $\mu\text{g/L}$ ), com a casca de avelã, em que as concentrações residuais foram 23,2 e 10,2  $\mu\text{g/L}$ , para a concentração inicial de descarga de efluentes (1000  $\mu\text{g/L}$ ) e para a concentração equimolar, respetivamente. Com a casca de pistáchio, foi atingida uma

concentração residual de 12,9  $\mu\text{g/L}$ , para a concentração equimolar. Em Pehlivan et al. (2009), foram utilizadas cascas de amêndoa e avelã para remoção de chumbo, tendo sido realizado um pré-tratamento dos bio sorventes semelhante ao deste trabalho (lavagem com água destilada e secagem em estufa a 100°C). Foram obtidas percentagens de remoção de 68 e 90% para a amêndoa e avelã, respetivamente, para um pH 7 e ao fim de 4 horas de contacto. A concentração de chumbo foi de cerca de 207,2 mg/L, uma concentração 200 vezes superior à maior concentração estudada neste trabalho (1000  $\mu\text{g/L}$ ); no entanto, a quantidade de bio sorvente utilizada foi cerca de 12 vezes superior (6,25 g de bio sorvente por litro de solução) e o bio sorvente apresentava uma granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$ , o que representa uma maior área de contacto, mas esta granulometria resulta numa maior dificuldade na separação sólido-líquido.

**Tabela 8-** Valores de  $q_t$ , percentagem de remoção e concentração residual ao fim de 48 horas para os biossorventes em água ultrapura.

		<b>Cádmio</b>		<b>Chumbo</b>		<b>Mercúrio</b>	
		$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )		$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )		$C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	
		200	225 (2 $\mu\text{mol/L}$ )	1000	415 (2 $\mu\text{mol/L}$ )	50	400 (2 $\mu\text{mol/L}$ )
<b>Amendoim</b>	$q_{t,48h}$ , ( $\mu\text{g/g}$ )	386	425	1414	712	89,2	495
	%remoção	94	97	81	92	88	65
	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	11,5	7,70	162,4	30,3	6,01	139
<b>Amêndoa</b>	$q_{t,48h}$ , ( $\mu\text{g/g}$ )	354	319	1570	667	67,0	599
	%remoção	87	81	79	89	68	79
	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	27,0	37,3	207	41,7	15,7	80,1
<b>Noz</b>	$q_{t,48h}$ , ( $\mu\text{g/g}$ )	373	370	1706	474	70,6	602
	%remoção	89	93	86	72	74	77
	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	24,4	15,1	140	93,2	12,6	90,3
<b>Pistáchio</b>	$q_{t,48h}$ , ( $\mu\text{g/g}$ )	331	405	1452	702	61,5	614
	%remoção	94	92	96	97	72	77
	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	10,4	19,2	34,1	12,9	12,3	94,2
<b>Avelã</b>	$q_{t,48h}$ , ( $\mu\text{g/g}$ )	324	418	1735	711	62,9	668
	%remoção	97	98	97	97	78	89
	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	5,92	3,70	23,2	10,2	8,31	42,4

## 5.4. Modelação cinética

Sendo a cinética um aspeto importante a considerar quando se trata de avaliar um processo de remoção, de modo a descrever o comportamento do processo de bioissorção vários modelos matemáticos são sugeridos. No presente estudo, vários modelos cinéticos foram aplicados para os ensaios de bioissorção em água ultrapura, nomeadamente o modelo de pseudo-primeira ordem (PFO), o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) e o modelo de Elovich.

### 5.4.1. Modelação da sorção do Cádmi

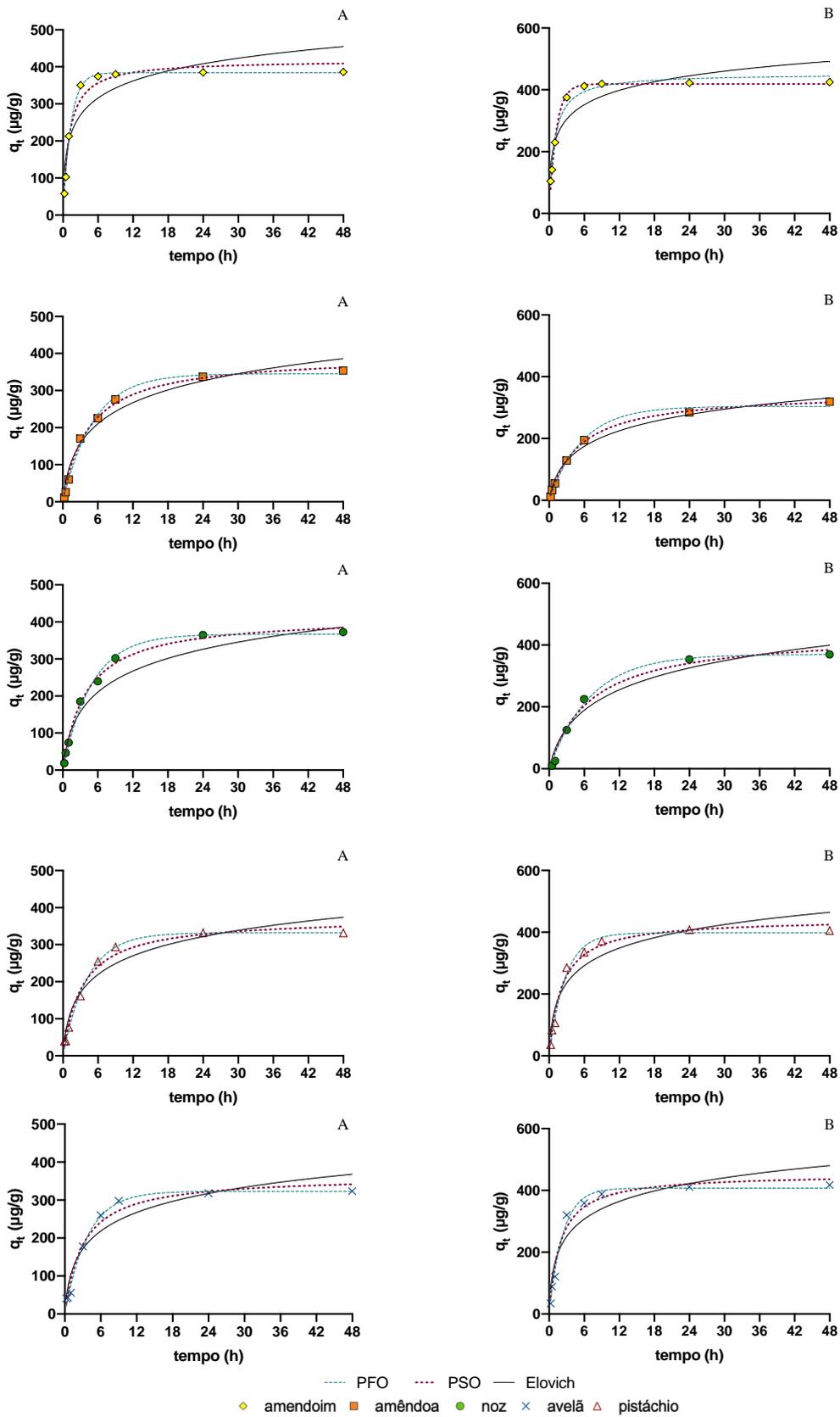
Os modelos matemáticos com melhor ajuste para a acumulação de cádmio nos bioissorventes ao longo do tempo encontram-se na **Figura 14** e os valores estimados pelos diferentes parâmetros cinéticos, a qualidade do ajuste e a concentração de cádmio no equilíbrio ( $q_e$ ) encontram-se sumariados na **Tabela 9**.

Dos três modelos cinéticos usados o modelo de Elovich é o modelo com o pior desempenho na descrição da bioissorção para o cádmio nas concentrações estudadas; isto é corroborado pelos valores mais baixos de  $r^2$  (0,826-0,990) e os maiores valores de  $S_{y,x}$  (13,81-61,63). Para o modelo de pseudo primeira (PFO) ordem os  $r^2$  estão na gama de 0,990 a 0,996, e este modelo prevê de forma mais precisa os valores de  $q_e$ , sendo que com o modelo de segunda ordem (PSO) ou com o modelo de Elovich, os valores de  $q_e$  são sobrestimados.

A comparação entre os modelos usando AICc (Akaike's Informative Criteria) indica que, na maioria dos casos, o modelo de primeira ordem se apresenta como o modelo mais ajustável para descrever a acumulação de cádmio pelos bioissorventes. Para a concentração de descarga de efluentes (200  $\mu\text{g/L}$ ), este modelo apresenta probabilidades de 99,97, 98,8 e 99,2 %, para as cascas de amendoim, pistáchio e avelã, respetivamente. No caso da amêndoa e da noz, para esta mesma concentração, a probabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é de 59,2% e 18,6% respetivamente, e o de pseudo-segunda ordem é de 40,8%, para a amêndoa e de 81,4% para a noz, sendo este último o único caso de melhor ajuste do modelo PSO.

Para a concentração inicial equimolar, o modelo PFO é novamente o modelo que melhor descreve o comportamento do cádmio para os bioissorventes estudados, exceto no caso da amêndoa, onde o modelo PSO apresenta uma probabilidade de 99,8%. Para os

restantes biossorbentes o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta uma probabilidade superior a 89%. Isto pode ser indicativo de que o processo de biossorção para este elemento se baseia maioritariamente na ligação física do cádmio aos locais ativos presentes na superfície dos biossorbente (Ho *et al.*, 2000).



**Figura 14-** Modelação cinética dos dados experimentais da acumulação de Cádmiu pelos biossorbentes em água ultrapura; A-concentração de descarga de efluentes (200 µg/L) e B- concentração equimolar (225 µg/L).

**Tabela 9-** Modelos cinéticos usados para descrever a acumulação de Cádmiu nos bioissorventes (os valores mais elevados de  $r^2$  para cada caso encontram-se a sombreado)

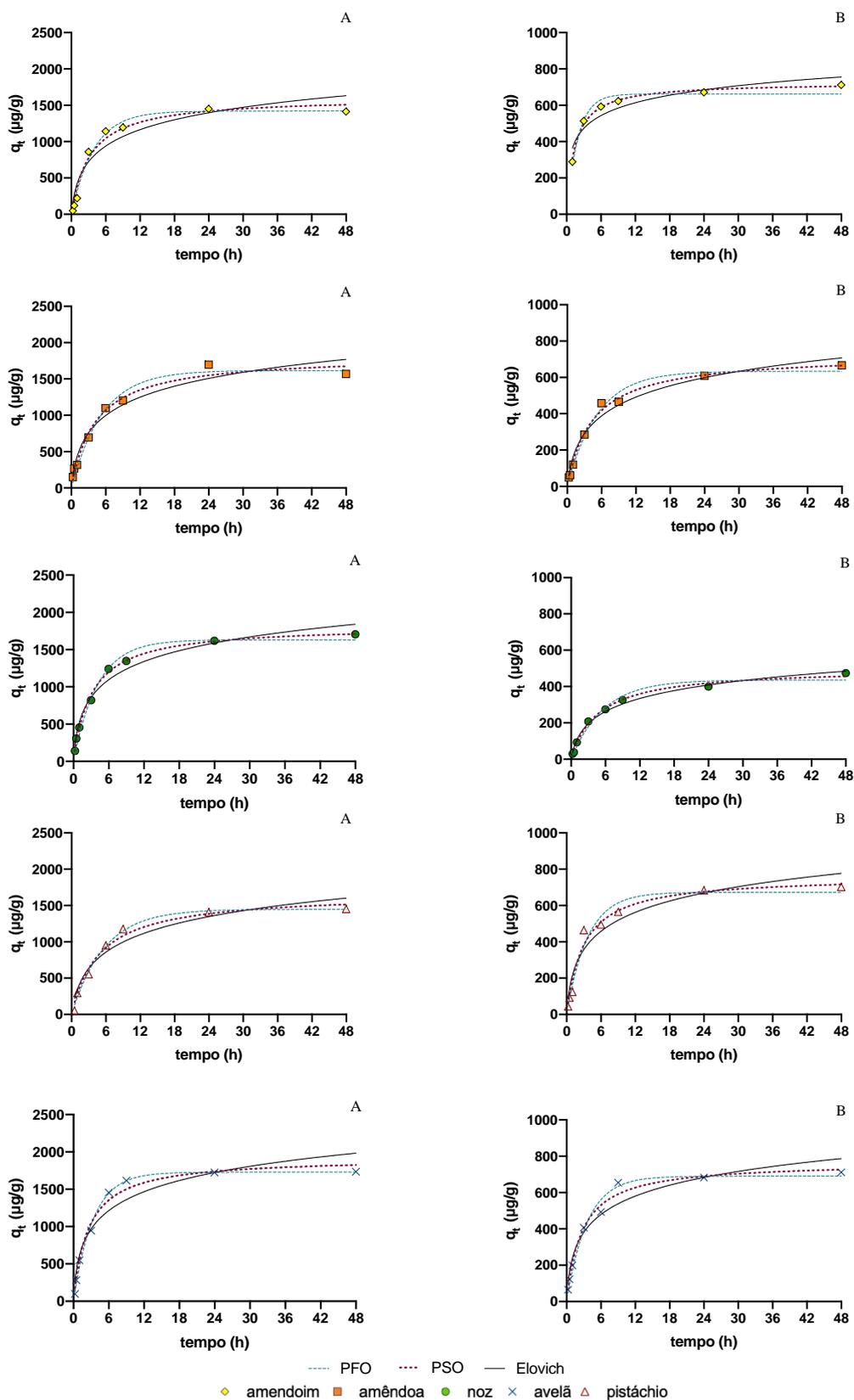
		Cádmiu									
		Amendoim		Amêndoa		Noz		Pistáchio		Avelã	
[Cd] inicial		200 ( $\mu\text{g/L}$ )	225 ( $\mu\text{g/L}$ )	200 ( $\mu\text{g/g}$ )	225 ( $\mu\text{g/g}$ )	200 ( $\mu\text{g/g}$ )	225 ( $\mu\text{g/g}$ )	200 ( $\mu\text{g/g}$ )	225 ( $\mu\text{g/g}$ )	200 ( $\mu\text{g/g}$ )	225 ( $\mu\text{g/g}$ )
Pseudo-primeira ordem (PFO)	$q_{e1}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	383,9	418,6	345,2	304	366,8	369,6	331,9	397,7	323,1	407,5
	$k_1$ (h)	0,745	0,829	0,190	0,177	0,203	0,142	0,239	0,366	0,265	0,429
	$R^2$	0,996	0,994	0,995	0,994	0,994	0,992	0,996	0,991	0,992	0,990
	$Syx$	9,674	11,89	10,67	10,83	12,24	15,74	9,396	16,02	11,92	17,2
Pseudo-segunda ordem (PSO)	$q_{e2}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	417,7	451,9	395,3	350	415,2	440	372,4	442,9	362,8	453,2
	$k_2$ (h)	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$
	$R^2$	0,966	0,983	0,994	0,999	0,996	0,983	0,982	0,984	0,975	0,976
	$Syx$	27,11	19,08	11,17	4,365	10,17	23,3	16,31	21,01	21,61	26,50
Elovich	$\beta$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0,0149	0,0148	0,0114	0,0126	0,0113	0,00906	0,0131	0,0119	0,0136	0,0119
	$\alpha$ ( $\mu\text{g/g h}^{-1}$ )	1233	2004	145,4	106	183,7	83,67	213,6	432,8	226,4	525,8
	$R^2$	0,826	0,854	0,967	0,990	0,969	0,960	0,942	0,916	0,918	0,894
	$Syx$	61,63	56,13	26,86	13,81	27,07	35,44	33,27	48,15	39,25	55,93

#### 5.4.2. Modelação da sorção do Chumbo

Os resultados dos modelos cinéticos para a acumulação de chumbo pelos bioissorventes nas duas concentrações estudadas encontram-se na **Figura 15**, e os parâmetros de ajuste dos modelos estão sumariados na **Tabela 10**. Para este elemento os modelos cinéticos com um melhor ajuste são o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. Na concentração de descarga de efluentes (1000 µg/L) para as cascas de amendoim, amêndoa, pistáchio e avelã o modelo com melhor ajuste foi o modelo de pseudo-primeira ordem. Este modelo prevê de forma mais precisa os valores de  $q_e$  para todos os bioissorventes em ambas as concentrações, sendo que com os modelos de PSO e Elovich estes valores são sobrestimados. No caso da casca de noz e para a concentração equimolar o  $q_e$  com melhor ajuste é o modelo PSO ( $r^2$  de 0,996) e para a concentração equimolar, o modelo com melhor ajuste é o modelo PSO, que tem maiores valores de  $r^2$  (0,976-0,995) e menores valores de  $S_{yx}$  (13,25-45,25).

Comparando os modelos cinéticos usando AIC, para a concentração equimolar, a probabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem é superior a 95%, exceto para a casca de pistáchio e avelã que apresentam probabilidades de 68,3 e 78,7%, respetivamente. Quanto à concentração de descarga, para a casca de amendoim, pistáchio e avelã, a probabilidade para o modelo de PFO, é superior a 94%; no entanto, no caso da amêndoa esta probabilidade é apenas de 50,4%, sendo 49,6% a probabilidade do modelo de PSO.

Para a casca de noz, em ambas as concentrações, o melhor modelo foi o de PSO, com uma probabilidade de 99,7% para a concentração de descarga e de 99,7% para a concentração equimolar. Estes resultados são corroborados pela literatura, por Vaghetti *et al.*, (2009), em que foram utilizadas cascas de nozes pecã para remoção de chumbo, e neste estudo o modelo cinético com melhor ajuste foi o de PSO, com um  $r^2$  de 0,9980, para uma concentração de 100 mg/L, assim como em Šoštarić *et al.*, (2018), onde foram testadas cascas de alperce para remoção de chumbo (6-120 mg/L), o modelo com melhor ajuste foi também o de PSO com um  $r^2$  de 0,999.



*Figura 15- Modelação cinética dos dados experimentais da acumulação de Chumbo pelos biosorventes em água ultrapura; A-concentração de descarga de efluentes (1000 µg/L) e B-concentração equimolar (415 µg/L).*

**Tabela 10-** Modelos cinéticos usados para descrever a acumulação de chumbo nos biossorbentes, (os valores mais elevados de  $r^2$  para cada caso encontram-se a sombreado).

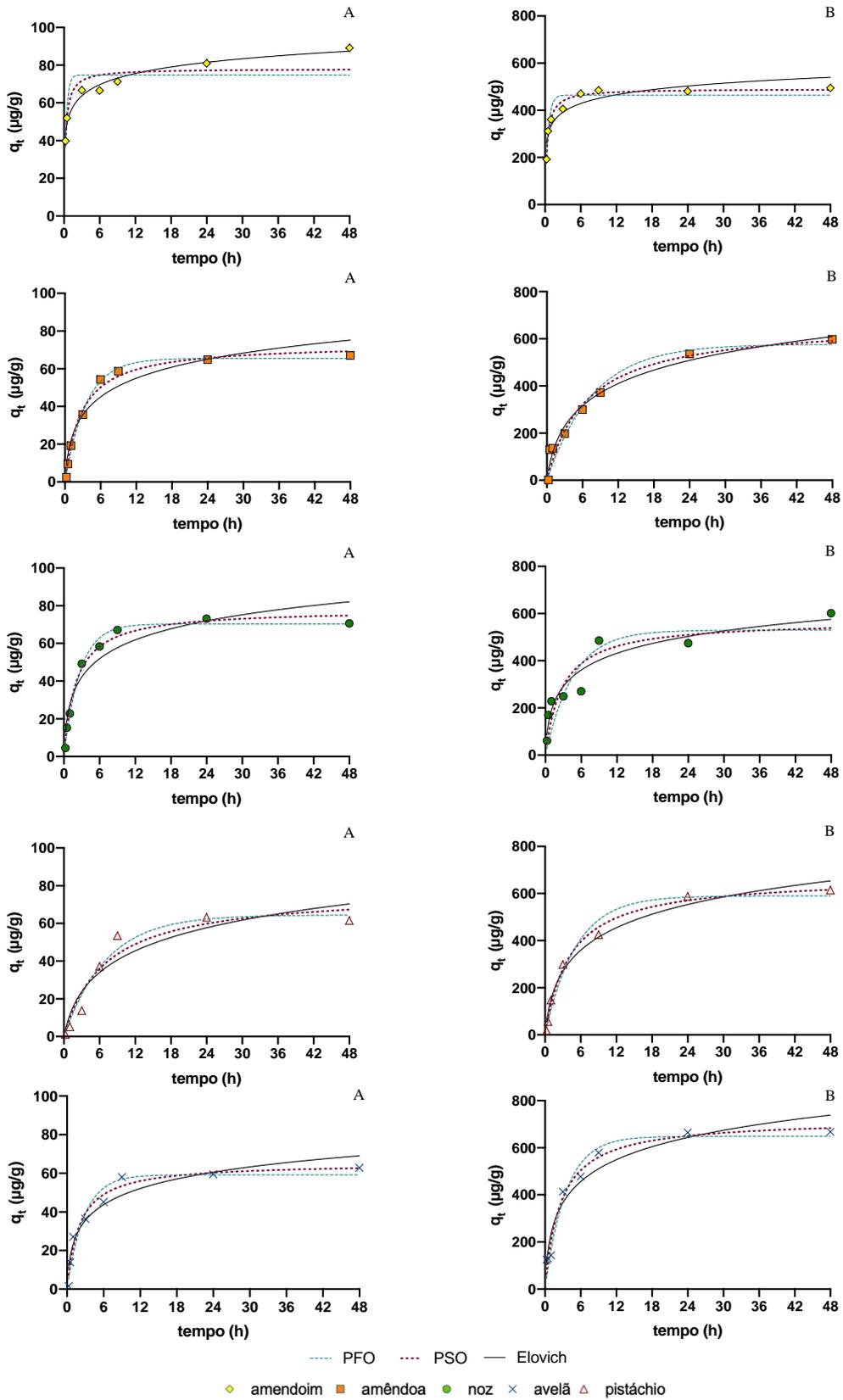
		Chumbo									
		Amendoim		Amêndoa		Noz		Pistáchio		Avelã	
[Pb] inicial		1000 (µg/L)	415 (µg/L)	1000 (µg/L)	415 (µg/L)	1000 (µg/L)	415 (µg/g)	1000 (µg/g)	415 (µg/g)	1000 (µg/g)	415 (µg/g)
Pseudo-primeira ordem (PFO)	$q_{e1}$ (µg/g)	1421	662,2	1617	633,8	1630	435,8	1448	672,7	1728	690,2
	$k_1$ (h)	0,254	0,506	0,185	0,188	0,243	0,177	0,176	0,272	0,301	0,279
	$R^2$	0,987	0,951	0,981	0,987	0,983	0,978	0,994	0,971	0,994	0,983
	$S_{yx}$	74,24	37,72	10,67	30,49	85,47	26,85	48,31	49,81	57,09	36,73
Pseudo-segunda ordem (PSO)	$q_{e2}$ (µg/g)	1610	724,9	1823	726,6	1821	501,5	1669	759,5	1919	766,5
	$k_2$ (h)	$1,9 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$
	$R^2$	0,973	0,993	0,981	0,994	0,996	0,995	0,982	0,976	0,985	0,988
	$S_{yx}$	105,0	14,50	89,50	20,80	41,27	13,25	80,32	45,25	90,53	31,20
Elovich	$\beta$ (µg/g)	0,00292	0,00976	0,00260	0,00625	0,00273	0,00898	0,00267	0,00636	0,00266	0,00664
	$\alpha$ (µg/g h <sup>-1</sup> )	825,1	3418	796,1	274,5	1156	177,3	554,6	456,4	1510	579,1
	$R^2$	0,917	0,887	0,958	0,976	0,975	0,9900	0,945	0,936	0,926	0,949
	$S_{yx}$	183,50	57,21	133,60	41,11	103,60	18,18	141,60	74,02	197,30	64,00

### 5.4.3. Modelação da sorção do Mercúrio

Os resultados da **Tabela 11** e a **Figura 16**, permitem verificar que para o mercúrio não existe um modelo cinético que se destaque, ou seja, para este elemento os três modelos cinéticos apresentam um bom ajuste para todas as cascas e para as duas concentrações de mercúrio estudadas.

Por exemplo, para este elemento o modelo cinético com melhor ajuste para a concentração de descarga (50 µg/L) é o modelo PFO, que para além de  $r^2$  elevados apresenta valores de  $q_e$  precisos, exceto para a casca de amendoim onde o modelo de Elovich apresenta um melhor  $r^2$  (0,973), e para a casca de avelã que apresenta um  $r^2$  de 0,970 com o modelo PSO, com probabilidades de 99,79% e de 96,21% respetivamente.

Para a concentração equimolar (400 µg/L) os modelos cinéticos com melhor ajuste são o de pseudo-segunda ordem e o de Elovich. O modelo PSO apresenta uma probabilidade de 99,87%, 95,42% e 96,89% para as cascas de amendoim, pistáchio e avelã, respetivamente. No caso das cascas de amêndoa e noz, estas apresentam um melhor ajuste para o modelo de Elovich, com probabilidades de 80,55% e 88,94%, respetivamente. Isto sugere que para concentrações mais baixas o mecanismo de biossorção será físico, por exemplo devido a ligações eletrostáticas, enquanto que para concentrações superiores poderão existir outro tipo de ligação aos locais ativos do biosorvente.



*Figura 16- Modelação cinética dos dados experimentais da acumulação de Mercúrio pelos biossorbentes em água ultrapura; A-concentração de descarga de efluentes (50 µg/L) e B-concentração equimolar (400 µg/L).*

**Tabela 11-** Modelos cinéticos usados para descrever a acumulação de mercúrio nos biossorventes, (os valores mais elevados de  $r^2$  para cada caso encontram-se a sombreado).

		Mercúrio									
		Amendoim		Amêndoa		Noz		Pistáchio		Avelã	
[Hg] inicial		50 (µg/L)	400 (µg/L)								
Pseudo-primeira ordem (PFO)	$q_{e1}$ (µg/g)	74,8	464,6	65,5	577,3	70,3	529,5	64,5	590,0	59,24	648,8
	$k_1$ (h)	2,677	1,962	0,281	0,130	0,375	0,217	0,141	0,195	0,359	0,288
	$R^2$	0,754	0,913	0,995	0,951	0,991	0,779	0,966	0,978	0,947	0,964
	$S_{yx}$	9,070	34,20	1,974	49,96	2,793	93,28	5,389	39,56	5,609	48,66
Pseudo-segunda ordem (PSO)	$q_{e2}$ (µg/g)	78,0	490,8	73,3	672,7	78,0	569,8	76,9	669,7	65,3	720,4
	$k_2$ (h)	$4,8 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0,841	0,974	0,989	0,966	0,988	0,842	0,940	0,993	0,970	0,976
	$S_{yx}$	7,284	18,66	2,950	41,81	3,254	78,82	7,234	22,99	4,201	39,59
Elovich	$\beta$ (µg/g)	0,1171	0,01868	0,06764	0,006714	0,06803	0,009532	0,05290	0,006799	0,08112	0,007261
	$\alpha$ (µg/g h <sup>-1</sup> )	4942	26830	49,6	182,5	81,2	525,6	15,9	257,6	69,4	608,9
	$R^2$	0,973	0,862	0,938	0,976	0,9182	0,906	0,900	0,983	0,933	0,944
	$S_{yx}$	3,01	42,88	6,94	35,01	8,38	60,74	9,32	35,47	6,29	60,85

## 5.5. Remoção da água mineral

Para a água mineral, foram realizados ensaios em sistema monoelementar e em sistema multielementar, para concentrações iniciais de PTEs de 2  $\mu\text{mol/L}$  (concentração equimolar), para a casca de avelã. Os resultados obtidos para o sistema monoelementar encontram-se na **Tabela 12** e para o sistema multielementar encontram-se na **Tabela 13**. Nestes resultados foi omitido o chumbo, uma vez que nestas experiências de biossorção ocorreram perdas relevantes nos controlos, logo não se podem conhecer as percentagens de remoção para este elemento.

**Tabela 12-** Concentrações de PTEs na casca de avelã ao fim de 48 horas ( $q_{t,48h}$  teórico), percentagens de remoção e concentrações residuais do PTE em solução ( $C_{t,48h}$ ), num sistema monoelementar.

PTE	$C_{\text{inicial}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$q_{t,48h}$ teórico ( $\mu\text{g/g}$ )	% remoção	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )
Cd	225	331,9	72	63,3
Hg	400	555,0	73	105,1

A **Tabela 12**, permite verificar que para este biossorvente, as percentagens de remoção obtidas rondam os 70% para os dois elementos. Para o cádmio foi possível obter uma concentração residual de 63,3  $\mu\text{g/L}$ , uma concentração cerca de 3 vezes inferior à concentração permitida por lei para descarga em efluente.

No caso do mercúrio esta concentração foi de 105,1  $\mu\text{g/L}$ ; apesar desta concentração ser cerca de duas vezes superior à permitida por lei em descargas de efluentes, o  $q_{t,48h}$  para este biossorvente foi elevado (555  $\mu\text{g/g}$ ).

Ao comparar os resultados obtidos em água mineral para o sistema monoelementar com os resultados obtidos em água ultrapura para as mesmas condições experimentais, verifica-se que para o cádmio a percentagem de remoção diminuiu de 98 para 72% e que a percentagem de remoção do mercúrio diminuiu de 89 para 73%. Esta diferença na capacidade de remoção em água mineral, poderá dever-se ao facto de esta apresentar na sua composição um maior número de iões dissolvidos, que poderão entrar em competição com os iões de cádmio e de mercúrio. Estes resultados permitem verificar a importância da realização de experiências de biossorção em águas reais, uma vez que estas apresentam uma

matriz mais complexa do que a água ultrapura, o que poderá dificultar a remoção destes elementos potencialmente tóxicos.

Na **Tabela 13**, são apresentados os resultados obtidos para a casca de avelã, num sistema multielementar. As percentagens de remoção e o  $q_{t,48h}$  obtidos permitem verificar que este biossorvente apresenta uma maior afinidade para o mercúrio, sendo a percentagem de remoção para este elemento de 76% enquanto que o cádmio teve uma remoção de 65%.

Tal como no sistema monoelementar, a concentração residual alcançada para o mercúrio foi cerca de 2 vezes superior à concentração permitida por lei nas descargas de efluentes (94,2  $\mu\text{g/L}$ ), e para o cádmio foi obtida uma concentração residual de 77,5  $\mu\text{g/L}$ , uma concentração cerca de 2,6 vezes inferior à concentração permitida por lei para descargas de efluentes.

**Tabela 13-** Concentrações de PTEs na casca de avelã ao fim de 48 horas ( $q_{t,48h}$  teórico), percentagens de remoção e concentrações residuais do PTE em solução ( $C_{t,48h}$ ), num sistema multielementar.

PTE	$C_{\text{inicial}}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$q_{t,48h}$ teórico ( $\mu\text{g/g}$ )	% remoção	$C_{t,48h}$ ( $\mu\text{g/L}$ )
Cd	225	277,4	65	77,5
Hg	400	580,0	76	94,2

Ao comparar os resultados obtidos para o sistema monoelementar e multielementar, verifica-se que a casca de avelã se revela eficaz em ambos os casos e que o facto de se ter uma mistura de elementos, não diminui a sua capacidade de biossorção. No caso do mercúrio, as percentagens de remoção para o sistema monoelementar e para o sistema multielementar foram de 73 e de 76%, respetivamente, e para o cádmio de 72 e 65%.

Comparando estes resultados com os da literatura, em Rocha et al. (2009) foi utilizada palha como biossorvente para remoção de mercúrio, zinco, cobre e cádmio, de uma amostra de água residual de indústria de baterias. Neste estudo foram obtidas percentagens de remoção de mercúrio e de cádmio de 100% numa hora e meia de contacto, para concentrações iniciais de 4,50 mg/L de cádmio e 8,02 mg/L de mercúrio. O biossorvente utilizado foi sujeito a um pré-tratamento com ácido nítrico e com hidróxido de sódio e uma secagem a 60°C e, foram ainda utilizados 6 g de biossorvente por litro de solução, uma

quantidade 12 vezes superior à utilizada neste trabalho. Em Abdelfattah et al., (2016) foram utilizadas cascas de amendoim como bioissorvente para remoção de chumbo, cádmio, níquel, manganês, cobalto, ferro e crómio de uma amostra de água residual de uma indústria de metal, onde a concentração inicial de chumbo era de 0,26 mg/L e a de cádmio de 46 mg/L. As percentagens de remoção obtidas no fim de 1 hora de contacto, foram de 100% para o chumbo e de 38% para o cádmio, e foi utilizada uma massa de 5 g de bioissorvente por litro de solução. Neste estudo, o bioissorvente foi também sujeito a um pré-tratamento com ácido, nomeadamente ácido clorídrico, assim como com hidróxido de sódio.

Em ambos os estudos citados, é de salientar que não é referida a existência de controlos para as experiências de bioissorção realizadas, logo não é possível aferir se ocorreram perdas dos contaminantes durante o processo de remoção. Nestes estudos foi utilizada uma grande quantidade de bioissorvente por litro de solução e foram obtidas percentagens de remoção bastante elevadas para os tempos de contacto estudados. Assim, pode-se concluir que apesar do pré-tratamento com ácido nítrico ou clorídrico ser dispendioso, o processo de bioissorção é mais eficiente e rápido. Em Rozumová et al., (2016), o pré-tratamento efetuado em cascas de amendoim foi a sua modificação magnética; este processo apesar de ser também dispendioso apresenta vantagens, uma vez que facilita na separação do bioissorvente da solução, possibilitando uma granulometria inferior do bioissorvente, o que vai aumentar a sua área superficial e permitir uma maior ligação dos PTEs ao bioissorvente.

## 5.6. Efeitos bioquímicos da descarga de efluentes contaminados com PTEs no ambiente marinho

Após serem descarregados nos ambientes aquáticos, efluentes contaminados pelos metais em estudo (Cd, Pb e Hg) podem exercer efeitos tóxicos sobre os organismos que aí habitam, comprometendo o bem-estar destes ecossistemas e, em alguns casos, a saúde humana. De facto, diversos estudos têm mostrado que, nomeadamente para os elementos em estudo, concentrações elevadas de metais presentes em efluentes de estações de tratamentos de águas residuais provocam efeitos nefastos a diferentes níveis da organização biológica, sendo os parâmetros ao nível celular dos mais usados. Deste modo, é de extrema relevância a avaliação do potencial tóxico de efluentes resultantes de processos de descontaminação como o que foi utilizado neste trabalho. Embora as concentrações residuais obtidas com os

biossorventes em água ultrapura sejam muito inferiores ao limite imposto por lei para a descarga de efluentes, o potencial efeito tóxico das soluções remediadas impede uma descarga isenta de preocupações ambientais. Num caso ideal, para garantir que uma determinada tecnologia de remediação é ecologicamente viável, as concentrações residuais obtidas não deveriam causar efeitos negativos na fauna diretamente exposta à descarga. Como tal, a comparação dos resultados obtidos para os biossorventes com ensaios de toxicidade existentes na literatura é um passo essencial na garantia da sustentabilidade ecológica desta biotecnologia. Ao nível celular, diversos biomarcadores têm vindo a ser utilizados para avaliar os efeitos tóxicos de poluentes, entre os quais se destacam parâmetros relacionados com o estado oxidativo das células e capacidade metabólica dos organismos. O stress oxidativo resulta de um desequilíbrio entre a produção e eliminação de espécies reativas de oxigénio (ROS) por parte de mecanismos de defesa antioxidante (Almeida et al., 2007). Os principais ROS formados no metabolismo celular são o anião superóxido ( $O_2^-$ ), o peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e o radical hidroxilo ( $OH^\cdot$ ) (Regoli & Giuliani, 2014). Quando expostos a uma condição de stress oxidativo, os organismos ativam uma cascata de reações de defesa, que combate a sobreprodução de ROS de modo a prevenir danos ao nível das células e dos tecidos (Correia et al., 2016). Nesta defesa estão envolvidas diversas enzimas antioxidantes, sendo a ativação da superóxido dismutase (SOD) a primeira defesa enzimática a atuar contra o stress oxidativo. Esta é responsável pela dismutação do ião superóxido em peróxido de hidrogénio. Sendo este produto igualmente tóxico, é geralmente ativado um segundo mecanismo de defesa enzimática, a ativação da enzima catalase (CAT), responsável pela conversão do peróxido de hidrogénio em água (Mccord & Fridovich, 1969; Aebi, 1984). Outras enzimas que atuam contra o stress oxidativo incluem a glutathione peroxidase (GPx), que reduz peróxidos ao oxidar duas moléculas de glutathione (Winston & Di Giulio, 1991) e a glutathione reductase (GR), que catalisa a redução de glutathione oxidada (GSSG) em glutathione reduzida (GSH) (Alves de Almeida et al., 2007). No caso de estas defesas serem ineficientes, os lípidos da membrana sofrem um processo oxidativo denominado de peroxidação lipídica (LPO), podendo esta também ser utilizada como biomarcador de stress oxidativo. Alterações na capacidade metabólica e energias de reserva podem também ser resultado da exposição a uma fonte de stress. Estudos diversos têm mostrado que quando expostos a poluentes os organismos são capazes de reduzir o seu metabolismo, medido através da atividade da cadeia transportadora de eletrões (ETS),

evitando assim o gasto de reservas energéticas tais como o glicogénio (GLY) e as proteínas (PROT) (Regoli & Giuliani, 2014; Freitas et al., 2019).

Muitos dos ensaios toxicológicos em macrofauna marinha focam-se no estudo de bivalves. Isto deve-se ao facto de: i) se tratar de espécies filtradoras e sedentárias e, deste modo e acumularem elevadas concentrações de poluentes e refletirem os seus efeitos; ii) serem espécies de elevada relevância ecológica, com um papel especial em diferentes cadeias tróficas; iii) serem espécies com elevada importância económica. Alguns estudos de exposição de bivalves aos elementos de estudo estão representados na **Tabela 14**.

**Tabela 14-** Detalhes experimentais da exposição dos elementos potencialmente tóxicos em estudo a diferentes espécies de bivalves.

	<b>Autores</b>	<b>Espécie</b>	<b>Tempo</b>	<b>Concentração</b>	<b>Resposta significativa</b>
<b>Pb</b>	Freitas et al. (2014)	<i>Ruditapes decussatus</i>	96 h	0,10 – 1,80 mg/L	LPO, CAT
	Freitas et al. (2019)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	28 D	50 µg/L	LPO, SOD, GPx, ETS
<b>Cd</b>	Geret et al. (2002)	<i>Ruditapes decussatus</i>	28 D	4; 40; 100 µg/L	LPO, SOD, CAT, GPx
<b>Hg</b>	Coppola et al. (2017)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	28 D	250 µg/L	LPO, SOD, ETS
	Fang et al. (2012)	<i>Macra veneriformis</i>	21 D	10; 20; 30; 40 µg/L	SOD

Relativamente ao chumbo (Pb) são tidos como referência dois estudos onde foram expostos bivalves a diferentes condições (**Tabela 14**): exposição aguda e concentrações elevadas (Freitas et al., 2014), exposição crónica e concentrações baixas (Freitas et al., 2019). No primeiro estudo, os resultados após a exposição aguda mostraram um aumento significativo dos níveis de LPO e CAT, associados a uma maior taxa de mortalidade para concentrações de exposição de 0,23 mg/L e superiores. No segundo estudo, após a exposição crónica a uma concentração mais baixa não foi verificada mortalidade. No entanto, foi observado um aumento nos níveis de LPO, SOD, GPx bem como uma diminuição no metabolismo, medido através da atividade do sistema de transporte de eletrões. Embora sejam estudos com duas espécies diferentes de bivalves, estes permitem inferir acerca da potencial toxicidade da descarga das soluções obtidas após remediação com os biossorbentes utilizados no presente estudo. Deste modo, pode concluir-se que as concentrações iniciais de Pb escolhidas para os ensaios de biossorção (1000 e 415 µg/L), não só induziriam stress

oxidativo como causariam mortalidade. Após remediação, dependendo do bioissorvente utilizado e da concentração inicial, seriam obtidas diferentes respostas toxicológicas nos exemplos considerados. Partindo de uma concentração inicial de 1000 µg/L, apenas foram obtidas concentrações residuais inferiores a 0,1 mg/L para as cascas de pistáchio e avelã, enquanto que partindo de uma concentração de 415 µg/L, a casca de noz cumpre também este critério. Assim sendo, estes bioissorventes possuem a capacidade de atingir valores residuais inferiores àquele onde se verificam efeitos de stress oxidativo em *Ruditapes decussatus*. Adicionalmente, foram obtidos valores inferiores a 50 µg/L para as cascas de pistáchio e avelã após o tratamento em ambas as concentrações iniciais, tendo sido atingidos valores cerca de 5 vezes inferiores ao valor onde foi verificado stress oxidativo e alterações no metabolismo em *Mytilus galloprovincialis* (Freitas et al., 2019). Embora não existam ensaios de toxicidade de Pb com concentrações de 10 µg/L nesta espécie, pode concluir-se que após o tratamento com cascas de pistáchio e avelã, um efluente descarregado com as concentrações residuais obtidas não provocaria efeitos severos a nível de stress oxidativo nestas espécies.

No que diz respeito á toxicidade induzida por Cd em bivalves, Geret et al. (2002) expuseram *Ruditapes decussatus* a três concentrações (4, 40 e 100 µg/L) durante 28 dias, tendo verificado ativação das enzimas SOD, CAT e GPx para todas as concentrações após o período de exposição. Neste estudo, embora se tenha verificado o aumento das defesas antioxidantes, ocorreram danos celulares, medidos através do aumento dos níveis de LPO. Comparando estes valores com os valores testados nos ensaios com os bioissorventes pode, em primeiro lugar, verificar-se que as concentrações iniciais de 200 e 225 µg/L induziriam LPO e ativação das enzimas antioxidantes. No entanto, após o tratamento com os bioissorventes, foi possível obter para todas as condições valores de concentração residual inferiores a 40 µg/L. Para além disto, nos tratamentos com casca de avelã foram alcançados valores de concentração residual inferiores a 4 µg/L, valor para o qual não se verificou no estudo mencionado a ocorrência de LPO em *Ruditapes decussatus*. Sendo assim, a aplicação deste bioissorvente apresenta o potencial para reduzir consideravelmente os efeitos tóxicos de soluções contaminadas por Cd nesta espécie de bivalve e, possivelmente noutras espécies de bivalves.

O Hg é conhecido por ser altamente tóxico. Como tal, quando descarregado em efluentes, este facilmente induz stress oxidativo nos organismos marinhos, como pode ser

verificado em estudos como o de (Coppola et al., 2017), onde foram expostos *Mytilus galloprovincialis* a uma concentração de 250 µg/L de Hg, verificando a ativação de enzimas como a SOD, diminuição da atividade da ETS e o aumento dos níveis de LPO. Estes resultados revelam que a concentração inicial de 400 µg/L utilizada nos ensaios de bio sorção induziria graves efeitos na biota. As concentrações residuais obtidas através dos processos de descontaminação testados no âmbito deste trabalho são ainda elevadas do ponto de vista toxicológico, sendo que Fang et al. (2012), relatam a ocorrência de stress oxidativo em espécimes de *Macraa veneriformis* pelo aumento progressivo da atividade da enzima SOD, quando expostos a concentrações entre 10 e 40 µg/L de Hg. Os resultados obtidos nos ensaios de bio sorção com a concentração inicial de 50 µg/L permitem uma melhor comparação com este estudo, sendo que foram obtidas concentrações residuais entre 15,66 e 6,01 µg/L. Nestes casos, especialmente para os bio sorventes que conseguiram atingir valores inferiores a 10 µg/L, o efeito tóxico do Hg já seria atenuado caso a solução remediada fosse descarregada diretamente no ecossistema.

Na literatura existem diversos estudos acerca do efeito tóxico destes elementos potencialmente tóxicos, no entanto, existem poucos estudos que testam a toxicidade das soluções em organismos vivos, após a remediação com tecnologias como a bio sorção com biomassa, fungos e bactérias, ou nanopartículas.

Deste modo, é de extrema relevância a avaliação do potencial tóxico de efluentes resultantes de processos de descontaminação como o que foi utilizado neste trabalho. Uma exceção a esta regra é o estudo realizado por Coppola et al. (2019), onde foi avaliada a toxicidade em bivalves (*Mytilus galloprovincialis*) de uma solução de arsénio após remediação com nanopartículas (NPs) de manganês-ferrite ( $MnFe_2O_4$ ). A concentração inicial de arsénio era de 1000 µg/L e após a descontaminação atingiu os  $55 \pm 13$  µg/L. Este estudo demonstrou que mesmo após descontaminação com nanopartículas a solução remediada gerou stress oxidativo, nomeadamente pela diminuição da atividade da cadeia transportadora de eletrões, do aumento da atividade da enzima SOD e um aumento dos níveis de LPO. Para além disto, quando colocados os bivalves em contacto apenas com as nanopartículas, foi verificada uma diminuição no metabolismo, aumento das defesas enzimáticas contra o stress oxidativo e danos na membrana celular. Estes resultados permitem aferir que as nanopartículas em si causam também toxicidade nos bivalves. O

presente estudo apresenta como vantagem em relação à utilização destas nanopartículas, o facto dos biossorbentes utilizados não serem tóxicos para os organismos.

Assim, pode-se concluir que a descarga dos elementos potencialmente tóxicos estudados, mesmo em condições permitidas por lei, pode exercer efeitos tóxicos na fauna, pelo que é urgente a remediação destes efluentes com técnicas eficazes e que para além disto, não sejam tóxicas para o ambiente como é o caso dos biossorbentes estudados.

## 6. Conclusão

Com este trabalho pretende-se dar resposta a um problema atual, nomeadamente, a contaminação de águas por elementos potencialmente tóxicos, através do desenvolvimento de uma técnica de baixo custo e que reutiliza materiais considerados desperdícios industriais, para melhorar a qualidade da água.

Neste trabalho foram realizados ensaios de bio sorção com cascas de amêndoa, amendoim, avelã, noz e pistáchio em águas contaminadas com cádmio, chumbo e mercúrio, que ocupam o topo da lista de substâncias perigosas prioritárias. Foram realizadas experiências em sistemas monoelementares e multielementares, em água ultrapura e em água mineral. Este trabalho veio preencher lacunas existentes na literatura, como o estudo da bio sorção em sistemas multielementares, com uma baixa quantidade de bio sorvente e, com concentrações baixas de contaminantes.

Os resultados demonstram uma boa capacidade das cascas dos frutos secos estudadas na bio sorção dos contaminantes. Na globalidade, as eficiências de remoção ao fim de 48 horas e em água ultrapura variaram entre 65% para o mercúrio (concentração equimolar, 400 µg/L), com a casca de amendoim e 98% para o cádmio (concentração equimolar, 225 µg/L), com a casca de avelã.

As cascas de amendoim, avelã e pistáchio foram as que, de um modo geral, apresentaram um melhor desempenho em água ultrapura. Com estas cascas foi possível atingir, ao fim de 48 horas, concentrações inferiores aos limites permitidos por lei para descarga de efluentes, consumo humano e/ou para rega. No caso do mercúrio, para uma concentração inicial de 400 µg/L, com a casca de avelã foi atingida uma concentração residual de 42,4 µg/L, uma concentração que é inferior à permitida por lei para descarga de efluentes (50 µg/L). Para o cádmio, com a casca de amendoim e para uma concentração inicial de 200 µg/L, foi atingida uma concentração residual de 7,7 µg/L, o que se encontra dentro do valor permitido por lei para rega (10 µg/L); na casca de pistáchio para a mesma concentração inicial, foi obtida uma concentração residual de 10,4 µg/L. Para o cádmio com a casca de avelã, para concentrações iniciais de 200 e 225 µg/L, foram obtidas concentrações residuais de 5,9 e 3,7 µg/L, respetivamente, sendo que esta última se encontra dentro do limite permitido por lei para águas de consumo humano (5 µg/L). Relativamente ao chumbo,

obtiveram-se concentrações inferiores à permitida para águas de consumo humano (25 µg/L), nomeadamente com a casca de avelã, onde para a concentração inicial de descarga de efluentes (1000 µg/L), se obteve uma concentração residual de 23,2 µg/L e para a concentração equimolar (415 µg/L) se obteve uma concentração de 10,2 µg/L. Com a casca de pistáchio esta concentração também foi atingida, para a concentração inicial equimolar, onde ao fim de 48 horas, a concentração residual foi de 12,9 µg/L.

No caso da água mineral, foram realizados ensaios em sistema monoelementar e multielementar, utilizando como bioissorvente a casca de avelã. Este bioissorvente apresentou uma boa capacidade de bioissorção dos elementos estudados e foram obtidas percentagens de remoção de aproximadamente 70% para todos os elementos ao fim de 48 horas.

Após serem descarregados nos ambientes aquáticos, efluentes contaminados pelos metais em estudo (Cd, Pb e Hg) podem exercer efeitos tóxicos sobre os organismos que aí habitam, comprometendo o bem-estar destes ecossistemas e, em alguns casos, a saúde humana. Foi possível concluir que a descarga dos elementos potencialmente tóxicos estudados, mesmo em condições permitidas por lei, pode exercer efeitos tóxicos na fauna, pelo que é urgente a remediação destes efluentes com técnicas eficazes e que para além disto, não sejam tóxicas para o ambiente como é o caso dos bioissorventes estudados.

Com este trabalho foi possível demonstrar que é possível obter uma melhoria considerável da água, diminuindo a sua contaminação para valores abaixo do limite permitido por lei para descarga de efluentes, ou para rega e consumo humano, com uma técnica de baixo custo, de forma ambientalmente amigável e valorizando um resíduo alimentar.

Como sugestão de trabalho futuro, seria importante a realização de mais estudos em sistemas multielementares para as outras cascas. Seria também importante a análise dos bioissorventes antes e após o contacto com os elementos potencialmente tóxicos, de modo a quantificar estes elementos nas cascas. Por último, um passo importante seria a realização de experiências de bioissorção em efluentes reais, como descargas de empresas.

## 7. Bibliografia

- Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Sayed, F. Al, Almedolab, A., & Aboelghait, K. M. (2016). Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6, 176–183.
- Abdullah, E. J. (2013). *Quality Assessment for Shatt Al-Arab River Using Heavy Metal Pollution Index and Metal Index*. 3(5), 114–120.
- Adamu, C. I., Nganje, T. N., & Edet, A. (2015). Heavy metal contamination and health risk assessment associated with abandoned barite mines in Cross River State, southeastern Nigeria. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 3, 10–21.
- Aebi, H. (1984). Catalase in vitro. In *Methods in Enzymology* (Vol. 105, pp. 121–126).
- Altun, T., & Pehlivan, E. (2012a). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132(2), 693–700.
- Altun, T., & Pehlivan, E. (2012b). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132(2), 693–700.
- Alves de Almeida, E., Celso Dias Bainy, A., Paula de Melo Loureiro, A., Regina Martinez, G., Miyamoto, S., Onuki, J., Di Mascio, P. (2007). Oxidative stress in *Perna perna* and other bivalves as indicators of environmental stress in the Brazilian marine environment: Antioxidants, lipid peroxidation and DNA damage. *Comparative Biochemistry and Physiology - A Molecular and Integrative Physiology*, 146(4), 588–600.
- ATSDR, A. for T. S. and D. R. (2017). *Substance priority list (candidates for toxicological profiles)*. (October), 190.
- Atsdr, C. D. C., & Sciences, H. H. (2008). Phenol - ToxFAQs™. *Agency for Toxic Substances & Disease Registry*, 1–2.
- Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., & King, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 506–523.
- Bădescu, I. S., Bulgariu, D., Ahmad, I., & Bulgariu, L. (2018). Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. *Journal of Environmental Management*, 224(July), 288–297.

- Barreira, L. D., Lito, P. F., Antunes, B. M., Otero, M., Lin, Z., Rocha, J., ... Silva, C. M. (2009). Effect of pH on cadmium (II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 728–735.
- Boss, C. F. K. (1997). Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, 160.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3).
- Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569–570, 476–488.
- Coppola, F., Almeida, Â., Henriques, B., Soares, A. M. V. M., Figueira, E., Pereira, E., & Freitas, R. (2017). Biochemical impacts of Hg in *Mytilus galloprovincialis* under present and predicted warming scenarios. *Science of the Total Environment*, 601–602, 1129–1138.
- Coppola, F., Tavares, D. S., Henriques, B., Monteiro, R., Trindade, T., Soares, A. M. V. M., Freitas, R. (2019). Remediation of arsenic from contaminated seawater using manganese spinel ferrite nanoparticles: Ecotoxicological evaluation in *Mytilus galloprovincialis*. *Environmental Research*, 175(March), 200–212.
- Correia, B., Freitas, R., Figueira, E., Soares, A. M. V. M., & Nunes, B. (2016). Oxidative effects of the pharmaceutical drug paracetamol on the edible clam *Ruditapes philippinarum* under different salinities. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, 179, 116–124.
- Costa, C. S. D., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2018). Investigation of the simultaneous biosorption of toxic metals through a mixture design application. *Journal of Cleaner Production*, 200, 890–899.
- Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., ... Zhang, Y. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, 211, 235–253.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40.

- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), 220–229.
- Entezari, M. H., & Tahmasbi, M. (2009). Water softening by combination of ultrasound and ion exchange. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(3), 356–360.
- Eroglu, E., Smith, S. M., & Raston, C. L. (2015). *Biomass and Biofuels from Microalgae*. 2.
- Fang, Y., Yang, H., & Liu, B. (2012). Tissue-specific response of metallothionein and superoxide dismutase in the clam *Macra veneriformis* under sublethal mercury exposure. *Ecotoxicology*, 21(6), 1593–1602.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14).
- Farooq, Umar, Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043–5053.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 616–645.
- Feizi, M., & Jalali, M. (2015). Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 125–136.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Freitas, R., Leite, C., Pinto, J., Costa, M., Monteiro, R., Henriques, B., ... Pereira, E. (2019). The influence of temperature and salinity on the impacts of lead in *Mytilus galloprovincialis*. *Chemosphere*, 235, 403–412.
- Freitas, R., Martins, R., Antunes, S., Velez, C., Moreira, A., Cardoso, P., ... Figueira, E. (2014). *Venerupis decussata* under environmentally relevant lead concentrations: Bioconcentration, tolerance, and biochemical alterations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(12), 2786–2794.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental

- importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(1), 13–28.
- Geret, F., Serafim, A., Barreira, L., & Bebianno, M. J. (2002). Effect of cadmium on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in the gills of the clam *Ruditapes decussatus*. *Biomarkers*, 7(3), 242–256.
- Grandjean, P., Satoh, H., Murata, K., & Eto, K. (2010). Adverse effects of methylmercury: Environmental health research implications. *Environmental Health Perspectives*, 118(8), 1137–1145.
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 321–328.
- Ha, E., Basu, N., Bose-O'Reilly, S., Dórea, J. G., McSorley, E., Sakamoto, M., & Chan, H. M. (2017). Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environmental Research*, 152, 419–433.
- He, J., & Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160.
- Hemond, H. F., & Fechner, E. J. (2015). Basic Concepts. *Chemical Fate and Transport in the Environment*, 1–73.
- Henriques, B., Lopes, C. B., Figueira, P., Rocha, L. S., Duarte, A. C., Vale, C., ... Pereira, E. (2017). Bioaccumulation of Hg, Cd and Pb by *Fucus vesiculosus* in single and multi-metal contamination scenarios and its effect on growth rate. *Chemosphere*, 171, 208–222.
- Ho, Y S, Mckay, G., Hong, T., Bay, W., Kong, H., & Hong, T. (2000). Separation & Purification Reviews KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS : REVIEW. *Separation & Purification Reviews*, 29:2(June 2013), 189–232.
- Ho, Yuh Shan. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.
- Hodgson, E. (2004). *A textbook on modern Toxicology*.
- Jacob, J. M., Karthik, C., Saratale, R. G., Kumar, S. S., Prabakar, D., Kadirvelu, K., & Pugazhendhi, A. (2018). Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A

- survey of literature. *Journal of Environmental Management*, 217, 56–70.
- Jiang, L., Zhou, W., Liu, D., Liu, T., & Wang, Z. (2017). Biosorption isotherm study of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> biosorption onto marine bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SCSE709-6 in multiple systems. *Journal of Molecular Liquids*, 247, 230–237.
- Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E. R., & Sanchez-Salas, J. L. (2012). Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth*, 37–39, 26–29.
- Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., & Halladj, R. (2013). Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 266–269.
- Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., & Ismadji, S. (2009). *Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater*. 44, 19–41.
- Letterman, S. (1999). 4 Adsorção 4.1. 43–58.
- Li, X., Liu, Y., Hao, J., & Wang, W. (2018). Study of Almond Shell Characteristics. *Materials*, 11(9), 1782.
- Maaloul, N., Oulego, P., Rendueles, M., Ghorbal, A., & Díaz, M. (2017). Novel biosorbents from almond shells: Characterization and adsorption properties modeling for Cu(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2944–2954.
- Mccord, J., & Fridovich, I. (1969). McCOrd, J. M., and Fridovich, I. Superoxide dismutase. An enzymic function for erythrocuprein (hemocuprein). *J. Biol. Chem. The Journal of Biological Chemistry*, 244 (February 2014), 6049–6055.
- Megdal, S. B. (2018). Invisible water: the importance of good groundwater governance and management. *Npj Clean Water*, 1(1), 15.
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process - A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389–1416.
- Moussavi, G., & Barikbin, B. (2010). Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 893–900.
- Murata, K., & Sakamoto, M. (2013). Minamata Disease. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*.

- Pavan, F. A., Lima, I. S., Lima, É. C., Airoidi, C., & Gushikem, Y. (2006). Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(1), 527–533.
- Pehlivan, E., & Altun, T. (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, *155*(1), 378–384.
- Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S., & Iqbal Bhangar, M. (2009). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, *167*(1–3), 1203–1208.
- Peng, S. H., Wang, R., Yang, L. Z., He, L., He, X., & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *165*(August), 61–69.
- Perullini, M., Calcabrini, M., Jobbágy, M., & Bilmes, S. A. (2015). Alginate/porous silica matrices for the encapsulation of living organisms: tunable properties for biosensors, modular bioreactors, and bioremediation devices. *Mesoporous Biomaterials*, *2*(1), 3–12.
- Regoli, F., & Giuliani, M. E. (2014). Oxidative pathways of chemical toxicity and oxidative stress biomarkers in marine organisms. *Marine Environmental Research*, *93*, 106–117.
- Robalds, A., Naja, G. M., & Klavins, M. (2016). Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, *304*, 553–556.
- Rocha, C. G., Zaia, D. A. M., Alfaya, R. V. da S., & Alfaya, A. A. da S. (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(1), 383–388.
- Rozumová, L., Životský, O., Seidlerová, J., Motyka, O., Šafařík, I., & Šafaříková, M. (2016). Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 549–555.
- Saranya, K., Sundaramanickam, A., Shekhar, S., Meena, M., Sathishkumar, R. S., & Balasubramanian, T. (2018). Biosorption of multi-heavy metals by coral associated phosphate solubilising bacteria *Cronobacter muytjensii* KSCAS2. *Journal of Environmental Management*, *222*(September 2017), 396–401.
- Saura-Calixto, F., Cañellas, J., & Garcia-Raso, J. (1983). Determination of hemicellulose, cellulose and lignin contents of dietary fibre and crude fibre of several seed hulls. Data

- comparison. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung*, 177(3), 200–202.
- Segovia-Sandoval, S. J., Ocampo-Pérez, R., Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., & Medellín-Castillo, N. A. (2018). Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). *Journal of Water Process Engineering*, 25(March), 45–53.
- Singh, U. K., & Kumar, B. (2017). Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India. *Chemosphere*, 174, 183–199.
- Šoštarić, T. D., Petrović, M. S., Pastor, F. T., Lončarević, D. R., Petrović, J. T., Milojković, J. V., & Stojanović, M. D. (2018). Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 340–349.
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017–6027.
- UE, D.-Q. da Á. da. (2015). *Diretiva-Quadro da Água da UE*. (2007).
- Vaghetti, J. C. P., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L., & Dias, S. L. P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 270–280.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. (2008). Author ' s personal copy Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266–291.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*, 41(18).
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11(3), 235–250.
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948.
- Wang, G., A, Y., Jiang, H., Fu, Q., & Zheng, B. (2015). Modeling the source contribution of heavy metals in surficial sediment and analysis of their historical changes in the vertical sediments of a drinking water reservoir. *Journal of Hydrology*, 520, 37–51.
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195–226.

- Wang, S., Vincent, T., Roux, J. C., Faur, C., & Guibal, E. (2017). Innovative conditioning of algal-based sorbents: Macro-porous discs for palladium sorption. *Chemical Engineering Journal*, 325, 521–532.
- Wang, X. S., Li, Z. Z., & Tao, S. R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 721–729.
- Water Reuse Europe Review 2018 Board of Directors. (2018).
- WHO/FAO. (2011). *Report of the joint FAO/WHO expert consultation on the risks and benefits of fish consumption, 25–29 January 2010, Rome, Italy* (Vol. 978).
- Witek-krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *DES*, 265(1–3), 126–134.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1), 126–134.
- Wu, B., Wang, G., Wu, J., Fu, Q., & Liu, C. (2014). Sources of heavy metals in surface sediments and an ecological risk assessment from two adjacent plateau reservoirs. *PLoS ONE*, 9(7), 1–14.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). (2017). *The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource*.
- Yahaya, Y. A., Mat Don, M., & Bhatia, S. (2009). Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 189–195.
- Zhu, C., Wang, L., & Chen, W. (2009). *Removal of Cu ( II ) from aqueous solution by agricultural by-product : Peanut hull*. 168, 739–746.
- Zuorro A., L. R. N. S. (2014). Magnetically modified agro-industrial wastes as efficient and easily recoverable adsorbents for water treatment. *Chemical Engineering Transactions*, 38, 349–354.

## 7.1. Websites

- [1] <https://www.dn.pt/portugal/interior/so-12-da-agua-residual-tratada-e-reutilizada-zero-diz-que-e-prioridade-aumentar-8658507.html> (consultado a 13 Novembro de 2018)
- [2] <https://www.publico.pt/2018/08/25/ecosfera/noticia/portugal-reforca-aposta-na-utilizacao-de-aguas-residuais-tratadas-1842030> (consultado a 13 Novembro de 2018)
- [3] *Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR*. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/> (consultado a 15 de Novembro de 2018).
- [4] Decreto-Lei n.º 236/98. D.R. n.º 176, Série I-A de 1998-08-01. Disponível em: <http://dre.pt/pdf1sdip/1998/08/176A00/36763722.pdf> (consultado em 15 de Novembro de 2018).
- [5] Decreto-Lei n.º 306/07 Diário da República n.º 164/2007, Série I de 2007-08-27. Disponível em: <https://dre.pt/application/file/a/640836> (consultado em 15 de Novembro de 2018).
- [6] <https://definicionyque.es/ion/> (consultado a 5 de Dezembro de 2018)
- [7] <https://www.psanalytical.com/information/hgcvaas.html> (consultado a 19 de Dezembro de 2018)
- [8] <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Leco-Inc/AMA254-Mercury-Analyzer-;i606> (consultado a 19 de Dezembro de 2018)