



**Sara Inês Carvalheiro  
Oliveira Gonçalves**

**Nanocompósitos magnéticos à base de grafeno  
para remoção de elementos potencialmente tóxicos  
de águas**





**Sara Inês Carvalheiro  
Oliveira Gonçalves**

**Nanocompósitos magnéticos à base de grafeno para  
remoção de elementos potencialmente tóxicos de  
águas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Cláudia Batista Lopes, investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação científica do Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva, professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

presidente

**Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas**  
Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutora Olga Manuela Simão Filipe**  
Professora adjunta da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Coimbra

**Doutora Cláudia Maria Batista Lopes**  
Investigadora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro



## palavras-chave

Adsorção, Grafeno, Arsênio, Mercúrio,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , Modelação, Nanocompósito, Remoção

## resumo

Em laboratório é comum trabalhar com soluções de um único contaminante, no entanto, no ambiente é comum a coexistência de contaminantes e a exposição Humana a misturas é inevitável. O arsênio (As) é um metalóide e contaminante omnipresente nos sistemas naturais. A exposição crônica ao As pode causar cancro, neuropatias, doenças broncopulmonares e cardiovasculares e aberrações cromossômicas. As diretrizes internacionais indicam como limite  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de As na água potável, mas em diferentes partes do mundo foram detetadas concentrações de As significativamente superiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . O mercúrio (Hg) é outro elemento químico que requer muita atenção devido à sua neurotoxicidade, volatilidade, persistência e bioacumulação nos organismos. Este elemento tem uma vida útil de 1 a 2 anos na atmosfera e pode ser transportado por longas distâncias, causando contaminação global. Assim, esforços têm sido feitos para desenvolver tecnologias para a remoção eficiente de As e Hg de locais contaminados. Neste trabalho usaram-se ferrites de cobalto e manganês e grafite esfoliada como precursores na síntese de nanocompósitos magnéticos à base de grafeno (NMG) por hidrólise oxidativa. Estes compostos foram depois caracterizados por DRX, FTIR e TEM. Foi ainda feita a caracterização magnética e química. Os nanocompósitos foram estudados como adsorventes para a remoção de As e Hg, em soluções unitárias e binárias. Avaliou-se o efeito do pH e da matriz em ensaios preliminares antes de avançar para os ensaios de adsorção. Os resultados revelaram que para ambos os NMG houve adsorção dos contaminantes mas com diferentes taxas de remoção. O NMG de cobalto removeu 90,4% de As a pH=7 e 49,5% de Hg a pH=6. Já com NMG de manganês, o pH ótimo para a remoção foi de 4, e a remoção de ambos os contaminantes rondou os 94%. Para os ensaios realizados em água da torneira houve um decréscimo da eficiência de remoção. Ainda assim, para o estudo cinético optou-se por utilizar esta matriz por se aproximar mais da realidade. Nos ensaios realizados, ambos os NMG em estudo removeram mais Hg do que As (o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$  conseguiu uma remoção de 56% de Hg e 47% de As, e o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@GE$  76% de Hg e 66% de As). Na modelação cinética dos dados experimentais, o melhor ajuste observou-se para os modelos de pseudo segunda ordem e de Elovich. Os materiais sintetizados mostram alguma apetência para a remoção de elementos potencialmente tóxicos (EPT) de águas, no entanto mais pesquisa necessita ser feita para os otimizar.





**keywords**

Adsorption, Graphene, Arsenic, Mercury,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , Modelling, Nanocomposite, Removal

**abstract**

It is usual in the laboratory to work with single contaminant solutions, however, in the environment the coexistence of contaminants is common and the Human exposure to mixtures is inevitable. Arsenic (As) is a metalloid and ubiquitous contaminant of natural environments. Chronic As exposure can cause cancer, neuropathies, bronchopulmonary and cardiovascular diseases, and chromosomal aberrations. International guidelines of As in drinking water is set to  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  but in different parts of the world, As concentrations significantly higher than  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  have been detected. Mercury (Hg) is another chemical element that has received significant attention due to its neurotoxicity, volatility, persistence, and bioaccumulation in organisms. This element has a lifetime of 1–2 years in the atmosphere and can be transported over long distances causing global contamination. Thereby efforts have been made to develop pollution control technologies towards the efficient As and Hg removal from contaminated sites. In this study, cobalt and manganese spinel ferrites and exfoliated graphite were used as precursors in the synthesis of magnetic graphene-based nanocomposites (NMG) by oxidative hydrolysis. These nanocomposites were then characterized by XRD, FTIR and TEM. The magnetic and chemical characterization was also done. The NMG were investigated as adsorbents to remove mercury and arsenic from water, in unary and binary solutions. The effect of pH and matrix was evaluated in preliminary tests before the adsorption essays. The results revealed that there was contaminant adsorption for both NMG but at different removal rates. Cobalt NMG removed 90.4% of As at pH=7 and 49.5% of Hg at pH=6. With manganese NMG, the optimal pH for removal was 4, and the removal of both contaminants was around 94%. For the tests carried out in tap water there was a decrease in the removal efficiency. Even so, for the kinetic study this matrix was chosen because it's closer to reality. In the preformed adsorption tests, both NMG removed more Hg than As ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  achieved a Hg removal of 56% and 47% of As, and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  76% of Hg and 66% of As). In the kinetic modelling, the best fit for the data was observed for PSO and Elovich models. The synthesized materials show some potential for removing potentially toxic elements from water, however more research needs to be done to optimize them.



# Índice

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Índice de figuras .....</b>  | <b>xiii</b> |
| <b>Índice de tabelas .....</b>  | <b>xv</b>   |
| <b>Nomenclatura .....</b>   | <b>xvii</b> |
| <b>1. Introdução.....</b>   | <b>1</b>    |
| <b>2. Revisão bibliográfica .....</b>                                   | <b>3</b>    |
| 2.1. Água.....  | 3           |
| 2.2. Elementos potencialmente tóxicos .....                             | 4           |
| 2.2.1. Arsénio.....   | 5           |
| 2.2.2. Mercúrio .....   | 7           |
| 2.2.3. Legislação que regula a presença de EPT em águas.....            | 8           |
| 2.3. Métodos de remoção de EPT de águas.....                            | 9           |
| 2.4. Adsorção .....   | 11          |
| 2.4.1. Estudos termodinâmicos.....                                      | 12          |
| 2.4.2. Modelos cinéticos.....   | 12          |
| 2.4.3. Modelos de equilíbrio .....                                      | 15          |
| 2.4.4. Adsorventes .....  | 17          |
| 2.5. Objetivos.....   | 20          |
| <b>3. Materiais e métodos .....</b>                                     | <b>21</b>   |
| 3.1. Reagentes .....  | 21          |
| 3.2. Síntese dos materiais .....  | 22          |
| 3.2.1. Grafite esfoliada .....  | 22          |
| 3.2.2. Ferrites de cobalto e manganês e nanocompósitos magnéticos ..... | 22          |
| 3.3. Caracterização dos materiais.....                                  | 23          |
| 3.4. Ensaio de adsorção em vaso fechado.....                            | 24          |
| 3.4.1. Lavagem do material .....  | 24          |
| 3.4.2. Preparação das soluções de contaminantes.....                    | 25          |
| 3.4.3. Ensaio preliminares .....  | 25          |
| 3.4.4. Estudo cinético em soluções unitárias e binárias.....            | 26          |
| 3.5. Métodos analíticos.....  | 27          |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 3.5.1.    | Espectroscopia de fluorescência atômica com vapor frio.....          | 27        |
| 3.5.2.    | Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....       | 29        |
| 3.6.      | Modelação.....   | 30        |
| <b>4.</b> | <b>Resultados e discussão .....</b>                                  | <b>33</b> |
| 4.1.      | Caracterização dos precursores e dos nanocompósitos magnéticos ..... | 33        |
| 4.1.1.    | Difração de Raio-X .....   | 33        |
| 4.1.2.    | Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier .....    | 35        |
| 4.1.3.    | Microscopia eletrónica de transmissão.....                           | 36        |
| 4.1.4.    | Caracterização magnética.....  | 37        |
| 4.1.5.    | Caracterização química.....  | 38        |
| 4.2.      | Ensaio de adsorção de As e Hg.....                                   | 39        |
| 4.2.1.    | Efeito do pH da solução.....   | 39        |
| 4.2.2.    | Efeito da matriz.....  | 40        |
| 4.2.3.    | Estudo cinético em soluções unitárias e binárias.....                | 42        |
| <b>5.</b> | <b>Conclusões e trabalho futuro .....</b>                            | <b>49</b> |
|           | <b>Referências bibliográficas .....</b>                              | <b>53</b> |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 2.1:</b> Distribuição da água na Terra (adaptado de Shiklomanov, 1993). .....   | 3  |
| <b>Figura 2.2:</b> Esquema representativo do ciclo hidrológico (adaptado de Oki e Kanae, 2006). .....   | 4  |
| <b>Figura 2.3:</b> Ciclo dos EPT no ambiente, onde setas tracejadas representam baixa influência e setas preenchidas representam elevada influência (adaptado de Rahman e Singh, 2019).....   | 5  |
| <b>Figura 2.4:</b> Estrutura do arsenato e arsenito. ....   | 6  |
| <b>Figura 2.5:</b> Estrutura do MMA e DMA .....   | 6  |
| <b>Figura 2.6:</b> Estruturas de alguns nanomateriais à base de grafeno utilizados em processos de adsorção (adaptado de Xiaoli et al., 2020) .....   | 18 |
| <b>Figura 2.7:</b> Número de publicações sobre o uso dos adsorventes grafeno e carvão ativado entre 2000 e 2022. Os dados foram retirados do <i>Web of Science</i> em 26 de outubro de 2022, usando as palavras chave " <i>metal adsorption graphene</i> " e " <i>metal adsorption activated carbon</i> "...... | 19 |
| <b>Figura 3.1:</b> Procedimento de lavagem dos frascos onde foram efetuados os ensaios de adsorção. ....  | 24 |
| <b>Figura 3.2:</b> Procedimento de lavagem dos frascos usados na separação magnética dos NMG. ....  | 24 |
| <b>Figura 3.3:</b> Procedimento de lavagem dos frascos usados no armazenamento de amostras para posterior quantificação de mercúrio. ....   | 24 |
| <b>Figura 3.4:</b> Procedimento de lavagem dos balões volumétricos utilizados na preparação dos padrões e das amostras para quantificação. ....   | 24 |
| <b>Figura 3.5:</b> Esquema de Jablonski representativo do fenômeno de fluorescência (adaptado de Llères et al., 2007).....  | 27 |
| <b>Figura 3.6:</b> Esquema representativo do sistema CV-AFS de análise de Hg (adaptado de José da Silva et al., 2010).....  | 28 |
| <b>Figura 3.7:</b> Exemplo de curva de calibração obtida pelo método dos mínimos quadrados para quantificação de Hg. ....   | 29 |
| <b>Figura 3.8:</b> Esquema representativo de um sistema ICP-MS (adaptado de Loos-Vollebregt, <a href="http://www.chromedia.org">www.chromedia.org</a> ).....  | 29 |
| <b>Figura 4.1:</b> Difractograma da grafite esfoliada.....  | 33 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 4.2:</b> Difractograma de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ .....  | 34 |
| <b>Figura 4.3:</b> Difractograma de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ .....  | 34 |
| <b>Figura 4.4:</b> Espectro FTIR dos NMG sintetizados. ....  | 35 |
| <b>Figura 4.5:</b> Imagem TEM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ . ....  | 36 |
| <b>Figura 4.6:</b> Imagem TEM de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ . ....  | 36 |
| <b>Figura 4.7:</b> Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ para 5, 300 e 380 K. O <i>inset</i> da figura é um <i>zoom</i> da figura base a campos mais baixos. ....                                  | 37 |
| <b>Figura 4.8:</b> Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ para 5, 300 e 380 K. O <i>inset</i> da figura corresponde a novas medidas feitas com o campo remanente da bobine retirado/corrigido. .... | 37 |
| <b>Figura 4.9:</b> Taxa de remoção de As e Hg pelos NMG sintetizados para diferentes valores de pH. ....   | 39 |
| <b>Figura 4.10:</b> Taxa de remoção de As e Hg pelos NMG sintetizados utilizando água Milli-Q® e água da torneira como matriz. ....  | 41 |
| <b>Figura 4.11:</b> Variação da concentração normalizada de As ao longo do tempo. O <i>inset</i> da figura é um <i>zoom</i> da figura base para $t \leq 1\text{h}$ . ....  | 43 |
| <b>Figura 4.12:</b> Variação da concentração normalizada de Hg ao longo do tempo. O <i>inset</i> da figura é um <i>zoom</i> da figura base para $t \leq 1\text{h}$ . ....  | 43 |
| <b>Figura 4.13:</b> Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ em soluções unitárias. ....  | 44 |
| <b>Figura 4.14:</b> Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ em soluções binárias. ....   | 45 |
| <b>Figura 4.16:</b> Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ em soluções binárias. ....   | 45 |
| <b>Figura 4.15:</b> Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ em soluções unitárias. ....  | 45 |

## Índice de tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 2.1:</b> Valores limite para as concentrações de EPT nas águas para consumo humano e rega, assim como para a descarga de efluentes industriais, de acordo com os Decretos-Lei n.ºs 236/98 e 152/2017. .... | 9  |
| <b>Tabela 2.2:</b> Métodos de remoção de EPT em águas.....   | 10 |
| <b>Tabela 2.3:</b> Valores de $R_L$ e natureza do processo. ....   | 16 |
| <b>Tabela 3.1:</b> Lista dos reagentes utilizados. ....  | 21 |
| <b>Tabela 3.2:</b> Método de preparação das soluções com contaminantes. ....   | 25 |
| <b>Tabela 3.3:</b> Concentração de contaminante e adsorvente utilizados em cada ensaio realizado. ....   | 26 |
| <b>Tabela 4.1:</b> Resumo de algumas quantidades magnéticas relevantes, para todas as amostras e temperaturas medidas.....   | 38 |
| <b>Tabela 4.2:</b> Composição química das NMG sintetizadas. ....   | 38 |
| <b>Tabela 4.3:</b> Percentagens de remoção de As e Hg pelos NMG de cobalto e manganês a pH neutro.....   | 40 |
| <b>Tabela 4.4:</b> Valores de remoção de contaminante ao fim de 72 h de ensaio. ....   | 44 |
| <b>Tabela 4.5:</b> Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.....   | 46 |





## Nomenclatura

### Abreviaturas

|   |   |
|---|---|
| <b>As</b>                               | Arsénio   |
| <b>ATSDR</b>                            | <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>     |
| <b>CA</b>                               | Carvão ativado  |
| <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE</b> | Nanocompósito de ferrite de cobalto e grafite esfoliada     |
| <b>CV-AFS</b>                           | Espectroscopia de fluorescência atômica com vapor frio      |
| <b>DL</b>                               | Decreto-Lei   |
| <b>DRX</b>                              | Difração de raio-X  |
| <b>EPT</b>                              | Elemento potencialmente tóxico                              |
| <b>FAAS</b>                             | Espectroscopia de absorção atômica com chama                |
| <b>FTIR</b>                             | Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier |
| <b>GE</b>                               | Grafite esfoliada   |
| <b>Hg</b>                               | Mercúrio  |
| <b>ICP-MS</b>                           | Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado   |
| <b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE</b> | Nanocompósito de ferrite de manganês e grafite esfoliada    |
| <b>MS</b>                               | Espectrometria de massa                                     |
| <b>NMG</b>                              | Nanocompósito magnético à base de grafeno                   |
| <b>NP</b>                               | Nanopartícula   |
| <b>NQA</b>                              | Normas de qualidade ambiental                               |
| <b>PPO</b>                              | Modelo cinético de pseudo primeira ordem                    |
| <b>PSO</b>                              | Modelo cinético de pseudo segunda ordem                     |
| <b>SQUID</b>                            | <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>          |
| <b>TEM</b>                              | Microscopia eletrónica de transmissão                       |
| <b>VLE</b>                              | Valor limite de emissão                                     |
| <b>VMA</b>                              | Valor máximo admissível                                     |
| <b>VMR</b>                              | Valor máximo recomendado                                    |

**Símbolos**

|                  |  |
|------------------|--|
| $C_e$            | Concentração de adsorvato no equilíbrio                        |
| $C_t$            | Concentração de adsorvato no tempo $t$                         |
| $C_0$            | Concentração inicial de adsorvato                              |
| $H_c$            | Coercividade   |
| $K_0$            | Constante termodinâmica de equilíbrio                          |
| $k_1$            | Constante cinética do modelo PPO                               |
| $k_2$            | Constante cinética do modelo PSO                               |
| $k_a$            | Constante de adsorção  |
| $k_d$            | Constante de dessorção   |
| $K_F$            | Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich              |
| $K_L$            | Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir                |
| $m$              | Massa de adsorvente  |
| $M_{sat}$        | Magnetização máxima  |
| $n$              | Índice de intensidade de adsorção de Freundlich                |
| $q_e$            | Quantidade de adsorvato por massa de adsorvente, no equilíbrio |
| $q_m$            | Capacidade máxima de adsorção do adsorvente                    |
| $q_t$            | Quantidade de adsorvato por massa de adsorvente, no tempo $t$  |
| $R$              | Constante dos gases  |
| $R_L$            | Fator de separação   |
| $t$              | Tempo de contacto  |
| $T$              | Temperatura  |
| $T_{amb}$        | Temperatura ambiente   |
| $V$              | Volume   |
| $\alpha$         | Taxa inicial de adsorção                                       |
| $\beta$          | Constante de adsorção do modelo de Elovich                     |
| $\alpha$         | Taxa inicial de adsorção                                       |
| $\Delta G^\circ$ | Varição da energia livre de Gibbs padrão                       |
| $\Delta H^\circ$ | Varição da entalpia padrão                                     |
| $\Delta S^\circ$ | Varição da entropia padrão                                     |
| $\theta$         | Fração de sítios ativos do adsorvente                          |

## 1. Introdução

Nos sistemas naturais, o ciclo de matéria não tem desperdícios e tudo faz parte de um circuito em movimento. Com a aceleração da industrialização, o desenvolvimento das grandes cidades e a própria atividade doméstica, o consumo de água cresceu rapidamente e a sua escassez é cada vez mais um constrangimento para o desenvolvimento económico. Para além disso, as atividades antropogénicas geram substâncias e resíduos que causam numerosos inconvenientes de armazenamento e eliminação.

Nos países industrializados, as águas residuais contêm proporções alarmantes de resíduos urbanos (lixos, poeiras, resíduos orgânicos), agrícolas (fertilizantes e pesticidas) e industriais (metais, hidrocarbonetos, óleos, produtos químicos).

Entre as substâncias tóxicas libertadas por atividades industriais, os elementos potencialmente tóxicos (EPT) como metais e semi-metais são os que comportam maior ameaça para o ambiente, devido à sua natureza não degradável, toxicidade severa e carcinogenicidade<sup>1,2</sup>. Geralmente, estes elementos estão presentes em quantidades vestigiais nas águas, mas elementos como o arsénio, mercúrio, chumbo, cádmio e crómio são altamente tóxicos mesmo em quantidades vestigiais, uma vez que como não são metabolizados pelos organismos, acumulam-se nos tecidos<sup>3</sup>. A contaminação das águas com estes elementos afeta assim todos os organismos pois, não sendo degradados, acumulam-se na cadeia alimentar, passando a representar também um perigo para a saúde humana<sup>4</sup>.

A remoção destes elementos das águas assume assim grande importância, e muito esforço tem sido aplicado na procura de uma solução eficaz para este problema. Numerosas tecnologias têm sido desenvolvidas tais como precipitação química<sup>5</sup>, adsorção<sup>6</sup>, troca iónica<sup>7</sup> ou filtração com membranas<sup>8</sup>, entre outras. São já também combinadas diferentes técnicas para maior remoção dos contaminantes<sup>9</sup>. Entre as técnicas referidas, a adsorção é a mais utilizada devido à elevada eficiência, ao baixo custo e à simplicidade de operação. Vários materiais têm sido utilizados como adsorventes, sendo atualmente os nanomateriais de carbono, como o grafeno, uma

alternativa promissora para a remoção de EPT de águas contaminadas, dadas as suas características únicas<sup>10</sup>.

Neste trabalho foram sintetizados diferentes nanocompósitos magnéticos à base de grafeno (NMG), e foi estudada a adsorção de arsénio (As) e mercúrio (Hg) por estes nanocompósitos, com o intuito de desenvolver um material eficiente para a remoção de As e Hg de águas contaminadas e que seja passível de ser facilmente recuperado.

A presente dissertação é constituída por quatro capítulos, para além deste. No próximo capítulo definem-se conceitos fundamentais relativos à contaminação de águas com EPT, processos de remoção de contaminantes e adsorventes e são também apresentados os objetivos deste trabalho.

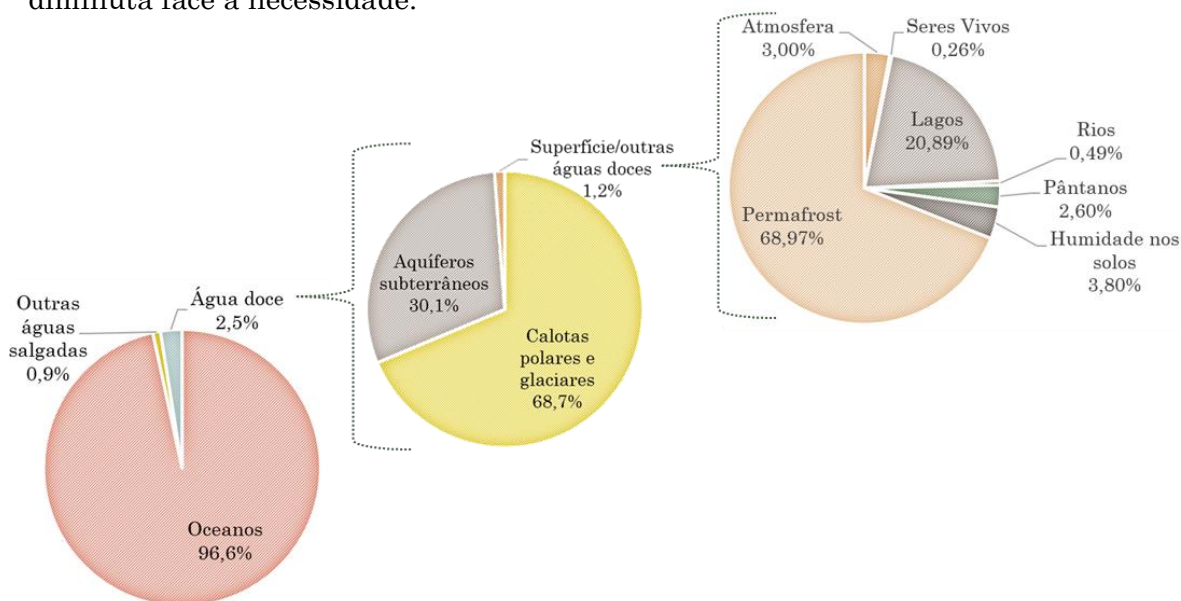
Segue-se o capítulo III onde é apresentada a metodologia adotada no presente trabalho, e no capítulo IV são expostos e analisados os resultados.

Finalmente, no capítulo V apresentam-se as conclusões dos estudos efetuados, indicando-se ainda possíveis temas de interesse para investigação futura.

## 2. Revisão bibliográfica

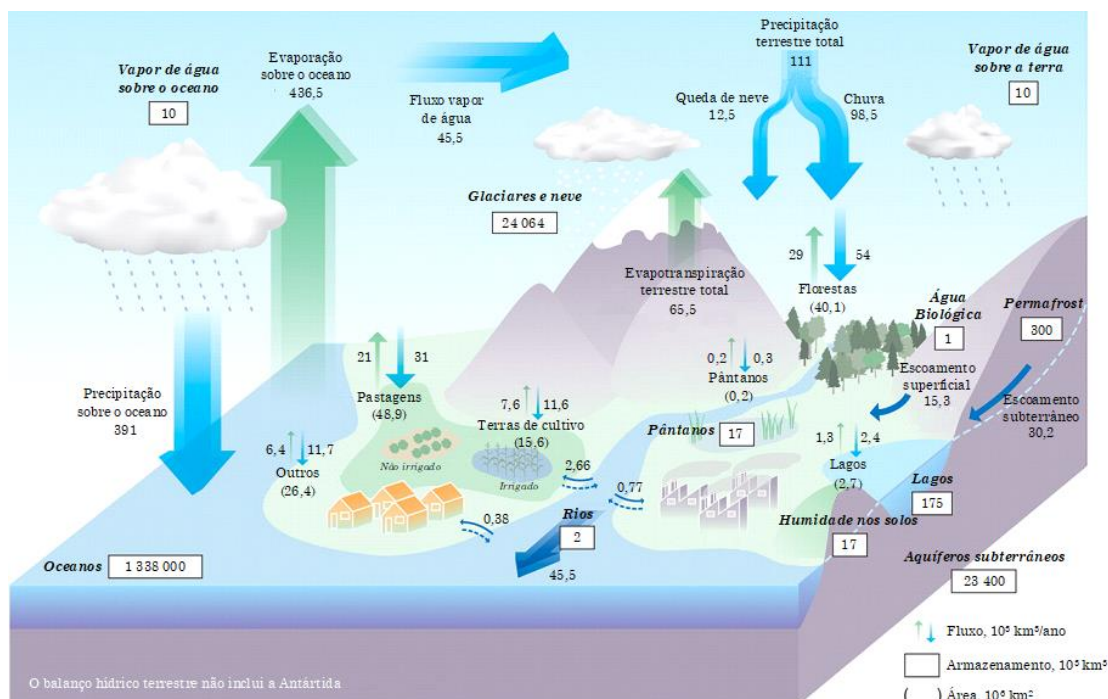
### 2.1. Água

A água é um recurso fundamental para o Homem e restantes seres vivos. Para além de assegurar as funções vitais, a água é utilizada num grande número de atividades, tais como a indústria, agricultura ou o uso doméstico, entre outras. Todas estas aplicações tornam a água num importante fator de desenvolvimento económico. No entanto, conforme é possível observar nos diagramas da Figura 2.1<sup>12</sup>, a maior parte da água disponível na Terra encontra-se nos oceanos (~97%), não sendo potável nem passível de ser utilizada para rega ou uso doméstico. Da restante, a maioria encontra-se sob a forma de gelo (~69%) e os restantes 30% estão em aquíferos subterrâneos. A água potável disponível é cerca de 0,008% do total de água na Terra, uma quantidade diminuta face à necessidade.



**Figura 2.1:** Distribuição da água na Terra (adaptado de Shiklomanov, 1993).

Obedecendo à lei de Lavoisier, a quantidade de água existente na Terra mantém-se, mas está sempre em constante movimento: ao longo dos rios, na precipitação sob a forma de chuva ou neve, na evaporação da água dos oceanos ou na infiltração nos solos, entre outros. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema do ciclo da água, onde é possível observar os diferentes fluxos de água existentes na natureza<sup>13</sup>.



**Figura 2.2:** Esquema representativo do ciclo hidrológico (adaptado de Oki e Kanae, 2006).

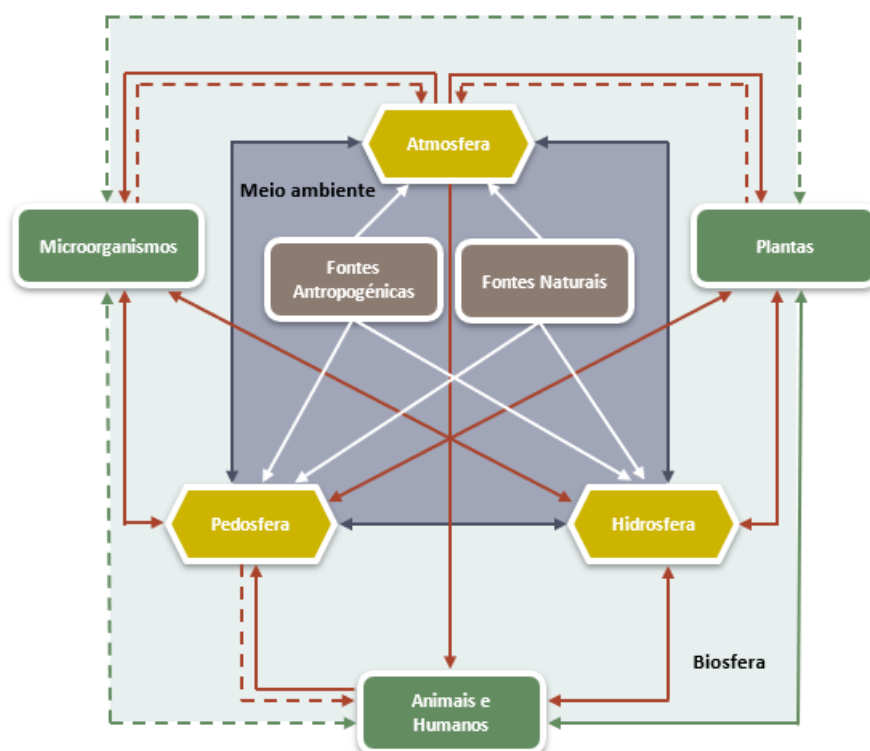
Com o crescimento populacional, aumentou o grau de urbanização e as necessidades de irrigação e de produção de alimentos, assim como o desenvolvimento industrial, aumentando o volume de águas residuais, com uma carga de poluentes prejudiciais a todos os organismos vivos, colocando em causa a qualidade da água presente nos aquíferos subterrâneos, lagos e rios. Consequentemente, o controlo dos resíduos descartados nos cursos de água é cada vez de maior importância, com vista a diminuir a degradação dos recursos hídricos.

A existência de EPT em águas residuais e naturais é uma preocupação que tem impulsionado o estudo de novas estratégias para o tratamento de águas.

## 2.2. Elementos potencialmente tóxicos

Os EPT são definidos como elementos que afetam negativamente o ambiente e organismos vivos<sup>3,14</sup>. Quando em baixas concentrações, estes elementos são essenciais para manter várias funções fisiológicas e bioquímicas nos organismos. No entanto, tornam-se tóxicos quando excedem certas concentrações limite<sup>15</sup>, pelo que existe já legislação que regula esses valores.

Estes elementos podem ter origem natural ou antropogénica. As fontes naturais incluem a atividade vulcânica, a erosão dos solos ou o desgaste de rochas e minerais. Apesar de ocorrerem naturalmente, a maioria da contaminação advém de atividades humanas, tais como da exploração mineira, da queima de combustíveis, da produção industrial, da agricultura e dos esgotos domésticos<sup>16,17,18</sup>. Independentemente da sua origem, estes contaminantes afetam todas as esferas do ambiente – a hidrosfera, a pedosfera, a biosfera e a atmosfera. Na Figura 2.3 é possível identificar o ciclo dos EPT no ambiente<sup>19</sup>.



**Figura 2.3:** Ciclo dos EPT no ambiente, onde setas tracejadas representam baixa influência e setas preenchidas representam elevada influência (adaptado de Rahman e Singh, 2019)

O arsénio e o mercúrio são dois dos EPT mais perigosos segundo a Agência para o Registo de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), ocupando a 1ª e 3ª posições, respetivamente. Esta lista prioriza as substâncias com base numa combinação da sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana<sup>20</sup>.

### 2.2.1. Arsénio

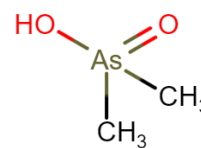
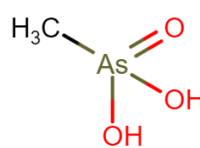
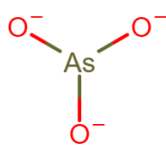
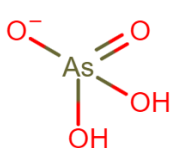
A descoberta deste elemento químico é atribuída a Albertus Magnus, por volta do ano 1250. Com o símbolo As, é um semi-metal e faz parte do 15º grupo da tabela periódica,

com número atômico 33, massa atômica de  $74,92 \text{ g mol}^{-1}$  e densidade de  $5,73 \text{ g cm}^{-3}$ . Pode encontrar-se em quatro estados de oxidação, a arsina (-3), a forma elementar (0), o arsenito (+3) e o arsenato (+5)<sup>21</sup>.

O arsénio é um elemento omnipresente encontrado na atmosfera, solos e rochas, fontes naturais de água e em organismos<sup>22</sup>. É o 20º elemento mais abundante na crosta terrestre, o 14º na água do mar e o 12º no corpo humano<sup>23</sup>.

A contaminação com arsénio pode resultar tanto de processos geológicos como antropogénicos. Estes últimos incluem atividades como a mineração, fundição de metais, combustão de combustíveis fósseis e a utilização de pesticidas. Devido à sua prevalência no ambiente e toxicidade, o potencial para a contaminação da água, ar e solo por atividade geológica ou humana é uma significativa preocupação ao nível de saúde pública<sup>24</sup>.

As suas formas inorgânicas, como arsenito e arsenato, As(III) e As(V) respetivamente (Figura 2.4), são tóxicas para o ambiente e seres vivos. Na biotransformação do arsénio, estes compostos inorgânicos podem ser metilados por bactérias, fungos e humanos, originando ácido monometilarsónico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) (Figura 2.5). Neste processo, as espécies inorgânicas nocivas são convertidas enzimaticamente nas espécies metiladas, que são os metabolitos finais e os biomarcadores da exposição crónica ao arsénio<sup>15</sup>.



**Figura 2.4:** Estrutura do arsenato e arsenito.

**Figura 2.5:** Estrutura do MMA e DMA.

As formas inorgânicas são mais perigosas para a saúde humana que as restantes. Elas são altamente carcinogénicas e podem causar cancro do pulmão, fígado, bexiga e pele, e a exposição dos humanos ao arsénio ocorre essencialmente através do ar, comida e água. O consumo de água contaminada é uma das maiores causas de toxicidade com arsénio no mundo. A água potável pode ser contaminada pelo uso de pesticidas, depósitos minerais naturais ou descarte inadequado de químicos<sup>25</sup>.



### 2.2.2. Mercúrio

Este elemento foi inicialmente reportado na Grécia e os indícios mais antigos do seu uso datam há mais de 2000 anos. O Hg, também chamado de “prata líquida”, é um elemento de transição da tabela periódica, pertencente ao grupo 12, com número atômico 80, massa atômica  $200,59 \text{ g mol}^{-1}$  e densidade  $13,53 \text{ g cm}^{-3}$ . O mercúrio (Hg) é um metal pesado, brilhante e com cor prata, o único metal que é líquido à temperatura ambiente. É altamente volátil, relativamente estável, denso e com elevada tensão superficial<sup>21,26</sup>.

Devido às suas diversas propriedades, o Hg tem ampla aplicação na ciência, indústria e agricultura. Este elemento é bom condutor de eletricidade, o seu coeficiente de dilatação térmica mantém-se praticamente constante em toda a gama de temperaturas do seu estado líquido, ele expande-se e contrai-se uniformemente com mudanças de pressão e forma ligas com todos os outros metais à exceção do ferro, manganésio, níquel, cobalto, tungsténio e molibdénio<sup>26</sup>.

As principais fontes naturais de mercúrio são a atividade vulcânica e o desgaste natural da crosta terrestre<sup>27</sup>.

Com o conhecimento da toxicidade do mercúrio, a maioria dos países tem implementado medidas para a diminuição do seu uso. Apesar de algumas soluções alternativas terem sido já implementadas, o Hg ainda tem um papel importante como integrante nos processos de vários sectores industriais. Em países com rendimentos superiores, os maiores consumidores de mercúrio são essencialmente a indústria de cloro e álcalis, a indústria de instrumentos elétricos e de controlo, instrumentos de laboratório e odontologia. Nos países com menores rendimentos, o Hg é utilizado na produção do monómero de PVC, exploração mineira de ouro, baterias, cosméticos, inseticidas, herbicidas, fungicidas e bactericidas<sup>28,29</sup>.

O mercúrio é encontrado na natureza em três formas – elementar, inorgânica e orgânica –, cada uma com o seu perfil de toxicidade<sup>27</sup>. O metilmercúrio é a forma orgânica deste composto mais encontrada na natureza, resultando da metilação de formas inorgânicas por microorganismos encontrados no solo e água<sup>30</sup>. Na atmosfera, 95% do Hg é vapor no estado elementar, e a forma inorgânica é a mais presente na água, solo e sedimentos<sup>31</sup>.

Os compostos orgânicos são a fração mais tóxica dos compostos de mercúrio<sup>32</sup>. Doses baixas podem ser nocivas para o homem com consequências graves relacionadas com os sistemas neurológico, cardiovascular, imunitário e reprodutivo<sup>33</sup>. A exposição ao Hg pode ocorrer por via respiratória ou pela ingestão de alimentos ou água contaminados.

Sendo o mercúrio omnipresente no ambiente, os humanos, plantas e animais não podem evitar a exposição a algumas formas deste elemento<sup>34</sup>.

### **2.2.3. Legislação que regula a presença de EPT em águas**

A presença de contaminantes em águas é uma ameaça para o ambiente aquático e uma questão de saúde pública, pelo que os órgãos governamentais têm vindo a estabelecer critérios de qualidade da água sob a forma de legislação.

Relativamente aos EPT em estudo, em maio de 1976 foi emitida pelo Conselho das Comunidades Europeias a primeira Diretiva relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático: 76/464/EEC. Nesta o mercúrio é incluído numa lista de substâncias tóxicas que necessitam de regulação futura<sup>35</sup>.

Em 1984 surge a Diretiva 84/156/CEE que define o valor limite de emissões (VLE) para descargas de águas residuais na água ou no solo, tendo sido definido o VLE do mercúrio:  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>36</sup>. Esta foi transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei (DL) n.º 52/99<sup>37</sup>.

A Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, definindo uma estratégia de luta contra a poluição e de normas de qualidade ambiental (NQA). Esta Diretiva identifica o arsénio como substância poluente que assume um carácter prioritário<sup>38</sup>. O NQA é estabelecido pela Diretiva 2008/105/CE, transposta para o direito interno pelo DL n.º 103/2010<sup>39,40</sup>. Mais recentemente surgiu a Diretiva 2013/39/EU que emenda as anteriores e que inclui o mercúrio na lista das substâncias perigosas prioritárias (em Portugal DL n.º 218/2015)<sup>41,42</sup>.

A Diretiva 98/83/CE estabeleceu 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. Esta Diretiva definiu valores máximos admissíveis (VMA) e

recomendados (VMR) para diversas substâncias tóxicas em águas para consumo humano, rega ou de descarga ambiental, entre outros. A Diretiva 2015/1787 altera os anexos II e III da Diretiva anterior relativamente à qualidade da água destinada ao consumo humano, reduzindo o VMA do As de 50 para  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>43</sup>. A nível nacional estas diretivas foram transpostas para o direito interno pelos DL n.ºs 236/98, 306/2007 e 152/2017<sup>44,45,46</sup>.

Na Tabela 2.1, encontram-se resumidos os valores limite atuais para o arsénio e o mercúrio, com base nos DL n.ºs 236/98 e 152/2017.

**Tabela 2.1:** Valores limite para as concentrações de EPT nas águas para consumo humano e rega, assim como para a descarga de efluentes industriais, de acordo com os Decretos-Lei n.ºs 236/98 e 152/2017.

| Parâmetro       | Consumo humano<br>[ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] | Efluentes industriais<br>[ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] | Rega<br>[ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] |       |
|-----------------|--|---|----------------------------------|-------|
|                 | VMA  | VLE   | VMR                              | VMA   |
| <b>Arsénio</b>  | 10   | 1000  | 100                              | 10000 |
| <b>Mercúrio</b> | 1  | 50  | 500                              | 2000  |

### 2.3. Métodos de remoção de EPT de águas

A contaminação de sistemas aquáticos é uma preocupação ambiental séria, pelo que é imperativo o desenvolvimento de uma tecnologia de remoção destes contaminantes que seja adequada e eficiente.

Várias técnicas têm sido utilizadas para remover EPT de sistemas aquosos, incluindo técnicas de precipitação química<sup>5</sup>, troca iónica<sup>7</sup>, adsorção<sup>47,48,49</sup>, filtração com membranas<sup>8</sup> e coagulação/floculação<sup>50</sup>. A seleção do método a utilizar baseia-se normalmente no custo, eficiência, fiabilidade, viabilidade, impacto ambiental, praticidade e facilidade de operação<sup>51</sup>. A Tabela 2.2 resume as técnicas mais usadas, assim como as suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 2.2:** Métodos de remoção de EPT em águas.

| Processo                                       | Descrição   | Vantagens  | Desvantagens   |
|--|---|--|--|
| <b>Precipitação química</b> <sup>5,50,52</sup> | Usados reagentes que, quando em contacto com os iões do contaminante, vão reagir formando precipitados insolúveis. Esses precipitados são depois removidos por sedimentação ou filtração.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Simplicidade</li> <li>◆ Baixo custo</li> <li>◆ Permite remoção numa grande gama de contaminantes</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Gera uma grande quantidade de resíduos</li> <li>◆ Nem sempre consegue diminuir as concentrações dos contaminantes ao exigido por lei</li> </ul>   |
| <b>Troca iónica</b> <sup>7,53</sup>            | Os iões indesejados dissolvidos na fase líquida são trocados por outros com uma carga semelhante, que se encontram numa resina permutadora de iões.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Processo rápido e eficiente</li> <li>◆ Elevada seletividade</li> <li>◆ Pode ser utilizado em processo contínuo ou em vaso fechado</li> <li>◆ Regeneração das resinas</li> </ul>                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Sensível ao pH, temperatura, concentração inicial do contaminante e tempo de contacto</li> <li>◆ Grande volume de contaminantes exige maiores colunas</li> </ul>  |
| <b>Adsorção</b> <sup>47,48,49</sup>            | As moléculas da fase fluida são retidas à superfície de um sólido, o adsorvente.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Processo rápido e eficiente</li> <li>◆ Equipamento simples</li> <li>◆ Permite remoção numa grande gama de contaminantes</li> <li>◆ Ampla gama de soluções comerciais</li> </ul>                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método não seletivo</li> <li>◆ Adsorventes podem representar um elevado custo (caso do carvão ativado comercial)</li> <li>◆ Regeneração tem um custo elevado e pode resultar na perda de adsorventes</li> </ul> |
| <b>Filtração com membranas</b> <sup>7,54</sup> | Utilizada uma membrana permeável ou semipermeável para separar os contaminantes em função do tamanho dos poros e peso molecular.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Processo rápido, descomplicado e eficiente</li> <li>◆ Ocupa pouco espaço</li> <li>◆ Menor consumo de reagentes</li> <li>◆ Menor quantidade de resíduos sólidos</li> <li>◆ Ampla gama de aplicações reais</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Elevado consumo energético</li> <li>◆ Elevados custos de operação e manutenção</li> <li>◆ Fluxo limitado</li> <li>◆ “Fouling” rápido da membrana</li> </ul>   |
| <b>Coagulação/floculação</b> <sup>50; 55</sup> | Os colóides são destabilizados neutralizando as forças que os unem, levando à sua coagulação. Na floculação, polímeros formam pontes entre os flocos, ligando as partículas em aglomerados maiores, que podem ser removidos ou separados por filtração, sedimentação ou flotação. | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Simplicidade</li> <li>◆ Baixo investimento inicial</li> <li>◆ Muito eficiente para partículas colóides ou em suspensão</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Adição de coagulantes e floculantes não reutilizáveis</li> <li>◆ Elevado volume de lamas produzido</li> <li>◆ Geralmente precisa de ser seguido por outras técnicas de tratamento</li> </ul>                    |

## 2.4. Adsorção

A adsorção é uma das melhores técnicas para a remoção de EPT devido ao seu baixo custo, conveniência, eficiência e produção baixa de resíduos<sup>47,48,49</sup>.

Quando o adsorvato, em fase líquida, é colocado em contacto com o adsorvente, em fase sólida, começa o processo de adsorção do contaminante à fase sólida, reduzindo a concentração de adsorvato na fase líquida. O processo continua até que o equilíbrio entre as duas fases seja atingido. Esta técnica depende de parâmetros como a concentração de adsorvente, temperatura, pH, área superficial do adsorvente, tempo de contacto e forças electroestáticas entre adsorvato e adsorvente<sup>48,56</sup>.

Existem dois tipos de adsorção: química e física. Na primeira formam-se ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, reações que provocam alterações nas propriedades dos materiais envolvidos, tornando-a num processo irreversível. Por sua vez, na adsorção física o adsorvato liga-se à superfície do adsorvente através de forças de Van der Waals ou electroestáticas, que são ligações fracas e facilmente reversíveis.

Em estudos de adsorção realizados em vaso fechado, a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de massa de adsorvente,  $q_t$  ( $mg\ g^{-1}$ ), é dada pela equação<sup>49</sup>:

$$q_t = \frac{V}{m}(C_0 - C_t) \quad (2.1)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato na fase líquida e  $C_t$  a concentração de adsorvato na fase líquida ao tempo  $t$  ( $mg\ dm^{-3}$ ),  $V$  é o volume de solução ( $dm^3$ ) e  $m$  é a massa de adsorvente ( $g$ ).

Uma vez que os valores de  $V$ ,  $m$  e  $C_0$  são conhecidos, determinando experimentalmente  $C_t$  ao longo do tempo até que se atinja o equilíbrio, permite obter os valores de  $q_e$  e  $C_e$  (quantidade de adsorvato pr massa de adsorvente e concentração do adsorvato no equilíbrio, respetivamente). No equilíbrio, a percentagem de adsorção do contaminante é determinada através da expressão:

$$\% \text{ adsorção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

O estudo dos modelos de adsorção cinéticos e de equilíbrio permite ilustrar o comportamento dos adsorventes, mas o estudo da reação começa muitas vezes pela análise termodinâmica da mesma.

#### 2.4.1. Estudos termodinâmicos

Os estudos termodinâmicos permitem prever a viabilidade ou inviabilidade da reação. Usando constantes de equilíbrio termodinâmico, é possível determinar variações na energia livre de Gibbs,  $\Delta G^o$ , para a adsorção a uma dada temperatura<sup>57</sup>:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_0 \quad (2.3)$$

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.4)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $R$  é a constante dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $K_0$  a constante termodinâmica de equilíbrio ( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ). As reações tendem a avançar no sentido que diminua a energia livre de Gibbs do sistema, pelo que se espera obter valores negativos de  $\Delta G^o$ , de forma a garantir a espontaneidade da reação nas condições experimentais estabelecidas.

A entalpia,  $\Delta H^o$ , e entropia,  $\Delta S^o$ , permitem verificar se a reação é exotérmica ( $\Delta H^o < 0$ ) ou endotérmica ( $\Delta H^o > 0$ ) e se o processo se torna mais ou menos ordenado ( $\Delta S^o < 0$  ou  $\Delta S^o > 0$ , respetivamente). Estes parâmetros termodinâmicos são definidos pela seguinte equação<sup>57</sup>:

$$\ln K_0 = \frac{-\Delta H^o}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (2.5)$$

#### 2.4.2. Modelos cinéticos

A cinética de adsorção descreve as relações entre a quantidade de contaminante adsorvido ao adsorvente,  $q_t$ , e o tempo de contacto,  $t$ . Os modelos cinéticos mais usados são o de pseudo primeira ordem (PPO), o de pseudo segunda ordem (PSO) e o de Elovich.

Ambos os modelos descrevem a adsorção em sistemas líquido-sólido com base na capacidade de adsorção do sólido.

### Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo PPO apresentado por Lagergren em 1898 é descrito pela equação<sup>58,59</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

onde  $k_1$  é a constante cinética do modelo PPO ( $h^{-1}$ ). Rearranjando a equação (2.6) e integrando entre  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt \quad (2.7)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{(q_e - q_t)} dq_t = \int_0^t k_1 dt \quad (2.8)$$

Resolvendo os integrais obtém-se a forma não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

Este modelo assenta em diversos pressupostos<sup>60</sup>:

- ◆ A adsorção ocorre apenas em sítios ativos e não envolve a interação entre as moléculas adsorvidas;
- ◆ A energia de adsorção não depende da superfície coberta;
- ◆ A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de adsorvato na superfície do adsorvente;
- ◆ A concentração de adsorvato é considerada constante;
- ◆ O fenómeno de adsorção é traduzido por uma equação de primeira ordem.

### Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo PSO é descrito pela equação<sup>58</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética de segunda ordem ( $g \text{ mg}^{-1} h^{-1}$ ). Rearranjando a equação (2.10) e integrando entre  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (2.11)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{(q_e - q_t)^2} dq_t = \int_0^t k_2 dt \quad (2.12)$$

Resolvendo os integrais obtém-se a forma não linear:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.13)$$

Este modelo assenta nos mesmos pressupostos do modelo PPO mas o fenómeno de adsorção é traduzido por uma equação de segunda ordem.

### Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é descrito pela equação<sup>60,61</sup>:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.14)$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes de Elovich e representam, respetivamente, a taxa inicial de adsorção ( $mg\ g^{-1}\ h^{-1}$ ) e a constante de adsorção do modelo ( $mg\ g^{-1}$ ).

Rearranjando a equação (2.14), integrando entre  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ :

$$\frac{dq_t}{\alpha e^{-\beta q_t}} = dt \quad (2.15)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{\alpha e^{-\beta q_t}} dq_t = \int_0^t dt \quad (2.16)$$

Resolvendo os integrais obtém-se a forma não linear:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (2.17)$$

Este modelo assenta nos seguintes pressupostos<sup>60</sup>:

- ◆ A adsorção ocorre apenas em sítios ativos e há interação entre as moléculas adsorvidas;
- ◆ A energia de adsorção aumenta linearmente com a cobertura da superfície;
- ◆ A concentração do adsorvato é considerada constante;
- ◆ O fenómeno de adsorção pode ser traduzido por uma equação de ordem zero.



### 2.4.3. Modelos de equilíbrio

Na adsorção, estabelece-se um equilíbrio dinâmico para a distribuição do soluto entre o fluido e a superfície sólida, expresso em termos de concentração do adsorvato ou da carga de soluto no adsorvente.

Ao contrário do que sucede nos equilíbrios vapor-líquido e líquido-líquido, não há ainda uma teoria aceitável para estimar o equilíbrio fluido-sólido. Neste caso, é necessário obter dados de equilíbrio para um determinado soluto, ou mistura de solutos e/ou solvente, e o adsorvente sólido. Se forem recolhidos dados para uma gama de concentrações do fluido a temperatura constante, é possível traçar um gráfico da carga de soluto no adsorvente em função da concentração de soluto no fluido – isotérmica de adsorção<sup>62</sup>.

As isotérmicas de adsorção são muito úteis para analisar a capacidade de adsorção dos adsorventes. Há vários modelos para determinar estas isotérmicas, sendo os mais usados o de Langmuir e o de Freundlich.

#### Isotérmica de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre uniformemente nos sítios ativos do adsorvente e que a cada sítio ativo apenas se liga uma molécula de adsorvato. Este modelo assume ainda que todos os sítios ativos do adsorvente possuem a mesma energia de ligação<sup>63,64</sup>.

A dedução da equação de Langmuir assume que a velocidade de desorção é proporcional à fracção de sítios ativos do adsorvente ocupados por moléculas de adsorvato ( $\theta$ ) e que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorvato ( $C_e$ ) e à fracção de sítios ativos disponíveis no adsorvente ( $1 - \theta$ )<sup>62</sup>:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_a C_e (1 - \theta) - k_d \theta \quad (2.18)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato por massa de adsorvente em equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de adsorvato em equilíbrio ( $mg\ dm^{-3}$ ),  $k_a$  e  $k_d$  são as constantes de adsorção e desorção, respetivamente. No equilíbrio,  $dq_e/dt = 0$  e (2.18) reduz-se a:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.19)$$

onde  $K_L = k_a/k_d$  ( $dm^3 mg^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir e:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} \quad (2.20)$$

onde  $q_m$  é a carga máxima, correspondente à ocupação completa dos sítios ativos em monocamada<sup>62</sup>.

Combinando (2.19) e (2.20) obtém-se a isotérmica de Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.23)$$

A equação de Langmuir permite obter o factor de separação  $R_L$ , uma constante de equilíbrio adimensional:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.24)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato ( $mg dm^{-3}$ ). Este parâmetro permite verificar a viabilidade da isotérmica de Langmuir, prevendo a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. A Tabela 2.3 apresenta informação relativa a este parâmetro de equilíbrio<sup>65</sup>.

**Tabela 2.3:** Valores de  $R_L$  e natureza do processo.

| Valor $R_L$   | Natureza do processo |
|---------------|----------------------|
| $R_L > 1$     | Desfavorável         |
| $R_L = 1$     | Linear               |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável            |
| $R_L = 0$     | Irreversível         |

### Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich é outra equação empírica que pode ser usada para descrever comportamentos de sorção não ideais<sup>66</sup>:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.25)$$

onde  $K_F$  e  $n$  são constantes de Freundlich (índice de capacidade de adsorção e índice de intensidade de adsorção, respetivamente)<sup>62</sup>.

#### 2.4.4. Adsorventes

Uma vez que o processo de adsorção assenta nos fenómenos de superfície, os materiais adsorventes são sólidos cujas propriedades superficiais lhes proporcionam uma certa capacidade para remover iões ou moléculas de um fluido. Estes materiais devem possuir elevada área superficial (por isso são geralmente porosos), ter grande estabilidade térmica e elevada resistência.

Alguns dos adsorventes mais comuns são carvão ativado, biomassa seca, quitosano e nanotubos de carbono<sup>52,67,68</sup>.

##### Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais populares e é amplamente utilizado no tratamento de águas e águas residuais.

Deriva do carvão, o adsorvente mais antigo conhecido pela sua aplicação na purificação de água, cujas propriedades adsorptivas foram descobertas por Carl Wilhelm Scheele em 1773. Em 1900, o químico sueco von Ostrejko desenvolveu os processos de ativação química e física do carvão<sup>69</sup>.

O CA é um termo comum usado para descrever materiais naturais à base de carbono, como madeira, carvão, lenhina, casca de coco ou turfa<sup>70</sup>, cuja ativação desenvolve a sua estrutura interna, formada por milhares de poros (micro-, meso- e macroporos) que dão a este composto uma elevada área superficial (até 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>71</sup>, assim como um grande espectro de grupos funcionais presentes na sua superfície<sup>69</sup>. Estas características tornam o CA num material extremamente versátil com aplicações nas mais diversas áreas, principalmente na remediação ambiental.

Apesar de ter uma elevada eficiência, este adsorvente consegue apenas remover poucas miligramas de iões metálicos por grama de CA usado, e existem ainda preocupações relacionadas com a sua regeneração<sup>72</sup>. Estes aspetos tornam o CA num adsorvente com custo elevado para o tratamento de águas residuais, e conseqüentemente, muitos são os materiais que têm vindo a ser sintetizados na procura de uma alternativa ao carvão ativado, entre eles o grafeno.

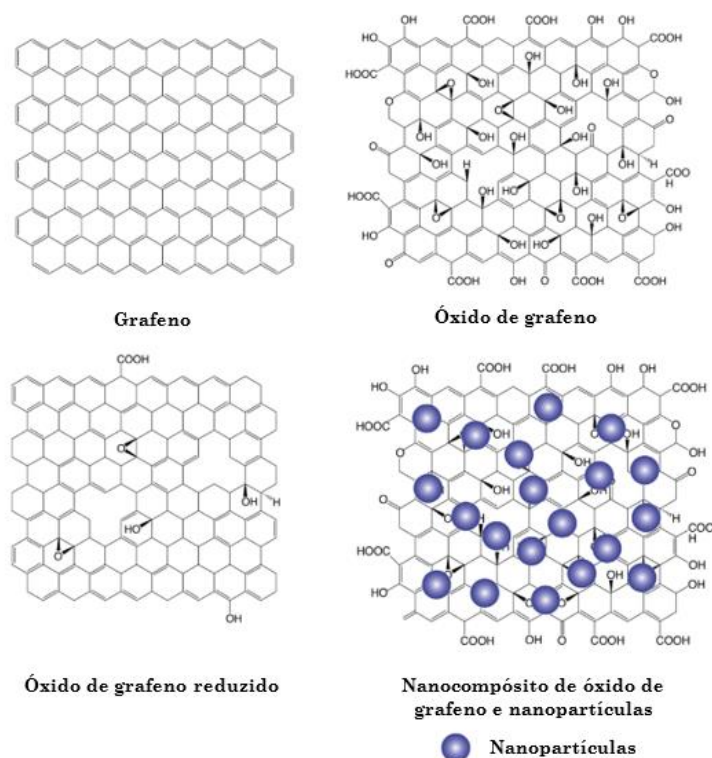
## Grafeno

Nas últimas décadas, os nanomateriais têm vindo a captar a atenção de investigadores para o seu uso na remoção de EPT de águas residuais, devido às suas propriedades especiais, como elevada área superficial, reactividade, especificidade e capacidade de regeneração<sup>73</sup>.

Recentemente, os nanomateriais mais utilizadas para o tratamento de águas contaminadas com arsénio e mercúrio incluem materiais baseados em carbono (nanotubos de carbono, grafeno, etc.), metais (Ce, Zn, Ti, etc.), e óxidos metálicos (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc.)<sup>10</sup>.

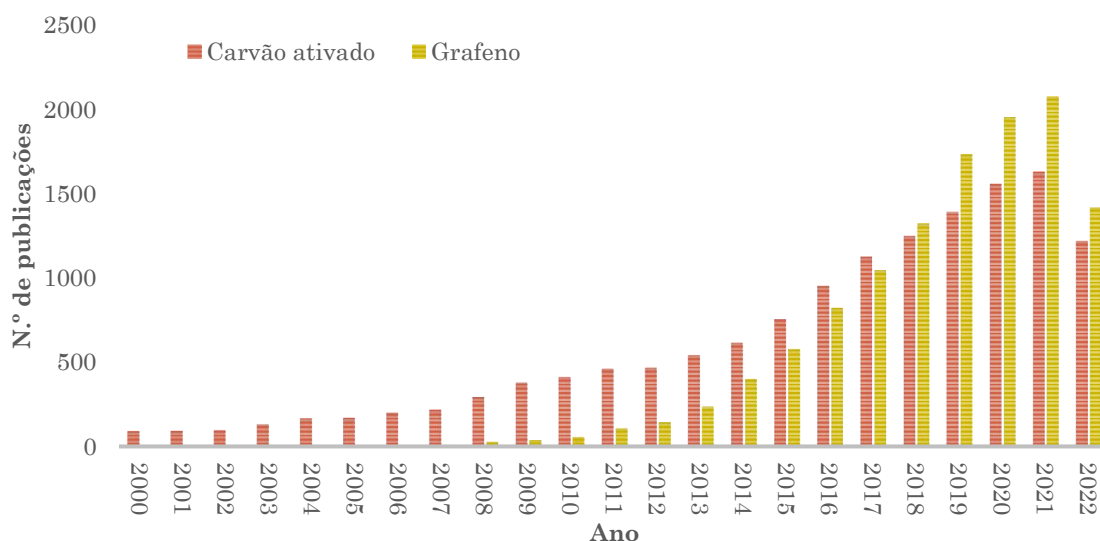
Entre os materiais à base de carbono, o grafeno tem vindo a ser amplamente estudado, devido ao seu enorme potencial numa grande variedade de áreas.

O grafeno, nome dado à monocamada de grafite, consiste numa rede bidimensional constituída por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, com a espessura de um átomo de carbono (Figura 2.6)<sup>74</sup>. Para aplicações ao nível da remediação ambiental usam-se tipicamente as formas óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), representadas na Figura 2.6<sup>75</sup>.



**Figura 2.6:** Estruturas de alguns nanomateriais à base de grafeno utilizados em processos de adsorção (adaptado de Xiaoli et al., 2020)

Os nanomateriais à base de grafeno têm propriedades extraordinárias, tais como a sua resistência mecânica, rigidez e elasticidade, condutividade térmica e eléctrica, entre outras, levando à sua ampla utilização nas mais diversas áreas<sup>76</sup>. Existem cada vez mais estudos onde são utilizados estes nanomateriais para remover metais de águas contaminadas, o que se reflete no número de publicações recentes quando comparado com o CA (Figura 2.7).



**Figura 2.7:** Número de publicações sobre o uso dos adsorventes grafeno e carvão ativado entre 2000 e 2022. Os dados foram retirados do *Web of Science* em 26 de outubro de 2022, usando as palavras chave "*metal adsorption graphene*" e "*metal adsorption activated carbon*".

Devido às suas características, este material tem geralmente uma capacidade de adsorção superior a outros adsorventes convencionais, tais como ferro de valência zero, óxidos de ferro, zeólitos, quitosana ou sílica, entre outros<sup>77,78,79,80</sup>. No entanto, os nanomateriais “puros” têm algumas limitações, pelo que nanocompósitos funcionalizados à base de carbono são uma melhor solução para aplicações ambientais.

### Nanocompósitos magnéticos à base de grafeno

Uma desvantagem dos nanomateriais é a dificuldade de os recuperar do meio depois de libertados, com o pequeno tamanho das partículas a agravar esse problema. Uma solução para esta questão é produzir nanomateriais com características magnéticas para remover EPT de águas residuais. Este tipo de adsorventes pode ser recuperado por separação magnética, que é uma forma eficaz de reciclar os nanomateriais e evitar os riscos ambientais que possam advir da sua libertação<sup>81</sup>. Este processo permite que os EPT existentes possam ser removidos juntamente com as partículas de adsorvente,

através da aplicação de um campo magnético externo, de forma rápida, selectiva e eficiente<sup>82</sup>.

Na síntese de nanomateriais à base de grafeno tem sido amplamente utilizada a ferrite de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>83,84</sup>, mas novas nanopartículas (NP) têm vindo a ser estudadas para a remoção de EPT de águas, como as ferrites de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). A ferrite de cobalto tem propriedades óticas, eletrónicas e magnéticas incomuns, alta coercividade e elevada estabilidade física e química<sup>85,86</sup>. A  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  é caracterizada pela sua natureza superparamagnética, preparação simples, elevada estabilidade química e elevada resistividade eléctrica<sup>87</sup>.

Como as partículas de grafeno têm grande dispersão na água, é difícil a sua separação das soluções aquosas. A sua funcionalização com recurso a NP magnéticas permite resolver esse problema, permitindo a redução de custos e de tempo no tratamento de águas.

## 2.5. Objetivos

Este trabalho visa o desenvolvimento de um nanocompósito eficiente para a remoção de dois contaminantes clássicos extremamente tóxicos e persistentes no ambiente, o arsénio e o mercúrio. Tem como objetivos:

- ◆ Sintetizar e caracterizar 2 nanocompósitos magnéticos à base de grafeno, preparados por hidrólise oxidativa a partir de grafite esfoliada (GE) e ferrites de cobalto e manganês;
- ◆ Avaliar a eficiência de remoção de As e Hg de águas contaminadas pelos nanocompósitos;
- ◆ Modelar os dados experimentais obtidos usando modelos cinéticos.

### 3. Materiais e métodos

O trabalho iniciou-se com a síntese dos nanocompósitos magnéticos à base de grafeno e sua caracterização, conforme descrito nas secções 3.2 e 3.3.

Com os compostos sintetizados foram realizados ensaios de adsorção (vide secção 3.4). Os resultados foram obtidos através dos métodos analíticos abordados na secção 3.5. Após a realização destes ensaios, procedeu-se à modelação dos resultados, de acordo com o referido na secção 3.6.

#### 3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados ao longo do trabalho foram obtidos de fornecedores de produtos químicos comerciais, tinham grau de qualidade analítica e estão resumidos na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Lista dos reagentes utilizados.

| Reagente                                | Fórmula Química                      | Fornecedor       |
|---|--------------------------------------|------------------|
| Ácido clorídrico fumegante 37%          | HCl                                  | Merck®           |
| Ácido nítrico 65%                       | HNO <sub>3</sub>                     | Merck®           |
| Brometo de potássio                     | KBr                                  | Panreac®         |
| Cloreto de arsénio (III) (1000 mg/l)    | AsCl <sub>3</sub>                    | Spectrosol®      |
| Cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado  | CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | Panreac®         |
| Cloreto de estanho (II) desidratado     | SnCl <sub>2</sub>                    | Merck®           |
| Dimetilformamida (DMF)                  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO     | Fisher Chemical® |
| Etanol 99,8% absoluto                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O      | Fisher Chemical® |
| Hidróxido de potássio                   | KOH                                  | Pronalab®        |
| Hidróxido de sódio                      | NaOH                                 | Pronalab®        |
| Nitrato de mercúrio (II) (1000 mg/l)    | Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | Merck®           |
| Nitrato de potássio                     | KNO <sub>3</sub>                     | Labchem®         |
| Pó de grafite                           | -                                    | Alfa Aesar®      |
| Sulfato de ferro (III) hepta-hidratado  | FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | Panreac®         |
| Sulfato de manganês (II) mono-hidratado | MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O  | Panreac®         |

## 3.2. Síntese dos materiais

### 3.2.1. Grafite esfoliada

Para obtenção da grafite esfoliada foi utilizado um tratamento ultrassônico (Sonics Vibra Cell Sonicator, VC70, 130 W, 20 kHz), onde 5 g de pó de grafite comercial foram colocados em 100 mL de DMF durante 5 h num banho de gelo (0 – 5 °C). A GE foi posteriormente separada por centrifugação (1200 rpm, 20 min, Hettich, EBA 20), filtrada e foram feitas lavagens com água e etanol. A GE foi depois colocada numa estufa (Labnet, Mini Incubator) a 40 °C até estar totalmente seca.

### 3.2.2. Ferrites de cobalto e manganês e nanocompósitos magnéticos

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas por hidrólise oxidativa em meio alcalino, seguindo o procedimento descrito por *Schwertmann e Cornell* (2003)<sup>88</sup>. O nanocompósito magnético à base de grafeno (NMG) foi obtido em simultâneo com as nanopartículas, sendo estas sintetizadas na presença de GE.

#### NMG com ferrite de cobalto – $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$

**Etapa 1:** Foram dissolvidos 1,899 g de KOH e 1,517 g de  $\text{KNO}_3$  em 25 mL de água desoxigenada, num balão de reação de 250 mL, mantido a 60 °C num banho de parafina com agitação mecânica a 500 rpm numa atmosfera de azoto ( $\text{N}_2$ ).

**Etapa 2:** Após a completa dissolução dos sais, foram adicionados, gota a gota, 25 mL de uma solução elaborada dissolvendo 3,058 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1,428 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,200 g de GE em 25 mL de água desoxigenada, aumentando a agitação para 700 rpm durante 30 min.

**Etapa 3:** Após a reação, a solução foi deixada 4 h sem agitação, à temperatura de 90 °C, numa atmosfera de  $\text{N}_2$ .

**Etapa 4:** O precipitado negro obtido foi removido aplicando um campo magnético externo, sendo depois lavado várias vezes com água e etanol e seco a 40 °C (Labnet, Mini Incubator).



### NMG com ferrite de manganês – MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE

O procedimento para a síntese de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE é idêntico ao descrito para a síntese de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE, com exceção da etapa 2. Neste caso, a solução adicionada foi elaborada dissolvendo 1,104 g de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O em substituição do CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

### 3.3. Caracterização dos materiais

Os compostos sintetizados pelos procedimentos descritos anteriormente foram caracterizados recorrendo aos seguintes métodos:

- ♦ Difração de raio-X (DRX): utilizou-se o difratómetro de raio-X (Philips X'Pert) com uma fonte de radiação monocromática de Cu-Kα (40 kV e 50 mA) para determinar as características estruturais dos compostos;
- ♦ Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): utilizou-se o equipamento Bruker Tensor 27 para determinar o espectro dos NMG em pastilhas de KBr;
- ♦ Microscopia eletrónica de transmissão (TEM): utilizou-se um microscópio Hitachi H-9000-NA para determinar as características morfológicas dos compostos;
- ♦ Caracterização magnética: As medidas foram todas feitas a 5, 300 e 380 K e foram normalizadas ao valor da massa das amostras. Foram efetuadas as correções necessárias para corrigir efeitos geométricos segundo a metodologia descrita por Amorim *et al.* (2021)<sup>89</sup>. Foram realizadas também medidas adicionais para corrigir o campo remanente da bobine supercondutora sempre que aplicável (quando os campos coercivos das amostras não eram elevados). Para o caso da ferrite de cobalto essas medidas não foram realizadas uma vez que a sua coercividade é muito elevada;
- ♦ Caracterização química: para determinar os teores em Fe, Mn e Co presentes nos compostos sintetizados, aproximadamente 30 mg de cada NMG foram adicionados a 10 mL de HCl (37% v/v) em bombas de teflon seladas, mantidas a 60 °C durante 2 h. Após a etapa de digestão ácida, as soluções foram transferidas para balões de 100 mL e o volume aferido com água Milli-Q®. As soluções foram depois centrifugadas a 5000 rpm durante

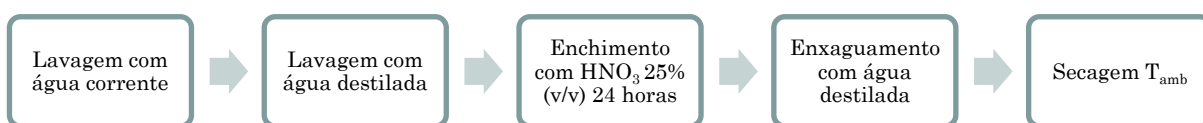
10 *min* (Gibertini E42S) e o sobrenadante utilizado para quantificar as concentrações dos elementos por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) (Perkin Elmer AAnalyst 100).

### 3.4. Ensaios de adsorção em vaso fechado

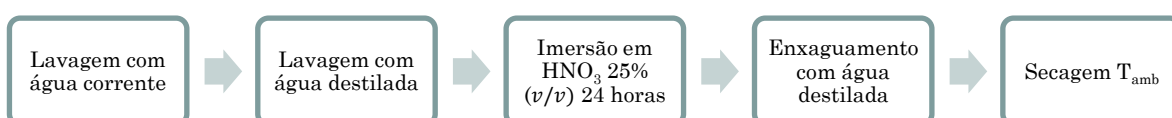
Nesta fase foi analisada a capacidade adsorvente dos nanocompósitos sintetizados a partir das ferrites magnéticas e da grafite esfoliada ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ ) em soluções unitárias e binárias.

#### 3.4.1. Lavagem do material

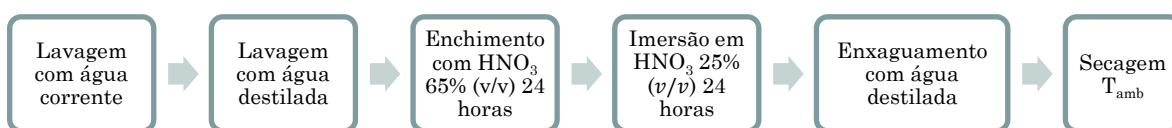
Em ensaios de adsorção onde as concentrações de adsorvato analisadas são muito baixas, é fulcral a limpeza do material utilizado, de forma a evitar contaminações que possam comprometer os resultados finais. Nas Figuras 3.1 a 3.4 estão esquematizados os procedimentos de lavagem do material de vidro usado ao longo dos ensaios:



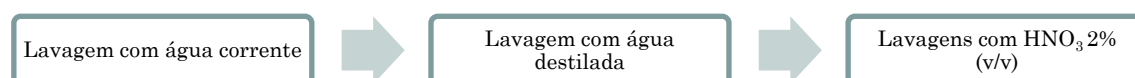
**Figura 3.1:** Procedimento de lavagem dos frascos onde foram efetuados os ensaios de adsorção.



**Figura 3.2:** Procedimento de lavagem dos frascos usados na separação magnética dos NMG.



**Figura 3.3:** Procedimento de lavagem dos frascos usados no armazenamento de amostras para posterior quantificação de mercúrio.



**Figura 3.4:** Procedimento de lavagem dos balões volumétricos utilizados na preparação dos padrões e das amostras para quantificação.

### 3.4.2. Preparação das soluções de contaminantes

A capacidade adsorvente dos NMG sintetizados foi testada em 3 soluções diferentes: solução de Hg com concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , solução de As com concentração de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ , e uma solução com Hg e As nas mesmas concentrações ( $50$  e  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), conforme especificado na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Método de preparação das soluções com contaminantes.

| Contaminante  | Preparação  |
|---|---|
| Hg ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ )  | Pipetaram-se $100 \mu\text{L}$ de uma solução padrão de Hg com $1000 \text{mg L}^{-1}$ para um balão de $2 \text{L}$ , o qual foi aferido com água.   |
| As ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ )  | Pipetaram-se $2 \text{mL}$ de uma solução padrão de As com $1000 \text{mg L}^{-1}$ para um balão de $2 \text{L}$ , o qual foi aferido com água.   |
| Hg ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ )<br>+<br>As ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ) | Pipetaram-se $100 \mu\text{L}$ de uma solução padrão de Hg com $1000 \text{mg L}^{-1}$ e $2 \text{mL}$ de uma solução padrão de As com $1000 \text{mg L}^{-1}$ para um balão de $2 \text{L}$ , o qual foi aferido com água. |

### 3.4.3. Ensaios preliminares

Numa fase inicial foi avaliado o efeito do pH e da matriz da solução na adsorção dos contaminantes, de forma a avaliar algumas condições de operação.

#### Procedimento base dos ensaios de adsorção

Num frasco Schott® foram colocados  $4 \text{mg}$  de adsorvente e  $100 \text{mL}$  da solução de contaminante preparada. Os frascos foram depois colocados numa incubadora (Labwit Scientific ZWYR-240), a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $250 \text{rpm}$ , durante  $72 \text{h}$ . Simultaneamente foi colocado um frasco apenas com a solução de contaminante, que serviu de controlo ao estudo realizado.

Foram recolhidas alíquotas das amostras em intervalos de tempo previamente definidos ( $0, 5, 15, 30 \text{min}$  e  $1, 2, 4, 6, 8, 24, 48$  e  $72 \text{h}$ ). Após recolha da alíquota realizou-se uma separação sólido-líquido, utilizando um íman para criar um campo magnético externo, e foi recolhido o sobrenadante que foi acidificado com  $25 \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  ( $65\% \text{v/v}$ ). As alíquotas da amostra de controlo foram recolhidas às  $24, 48$  e  $72 \text{h}$ .

### Efeito do pH

O efeito do pH da solução no processo de adsorção foi analisado para os valores de pH 4, 6, 7 e 9, para as soluções de As ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e de Hg ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), preparadas de acordo com o descrito na secção 3.4.2.

O pH das soluções foi ajustado com recurso às soluções de  $0,1 \text{ M NaOH}$  e  $0,01 \text{ M HNO}_3$  previamente preparadas. Alíquotas ( $\sim 10 \text{ mL}$ ) de cada uma das soluções foram acidificadas para posterior análise da concentração inicial de contaminante.

Foi depois seguido o procedimento base utilizando as soluções de contaminantes com os valores de pH ajustados e os adsorventes sintetizados ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ ). As alíquotas foram recolhidas ao fim de  $72 \text{ h}$ . Os ensaios foram realizados em duplicado.

### Efeito da matriz

O efeito da matriz da solução no processo de adsorção foi avaliado em água Milli-Q® e em água da torneira, a  $\text{pH} \sim 6$ .

As soluções de As e Hg foram preparadas conforme descrito na secção 3.4.2, fazendo apenas variar a matriz das soluções. Os ensaios de adsorção foram realizados seguindo o procedimento base, utilizando como adsorventes  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e uma mistura de partes iguais de ambos.

#### 3.4.4. Estudo cinético em soluções unitárias e binárias

Seguindo o procedimento base, foram realizados ensaios fazendo variar o adsorvente e a solução de contaminante(s), de acordo com a Tabela 3.3:

**Tabela 3.3:** Concentração de contaminante e adsorvente utilizados em cada ensaio realizado.

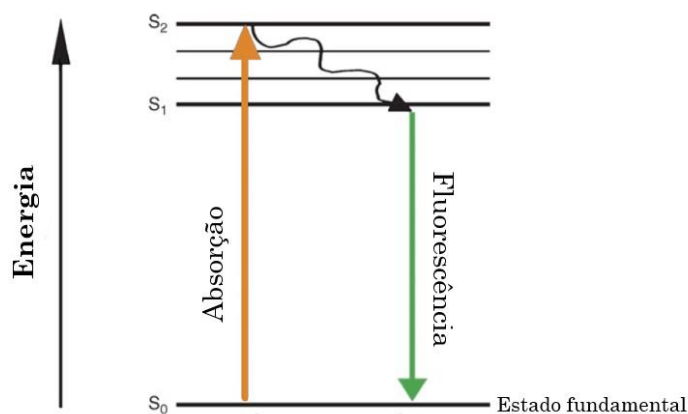
| Tipo de solução | Contaminante  | Adsorvente                          | pH       | Matriz           |
|-----------------|---|-------------------------------------|----------|------------------|
| Unitária        | Hg ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ )  | $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ | $\sim 6$ | Água da torneira |
|                 |   | $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ |          |                  |
|                 | As ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ )  | $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ |          |                  |
|                 |   | $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ |          |                  |
| Binária         | Hg ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ )<br>+<br>As ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ) | $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ |          |                  |
|                 |   | $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ |          |                  |

### 3.5. Métodos analíticos

A quantificação de Hg nas amostras foi realizada por espectroscopia de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS) (PS Analytical Merlin 10.023) e a quantificação de As foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Thermo Fisher Scientific X Series) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (LCA-UA).

#### 3.5.1. Espectroscopia de fluorescência atômica com vapor frio

A espectroscopia de fluorescência atômica é uma técnica analítica comum e baseia-se na fluorescência de vapores atômicos. Quando os átomos num nível eletrónico excitado voltam ao estado fundamental ocorre a libertação de energia, emitindo radiação fluorescente (Figura 3.5)<sup>90</sup>.

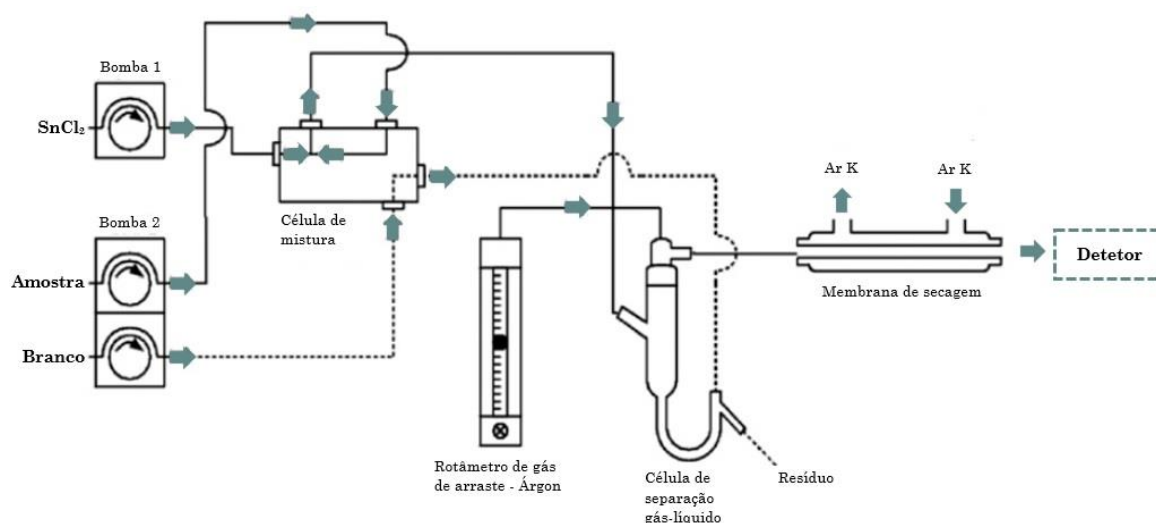


**Figura 3.5:** Esquema de Jablonski representativo do fenómeno de fluorescência (adaptado de Llères et al., 2007)

O método CV-AFS não necessita de uma fonte energética para gerar o vapor atômico, sendo usado na quantificação de metais voláteis como o mercúrio, cuja pressão de vapor elevada (0,266 Pa a 298 K) permite realizar as medições à temperatura ambiente. Utilizando uma fonte de luz UV a 253,7 nm, os átomos de Hg são excitados e emitem radiação fluorescente ao voltarem ao seu estado fundamental<sup>91</sup>. O processo de quantificação de Hg utilizado neste trabalho encontra-se representado no diagrama da Figura 3.6<sup>92</sup>.

Neste sistema duas bombas peristálticas bombeiam, de forma contínua e nas proporções necessárias à reação química, a amostra, um agente redutor (cloreto estano, SnCl<sub>2</sub>) e o branco (água Milli-Q®) em direção à célula de mistura. Nesta, o

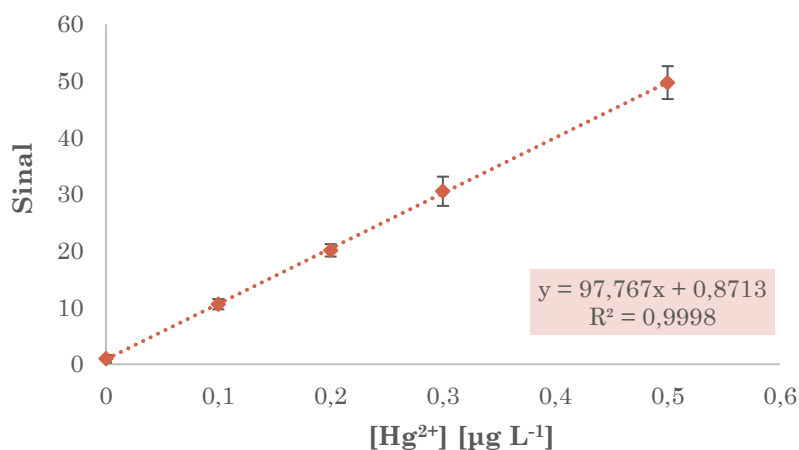
$\text{SnCl}_2$  reage com a amostra e os iões  $\text{Hg}^{2+}$  em solução são reduzidos a mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ).



**Figura 3.6:** Esquema representativo do sistema CV-AFS de análise de Hg (adaptado de José da Silva et al., 2010)

A mistura e os produtos gasosos resultantes são depois bombeados para a célula de separação gás-líquido, onde é borbulhado argon como gás de arraste, facilitando a passagem do  $\text{Hg}^0$  em solução para a corrente gasosa. Esta atravessa depois uma membrana de secagem para remover quaisquer vestígios de vapor de água existente e assim evitar interferências na análise. A corrente de vapor de mercúrio entra por fim no detetor e a intensidade da radiação emitida lida permite a quantificação de Hg na amostra através da construção de curvas de calibração.

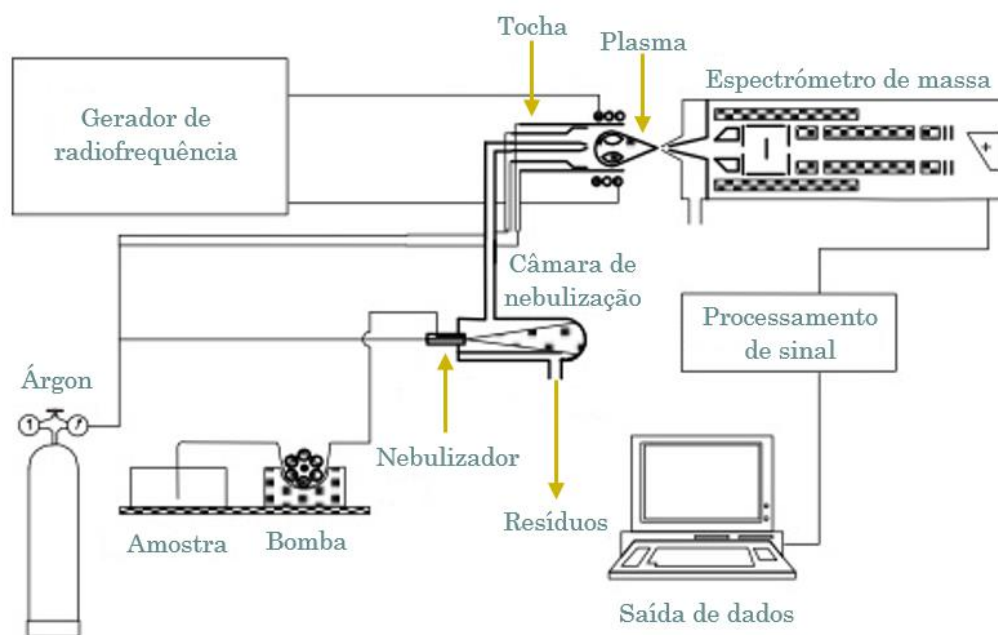
Foram elaboradas curvas de calibração diárias, sendo os padrões preparados por diluição de uma solução padrão de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e usando como solvente ácido nítrico 2% (v/v). Utilizaram-se cinco padrões com concentração entre 0,0 e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em triplicado e durante a análise destas foram medidas réplicas dos padrões utilizados para verificar se a curva de calibração se mantinha constante. Na Figura 3.7 encontra-se um exemplo de uma reta de calibração obtida.



**Figura 3.7:** Exemplo de curva de calibração obtida pelo método dos mínimos quadrados para quantificação de Hg.

### 3.5.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

É prática comum usar o ICP-MS para a deteção ultrasensível de vestígios de metais e metalóides em compostos, assim como de isótopos, mesmo que esse elemento esteja distribuído num grande número de espécies<sup>93</sup>. Esta técnica possibilita uma análise rápida multielementar, com um limite de deteção muito baixo e uma gama de trabalho extensa, na ordem dos 6 dígitos (de  $ng L^{-1}$  a  $mg L^{-1}$ ), o que permite a deteção tanto de constituintes principais como de componentes vestigiais na mesma amostra<sup>94,95</sup>. Na Figura 3.8 estão representados os principais componentes de um ICP-MS<sup>96</sup>.



**Figura 3.8:** Esquema representativo de um sistema ICP-MS (adaptado de Loos-Vollebregt, [www.chromedia.org](http://www.chromedia.org))

Com recurso a uma bomba peristáltica, a amostra é introduzida no nebulizador, onde se converte a aerossol. Os aerossóis são introduzidos no plasma por intermédio do gás de arraste (árgon) na câmara de nebulização. O plasma gerado na tocha é uma pequena nuvem quente (7000 a 10000 K) de árgon parcialmente ionizado (~1%), composto por uma mistura de átomos, iões e eletrões. Um gerador distribui uma corrente alternada que sustenta o plasma. Os aerossóis da amostra presentes no plasma são secos e convertidos em partículas sólidas, que são de seguida aquecidas até ao estado gasoso. À medida que os átomos constituintes da amostra viajam pelo plasma ocorre a sua dissociação, atomização e ionização. Os iões formados passam para o espectrómetro de massa, onde são separados de acordo com a sua razão massa/carga no quadrupolo do sistema MS, antes de chegar ao detetor<sup>97,98,99</sup>.

A quantificação das amostras é realizada com recurso a curvas de calibração. Neste trabalho as amostras foram enviadas para o LCA-UA e os resultados foram recebidos já tratados.

### 3.6. Modelação

Os modelos cinéticos utilizados foram abordados em maior detalhe no tópico 2.4.2 do Capítulo 2 deste trabalho. Foram utilizados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de Elovich.

#### Modelo de pseudo primeira ordem (PPO)

O modelo PPO é descrito pela equação:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

onde  $k_1$  é a constante cinética do modelo PPO ( $h^{-1}$ ),  $q_t$  é quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no tempo  $t$ , ( $mg g^{-1}$ ) e  $q_e$  é quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, ( $mg g^{-1}$ ).

#### Modelo de pseudo segunda ordem (PSO)

O modelo PSO é descrito pela equação:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.13)$$



onde  $k_2$  é a constante cinética de segunda ordem ( $g\ mg^{-1}\ h^{-1}$ ).

### Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é descrito pela equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (2.17)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes de Elovich e representam, respetivamente, a velocidade inicial de adsorção ( $mg\ g^{-1}\ h^{-1}$ ) e a taxa de desorção ( $mg\ g^{-1}$ ).

### Ajuste dos dados experimentais

Os parâmetros dos modelos apresentados anteriormente foram obtidos por regressão não linear através do ajuste de variáveis, recorrendo ao software Graphpad Prism 9<sup>®</sup>. Para avaliar o ajuste apropriado, foram analisados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro padrão da estimativa ( $S_{y,x}$ ).



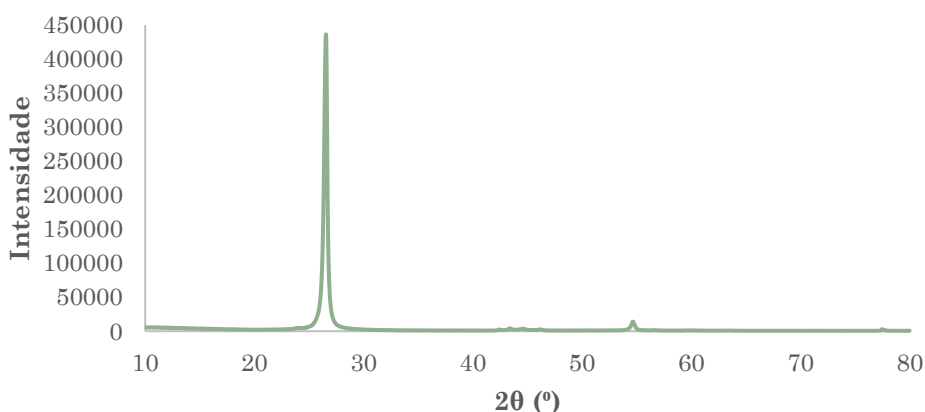
## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização dos precursores e dos nanocompósitos magnéticos

A caracterização da grafite esfoliada e dos nanocompósitos sintetizados foi realizada conforme descrito na secção 3.3.

#### 4.1.1. Difração de Raio-X

Esta técnica não destrutiva permite caracterizar materiais cristalinos, fornecendo informações sobre parâmetros estruturais da amostra, através da análise do padrão de interferência resultante da difração de um feixe de raio-x sobre esta<sup>100</sup>. Foram analisados a GE e os dois NMG sintetizados,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ , resultando nos difractogramas representados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respetivamente.



**Figura 4.1:** Difractograma da grafite esfoliada.

É possível visualizar no difractograma da GE (Figura 4.1) um pico de elevada intensidade em  $2\theta = 26,56^\circ$ , que corresponde à distância entre camadas  $d = 0,34 \text{ nm}$ , característica da grafite<sup>101</sup>. Esta análise permite constatar que a natureza da GE é mais próxima da grafite do que do grafeno.

Os padrões de difração dos NMG de cobalto e manganês estão representados nas Figuras 4.2 e 4.3, respetivamente. Analisando o difractograma do composto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  foi possível identificar os picos para  $2\theta = 18,33^\circ, 30,12^\circ, 35,45^\circ, 43,07^\circ,$

53,44°, 56,96°, 62,55° e 89,0°, que podem ser atribuídos respectivamente aos valores das reflexões de Bragg (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (731), confirmando que o composto analisado se trata de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>102,103</sup>.

No padrão de difração do NMG de manganês identificaram-se picos para valores  $2\theta$  de 18,17° (111), 29,91° (220), 35,24° (311), 36,84° (222), 42,83° (400), 53,12° (422), 56,61° (511), 62,16° (440) e 89,00° (731), característicos do composto  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ <sup>102</sup>.

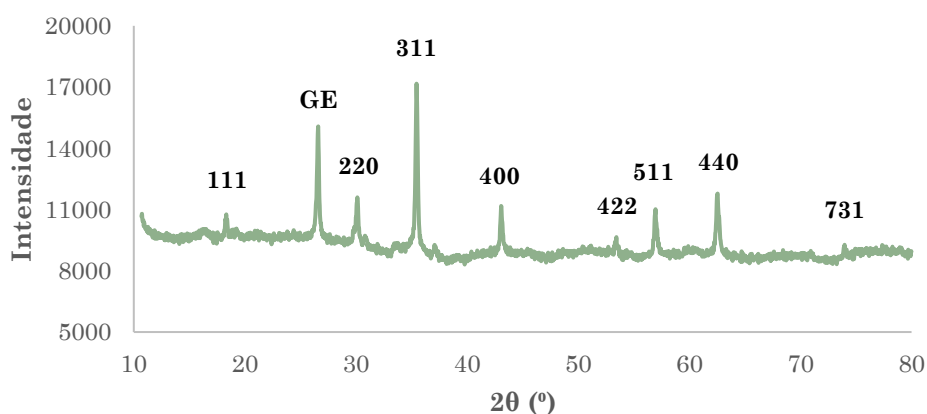


Figura 4.2: Difractograma de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$ .

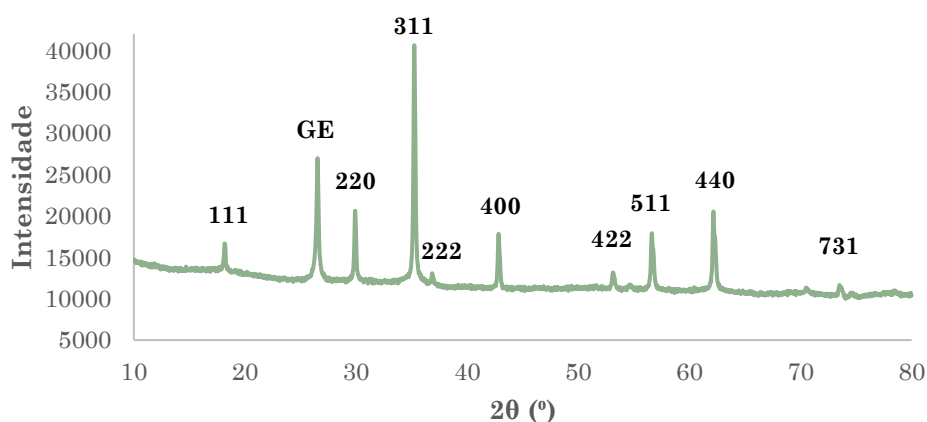


Figura 4.3: Diffractograma de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@GE$ .

Comparando os difractogramas obtidos, verificou-se que o espectro do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$  apresenta um espectro com reflexões mais fracas. Em ambos os difractogramas dos NMG foi possível identificar um pico a 26,56° (002), confirmando a presença de GE nos compostos analisados.

#### 4.1.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Através dos espectros de FTIR é possível identificar os grupos funcionais presentes nos materiais, uma vez que a vibração característica de cada grupo, quando sujeito a radiação infra-vermelho (IV), provoca o aparecimento de bandas no espectro IV em frequências específicas. Esta é uma técnica rápida, não destrutiva e que exige pouco preparo<sup>104</sup>.

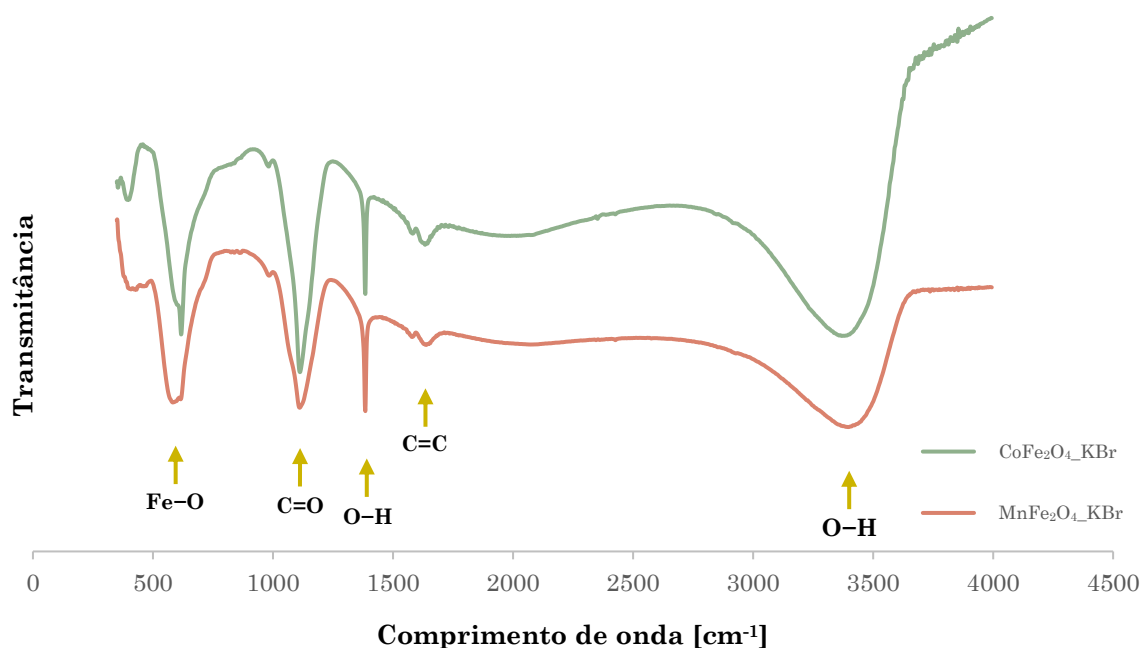
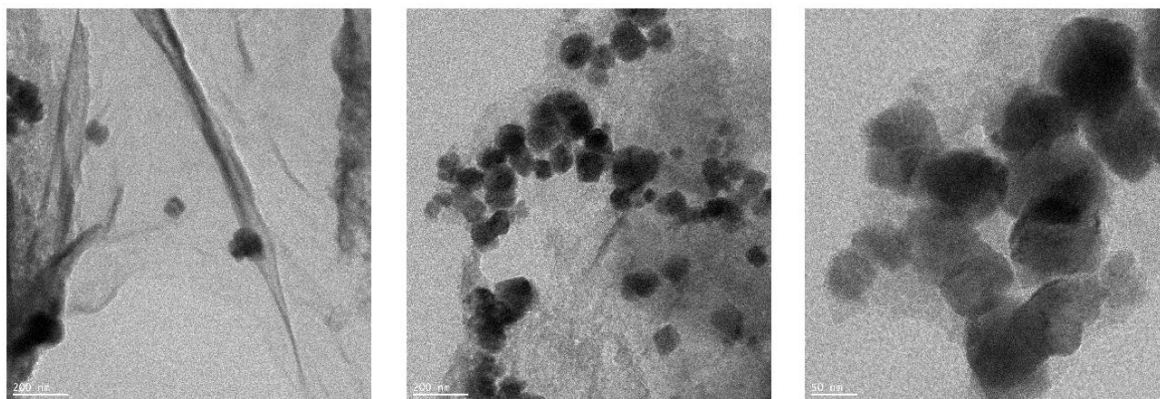


Figura 4.4: Espectro FTIR dos NMG sintetizados.

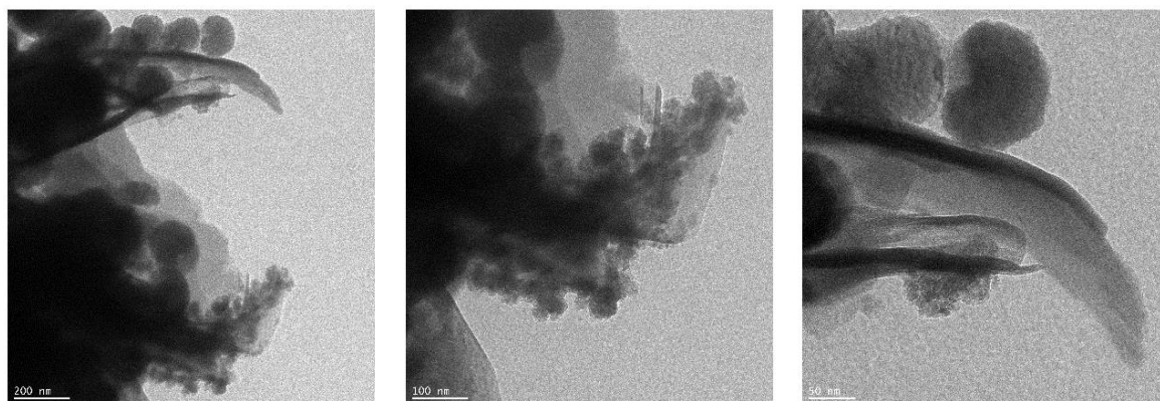
Na Figura 4.4 estão representados os espectros FTIR dos nanocompósitos de ferrite de cobalto e manganês sintetizados. Os NMG têm espectros muito semelhantes, apresentando picos típicos associados ao dobramento e estiramento de grupos OH a  $\sim 3358\text{ cm}^{-1}$  e  $1385\text{ cm}^{-1}$ , que se devem à presença de água livre ou absorvida à superfície das nanopartículas<sup>85,105</sup>. As vibrações de alongamento associadas aos grupos C=C são visíveis a  $1642\text{ cm}^{-1}$  e  $1581\text{ cm}^{-1}$ <sup>106</sup>. O pico de absorção a  $1113\text{ cm}^{-1}$  é característico das ferrites e dever-se-á ao FeOOH residual. No comprimento de onda  $\sim 617\text{ cm}^{-1}$  é visível um pico que está associado à vibração de alongamento dos grupos funcionais FE-O<sup>107</sup>.

### 4.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) faz-se incidir um feixe de elétrons na amostra, obtendo-se uma imagem proveniente dos desvios dos elétrons que a penetram<sup>104</sup>. Esta técnica permite analisar a morfologia dos NMG sintetizados, estando representadas nas Figuras 4.5 e 4.6 as imagens TEM obtidas para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ , respetivamente.



**Figura 4.5:** Imagem TEM de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ .



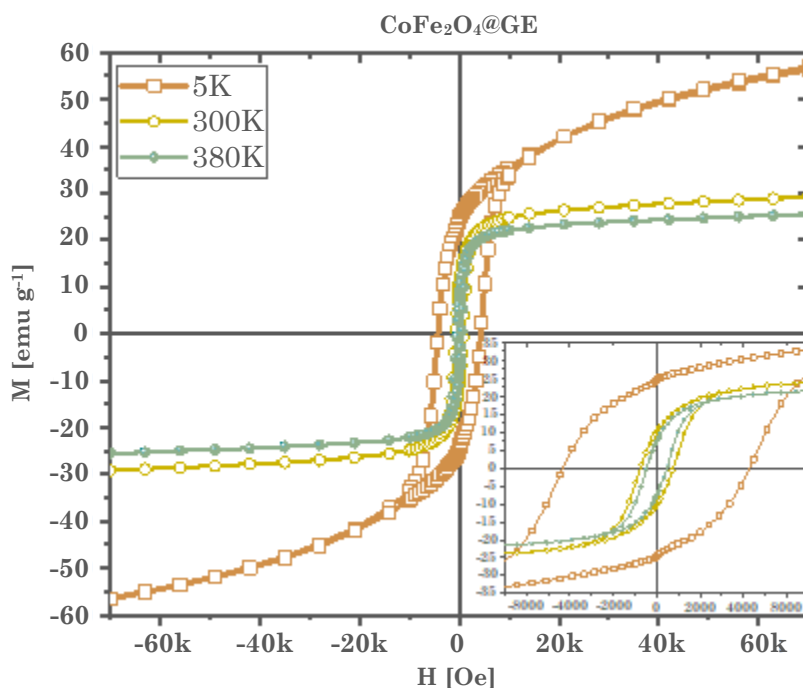
**Figura 4.6:** Imagem TEM de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ .

Analisando estas imagens, é possível verificar a presença das ferrites de cobalto e manganês nas amostras, com cor escura e forma esférica de diâmetro variável (50 a 150 nm), assim como as folhas de grafite esfoliada, com aspeto angular e mais claro.

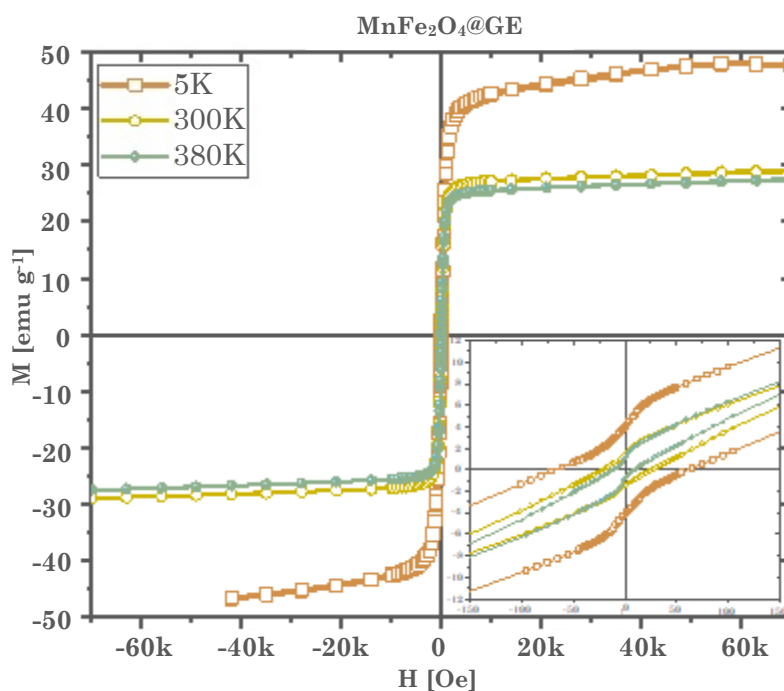
As imagens de microscopia mostram que as nanopartículas magnéticas não se encontram uniformemente distribuídas pelas folhas de grafite esfoliada, havendo uma maior propensão para se agregarem.

#### 4.1.4. Caracterização magnética

A medição das amostras no magnetómetro SQUID, permite avaliar a magnetização dos nanocompósitos sintetizados em função do campo magnético aplicado (Figuras 4.7 e 4.8).



**Figura 4.7:** Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE para 5, 300 e 380 K. O *inset* da figura é um *zoom* da figura base a campos mais baixos.



**Figura 4.8:** Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE para 5, 300 e 380 K. O *inset* da figura corresponde a novas medidas feitas com o campo remanente da bobine retirado/corrigido.

Os resultados das quantidades físicas tipicamente mais relevantes para este tipo de análise estão resumidos na Tabela 4.1. É possível ver que temos uma grande diversidade de comportamentos magnéticos. As ferrites de cobalto e manganês (Figuras 4.7 e 4.8, respetivamente) têm magnetizações de saturação/máximas comparáveis, cerca de  $30 \text{ emu g}^{-1}$  à temperatura ambiente, o que permite a sua separação da solução aquosa por aplicação de um campo magnético externo. Porém a forma das curvas de magnetização é díspar, algo que se pode ver não só pelas diferentes suscetibilidades magnéticas, mas também pelos diferentes campos coercivos. O  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  tem uma histerese enorme quando comparada com o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ , algo que pode ser problemático do ponto de vista da aglomeração das partículas. Ambos os materiais têm uma curvatura adicional que se pode ver a 5 K quer para campos muito baixos quer a campos mais elevados, algo que é geralmente compatível com a presença de uma fase paramagnética

**Tabela 4.1:** Resumo de algumas quantidades magnéticas relevantes, para todas as amostras e temperaturas medidas.

| NMG                                     | T [K] | $M_{sat} [\text{emu g}^{-1}]$ | $-H_c [\text{Oe}]$ | $+H_c [\text{Oe}]$ |
|---|-------|-------------------------------|--------------------|--------------------|
| <b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE</b> | 5     | 48                            | -59                | 56                 |
|   | 300   | 29                            | -23                | 27                 |
|   | 380   | 28                            | -16                | 13                 |
| <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE</b> | 5     | 57                            | -4310              | 4280               |
|   | 300   | 29                            | -760               | 760                |
|   | 380   | 26                            | -460               | 460                |

#### 4.1.5. Caracterização química

A composição química dos NMG sintetizados foi avaliada de forma a quantificar os compostos presentes em cada um deles, através de FAAS. Os teores em ferro, cobalto e manganês obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.2. Os rácios Fe/Co e Fe/Mn nas ferrites de cobalto e manganês sintetizadas estão de acordo com o valor teórico esperado.

**Tabela 4.2:** Composição química das NMG sintetizadas.

| NMG                                     | Fe [ $\text{mg L}^{-1}$ ] | Co [ $\text{mg L}^{-1}$ ] | Mn [ $\text{mg L}^{-1}$ ] | Fe/Co | Fe/Mn |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|
| <b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE</b> | 79,8                      | 43,0                      | -                         | 1,9   | -     |
| <b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE</b> | 80,9                      | -                         | 40,2                      | -     | 2,0   |

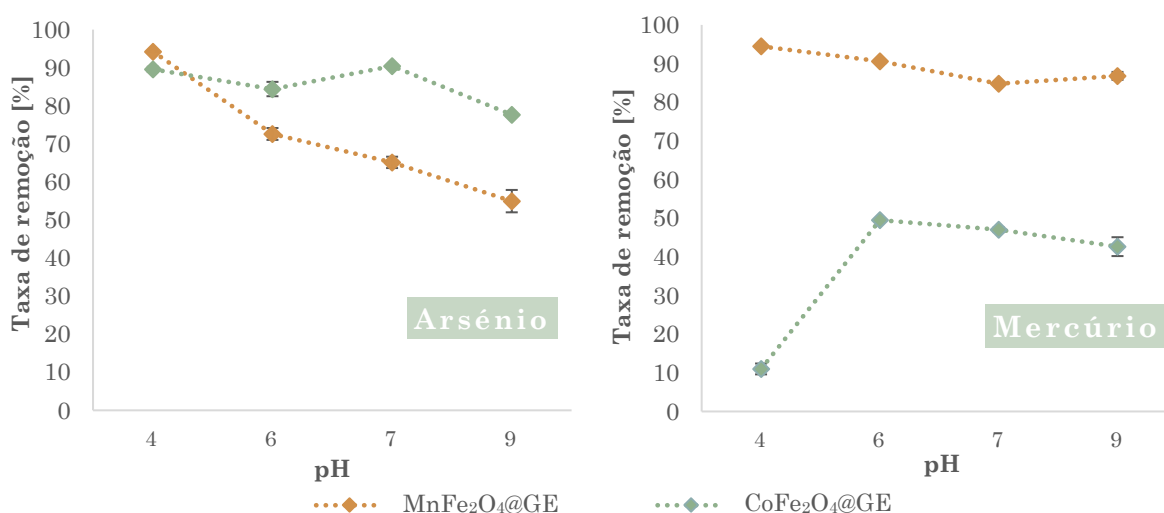


## 4.2. Ensaios de adsorção de As e Hg

### 4.2.1. Efeito do pH da solução

No processo de adsorção o pH da solução é um dos fatores com grande influência, podendo alterar o grau de ionização e a solubilidade do EPT em solução<sup>108</sup>.

Foram realizados ensaios de remoção de As e Hg pelos dois NMG sintetizados para os valores de pH de 4, 6, 7 e 9. Os resultados estão expressos através da taxa de remoção de As e Hg, calculada através da Equação (2.2), para cada NMG e cada valor de pH estudado. Os resultados obtidos estão resumidos na Figura 4.9.



**Figura 4.9:** Taxa de remoção de As e Hg pelos NMG sintetizados para diferentes valores de pH.

Quando dispersos em água, a carga da camada superficial dos NMG sofre alterações. Dependendo do pH da solução, a superfície pode ficar carregada negativamente (para valores elevados de pH) ou positivamente (para valores de pH mais baixos). O ponto isoelétrico de cada material é um parâmetro importante para compreender fenómenos electrostáticos pois indicaria a carga da superfície do material para o valor de pH da solução. Outro parâmetro importante é a especiação dos elementos.

Relativamente ao mercúrio, na gama de pH estudada, 4 a 9, a forma predominante em solução é Hg(OH)<sub>2</sub>. No entanto, a pH=4 também existe na forma de Hg<sup>2+</sup> e Hg(OH)<sup>+</sup> competindo com os iões H<sup>+</sup> pelos grupos -OH na superfície do adsorvente. Este fenómeno explica a menor adsorção a pH baixo verificada na ferrite de cobalto. Com o aumento do pH, aumenta a carga negativa à superfície do adsorvente, o que é

favorável à adsorção de Hg. Como a forma predominante para  $\text{pH} > 4$  é neutra, verifica-se uma menor influência do pH na taxa de adsorção. No caso da ferrite de manganês este fenómeno não se observa, sendo que o  $\text{pH} = 4$  foi o ótimo para a remoção, numa taxa muito superior à outra ferrite.

Nas águas o arsénio existe predominantemente nas espécies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . A eficiência de remoção do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$  para o arsénio aparenta ser independente do valor de pH, apenas com uma ligeira oscilação entre os valores obtidos. À exceção do  $\text{pH} = 4$ , a taxa de remoção do NMG de cobalto é superior à do NMG de manganês, tendo-se atingido o valor máximo de 90,4% a  $\text{pH} = 7$ . Para o NMG de manganês a eficiência de remoção de As diminuiu com o aumento do pH, devido provavelmente à repulsão electrostática entre os aniões e a carga negativa do material. Mais uma vez, o  $\text{pH} = 4$  foi o pH ótimo para nanocompósitos de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@GE$ , o que vai de acordo com o observado em outros estudos<sup>108,109</sup>.

Tendo em conta os resultados obtidos, verificou-se que o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@GE$  tem maior afinidade para o Hg que o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$  em toda a gama de pH estudada, e apresenta eficiência semelhante ao  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$  para o As a  $\text{pH} = 4$ . Para valores de pH entre 6 e 9 a eficiência de remoção de As é superior para o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$ .

Nos estudos de adsorção realizados posteriormente optou-se por usar soluções com um pH próximo de neutro (6-7), de forma que estas fossem o mais representativo possível das matrizes reais de águas. Na Tabela 4.3 estão resumidos os valores de remoção obtidos para cada um desses valores de pH, sendo espectável que os nossos resultados se situem nessa gama.

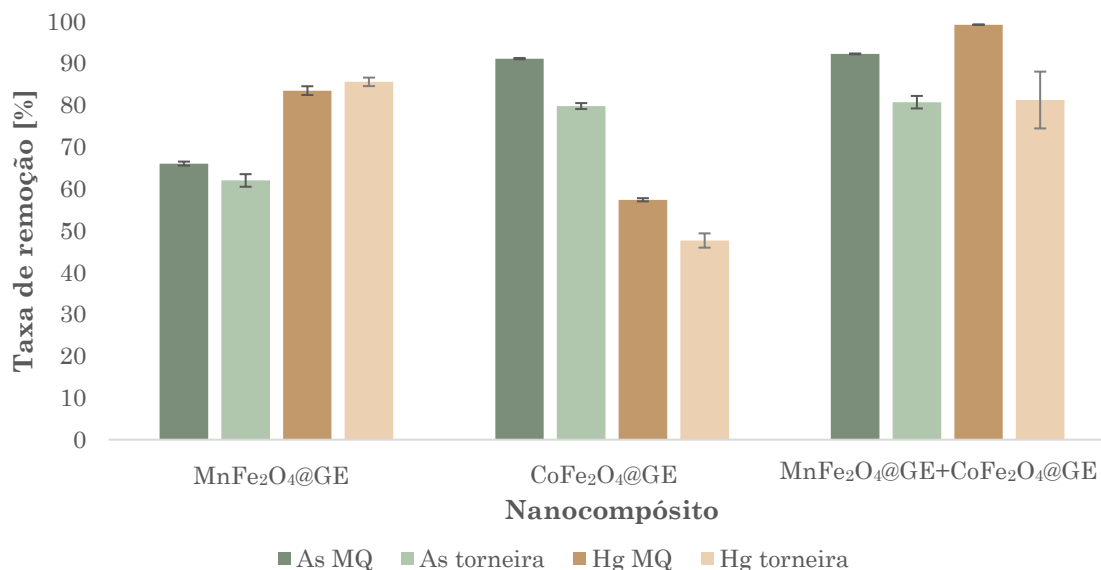
**Tabela 4.3:** Percentagens de remoção de As e Hg pelos NMG de cobalto e manganês a pH neutro.

| Composto                     | pH=6         |              | pH=7         |              |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                              | % remoção As | % remoção Hg | % remoção As | % remoção Hg |
| $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$ | 84,4         | 49,5         | 90,4         | 47,0         |
| $\text{MnFe}_2\text{O}_4@GE$ | 72,6         | 90,6         | 65,4         | 84,8         |

#### 4.2.2. Efeito da matriz

Neste ensaio foi avaliada a remoção dos EPT fazendo variar a matriz da solução de contaminante. Os ensaios foram realizados com soluções de contaminantes elaboradas com água Milli-Q® e com água da torneira, de forma a avaliar o efeito da presença de

outros compostos na mistura. Como os nanocompósitos mostraram eficiências de remoção diferentes para os dois elementos, neste estudo avaliou-se a eficiência remoção dos nanocompósitos de manganês e de cobalto, separadamente e em conjunto. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Figura 4.10.



**Figura 4.10:** Taxa de remoção de As e Hg pelos NMG sintetizados utilizando água Milli-Q® e água da torneira como matriz.

No caso da utilização do MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE a eficiência de remoção de As e Hg não foi muito afetada pela alteração da matriz, pelo que nas condições operacionais utilizadas não aparenta haver grandes efeitos de competição entre os elementos tóxicos a remover e outros iões presentes na água da torneira. À semelhança do estudo anterior, verificou-se uma maior afinidade deste adsorvente para o Hg em detrimento do As.

No entanto, no caso da utilização do CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE observa-se uma diminuição da eficiência de remoção de As e de Hg quando a matriz aumenta de complexidade, o que indica a presença de fenómenos de competição pelos locais ativos do adsorvente. O nanocompósito de cobalto voltou a mostrar maior afinidade pelo As do que pelo Hg.

No ensaio em que se utilizou uma mistura de adsorventes, a eficiência de remoção de ambos os elementos foi, superior em água Milli-Q®, tendo-se observado uma diminuição com o aumento da complexidade da matriz. De salientar ainda que a taxa de remoção de As foi semelhante à do ensaio em que se utilizou como adsorvente o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE, enquanto para o Hg, observou-se um aumento na taxa de remoção,

quando se utilizou a mistura de adsorventes em água Milli-Q® relativamente aos ensaios com os NMG isolados, e uma taxa de remoção semelhante à obtida no ensaio com o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e inferior à do ensaio com  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ , quando a matriz utilizada foi água da torneira.

Apesar de uma taxa de adsorção menor, para o estudo cinético optou-se por utilizar como matriz água da torneira pois esta aproxima-se mais de um sistema real. Com base no ensaio descrito no tópico anterior, optámos também por não fazer o acerto do pH, uma vez que o pH variou entre 6,3 e 6,8, uma gama favorável à remoção de ambos os contaminantes.

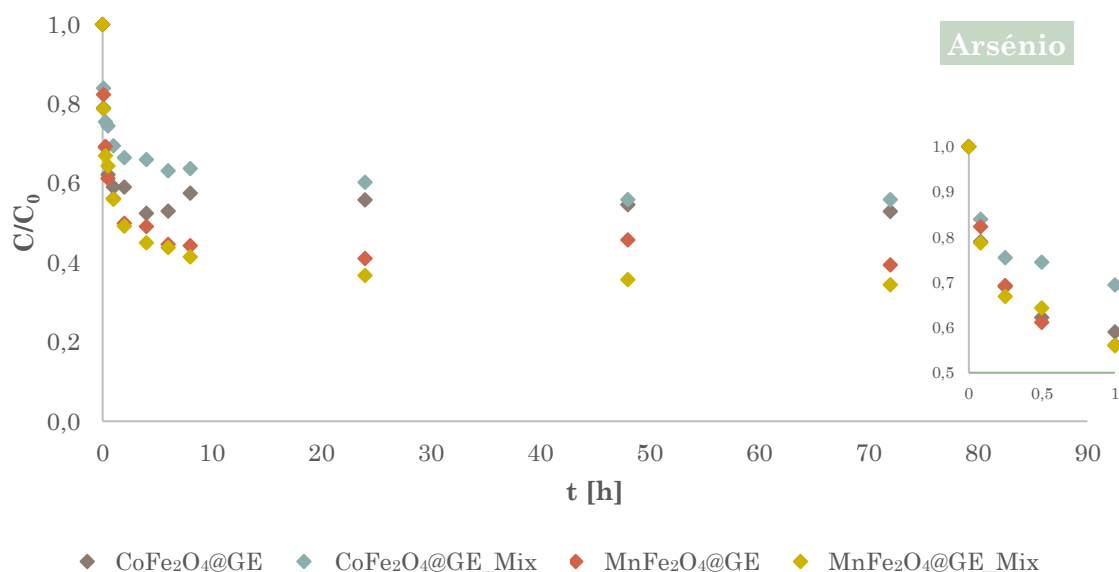
#### 4.2.3. Estudo cinético em soluções unitárias e binárias

Os ensaios de adsorção foram realizados, para os NMG de cobalto e manganês sintetizados, nas mesmas condições:  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de adsorvente, a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $250 \text{ rpm}$  durante  $72 \text{ h}$ . Utilizaram-se soluções unitárias de  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg e  $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de As e uma solução binária com ambos os contaminantes.

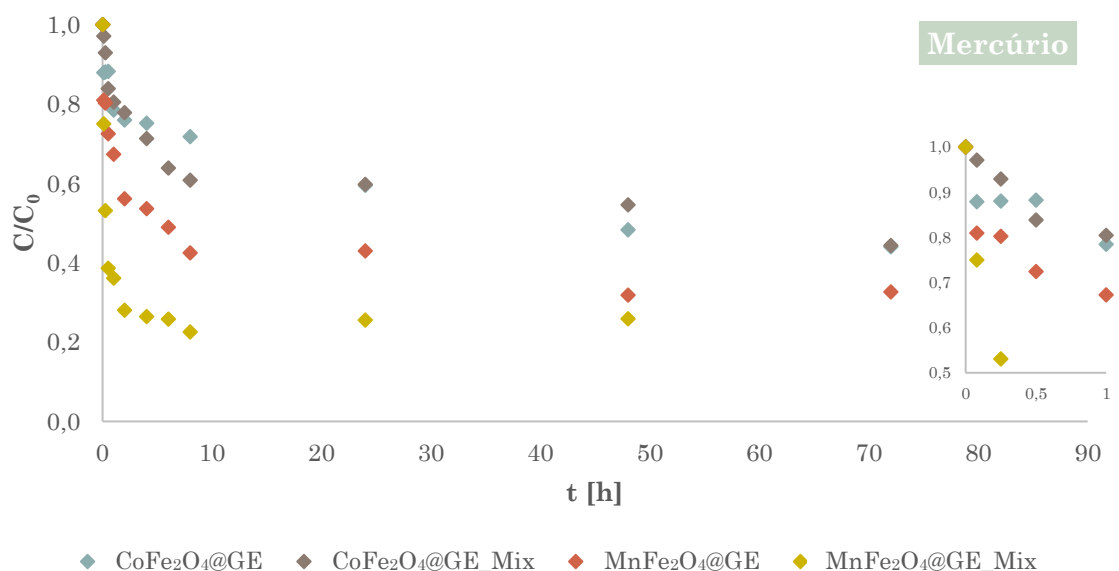
Nas figuras 4.11 e 4.12, encontra-se representada a variação da concentração normalizada de arsénio e mercúrio ao longo do tempo, respetivamente, para cada adsorvente sintetizado,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ , em soluções unitárias e binária. Pela análise das Figuras, denotam-se comportamentos semelhantes para ambos os adsorventes e contaminantes testados, com duas zonas com comportamentos de adsorção distintos. Nas primeiras  $8 \text{ h}$ , a remoção dos contaminantes é rápida, enquanto a carga dos NMG é baixa, notando-se depois uma desaceleração à medida que se aproxima do equilíbrio, devido à ocupação crescente dos sítios de adsorção.

Analisando a Figura 4.11 é possível verificar que, de uma maneira geral, a remoção de arsénio foi superior para o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$ , quer no sistema unitário quer no sistema binário. Este resultado contraria os resultados obtidos nos ensaios preliminares, em que o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  mostrava maior afinidade para o As. O equilíbrio foi atingido nas primeiras  $8 \text{ horas}$  do processo. Na Tabela 4.4 encontram-se resumidas as percentagens de remoção de cada contaminante às  $72 \text{ h}$ . Os valores obtidos aparentam ser inferiores aos resultados obtidos nos ensaios preliminares o que poderá ser atribuído a alguma heterogeneidade dos adsorventes.

A análise da Figura 4.12 permite-nos verificar que, nas primeiras horas, a remoção de Hg na presença de As é mais elevada do que a remoção de Hg em solução unitária, sugerindo a existência de algum tipo de efeito sinérgico, provavelmente devido a uma maior força diretriz. À medida que se caminha para o equilíbrio, as percentagens de remoção de ambos os contaminantes aproximam-se, sendo superior a remoção de Hg às 72 h, quando comparado com a remoção de As (Tabela 4.4). As taxas de remoção são superiores no caso da mistura binária.



**Figura 4.11:** Variação da concentração normalizada de As ao longo do tempo. O *inset* da figura é um *zoom* da figura base para  $t \leq 1h$ .



**Figura 4.12:** Variação da concentração normalizada de Hg ao longo do tempo. O *inset* da figura é um *zoom* da figura base para  $t \leq 1h$ .

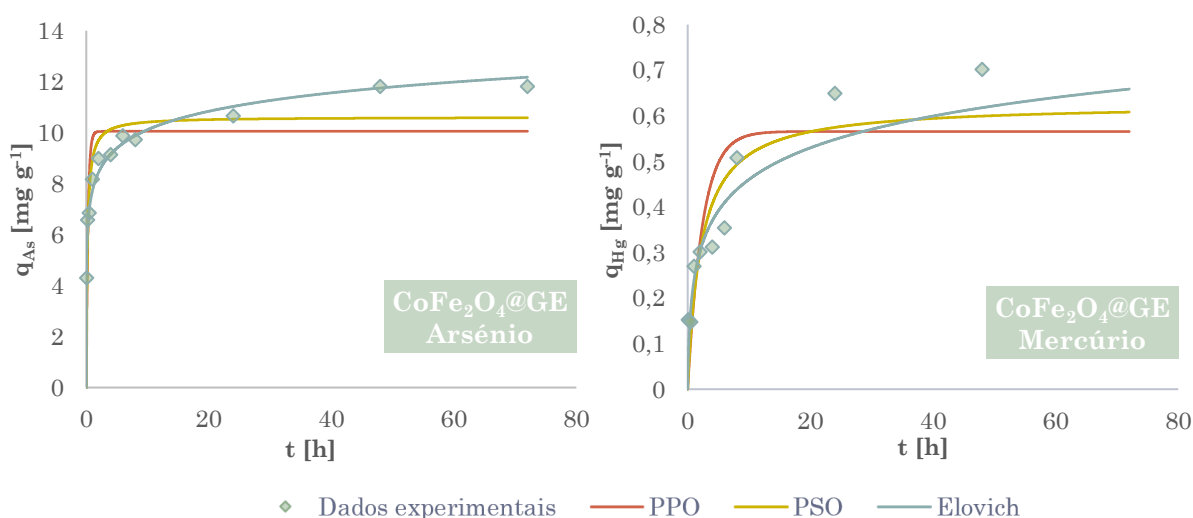
**Tabela 4.4:** Valores de remoção de contaminante ao fim de 72 h de ensaio.

| Sistema  | % remoção às 72 h                |                                  |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|
|          | CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Hg       | 56,0                             | 67,4                             |
| Hg (+As) | 55,7                             | 74,7                             |
| As (+Hg) | 47,1                             | 65,5                             |
| As       | 44,1                             | 60,6                             |

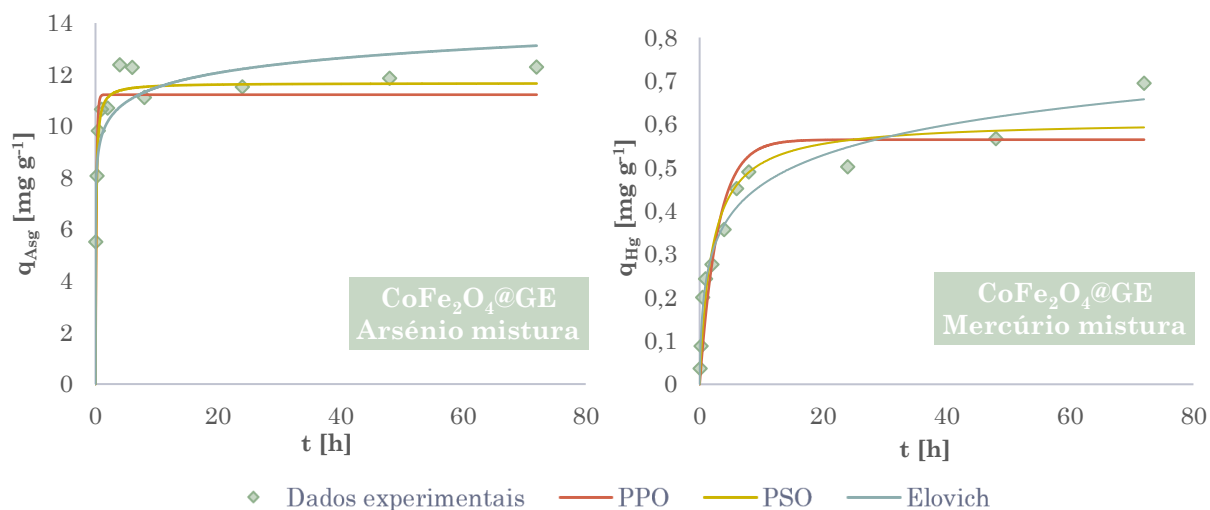
Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e de Elovich. Os resultados da modelação encontram-se apresentados nas Figuras 4.13 a 4.16, onde em cada gráfico é representada a quantidade de contaminante no adsorvente ( $q_A$ ) em função do tempo. Na Tabela 4.5 encontram-se os parâmetros cinéticos resultantes da aplicação dos modelos cinéticos e a qualidade de cada ajuste.

Para identificar o melhor modelo que representa cada processo de adsorção foi feita a comparação dos parâmetros de qualidade do ajuste,  $R^2$  e  $S_{y,x}$ , que será tanto melhor quanto maior for o valor de  $R^2$  e menor o valor de  $S_{y,x}$ .

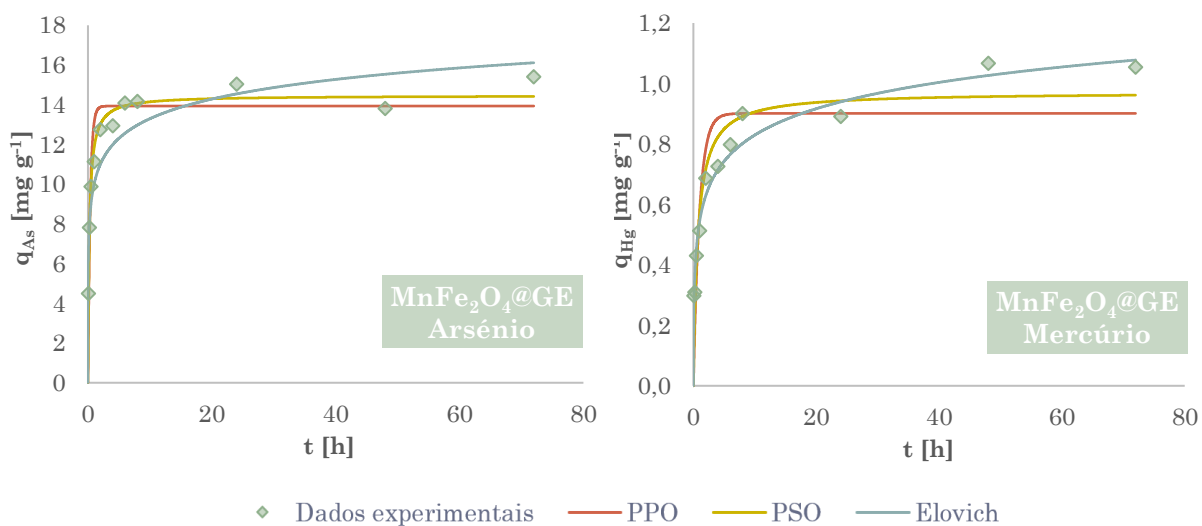
Relativamente aos modelos cinéticos estudados para o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE, o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Elovich, com a exceção da adsorção de As em solução binária, cujo comportamento foi melhor representado pelo modelo de pseudo segunda ordem ( $R^2=0,993$  e  $S_{y,x}=0,340$ ).



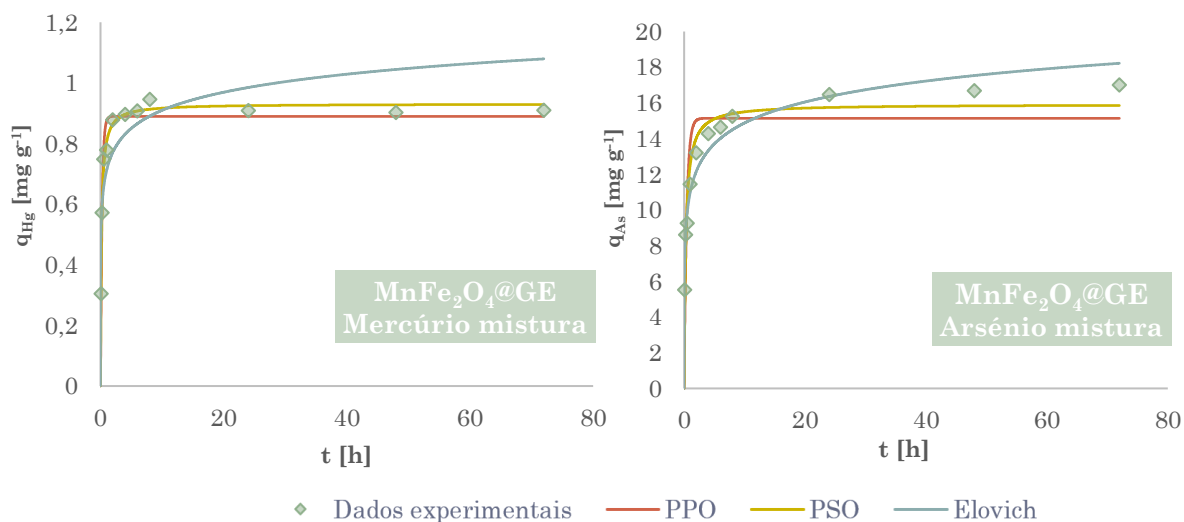
**Figura 4.13:** Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE em soluções unitárias.



**Figura 4.14:** Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE em solução binária.



**Figura 4.15:** Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE em soluções unitárias.



**Figura 4.16:** Dados experimentais e modelação cinética do processo de adsorção de As e Hg a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GE em soluções binárias.

**Tabela 4.5:** Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos.

| NMG                                  | Solução  | Metal | $C_{\text{contaminante}}$<br>[ $\mu\text{g L}^{-1}$ ] | $q_{e,exp}$<br>[ $\text{mg g}^{-1}$ ] | Modelo  | $q_e$<br>[ $\text{mg g}^{-1}$ ] | $k_1$<br>[ $\text{h}^{-1}$ ] | $k_2$<br>[ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] | $\alpha$<br>[ $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] | $\beta$<br>[ $\text{mg g}^{-1}$ ] | $R^2$  | $S_{y,x}$<br>[%] | Modelo Preferencial |
|--------------------------------------|----------|-------|---|---------------------------------------|---------|---------------------------------|------------------------------|---|--|-----------------------------------|--------|------------------|---------------------|
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @GE | Unitária | As    | 1000  | 11,8                                  | PPO     | 10,1                            | 3,58                         | –   | –  | –                                 | 0,862  | 1,38             | Elovich             |
|                                      |          |       |   |                                       | PSO     | 10,6                            | –                            | 0,499   | –  | –                                 | 0,938  | 0,919            |                     |
|                                      |          |       |   |                                       | Elovich | –                               | –                            | –   | 1696   | 0,959                             | 0,987  | 0,423            |                     |
|                                      | Unitária | Hg    | 50  | 0,702                                 | PPO     | 0,566                           | 0,420                        | –   | –  | –                                 | 0,802  | 0,116            | Elovich             |
|                                      |          |       |   |                                       | PSO     | 0,626                           | –                            | 0,737   | –  | –                                 | 0,883  | 0,0891           |                     |
|                                      |          |       |   |                                       | Elovich | –                               | –                            | –   | 0,955  | 9,91                              | 0,946  | 0,0474           |                     |
|                                      | Binária  | As    | 1000  | 12,3                                  | PPO     | 11,2                            | 5,94                         | –   | –  | –                                 | 0,965  | 0,753            | PSO                 |
|                                      |          |       |   |                                       | PSO     | 11,7                            | –                            | 0,853   | –  | –                                 | 0,993  | 0,340            |                     |
|                                      |          |       |   |                                       | Elovich | –                               | –                            | –   | 99440  | 1,22                              | 0,915  | 1,12             |                     |
| Binária                              | Hg       | 50    | 0,695   | PPO                                   | 0,564   | 0,340                           | –                            | –   | –  | 0,909                             | 0,0702 | Elovich          |                     |
|                                      |          |       |   | PSO                                   | 0,609   | –                               | 0,844                        | –   | –  | 0,952                             | 0,0511 |                  |                     |
|                                      |          |       |   | Elovich                               | –       | –                               | –                            | 0,943   | 9,91   | 0,975                             | 0,0367 |                  |                     |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @GE | Unitária | As    | 1000  | 15,4                                  | PPO     | 13,9                            | 2,83                         | –   | –  | –                                 | 0,947  | 1,23             | PSO                 |
|                                      |          |       |   |                                       | PSO     | 14,5                            | –                            | 0,311   | –  | –                                 | 0,985  | 0,649            |                     |
|                                      |          |       |   |                                       | Elovich | –                               | –                            | –   | 1586   | 0,701                             | 0,948  | 1,22             |                     |
|                                      | Unitária | Hg    | 50  | 1,05                                  | PPO     | 0,901                           | 1,01                         | –   | –  | –                                 | 0,853  | 0,137            | Elovich             |
|                                      |          |       |   |                                       | PSO     | 0,971                           | –                            | 1,44  | –  | –                                 | 0,925  | 0,0976           |                     |
|                                      |          |       |   |                                       | Elovich | –                               | –                            | –   | 9,21   | 7,96                              | 0,985  | 0,0441           |                     |
|                                      | Binária  | As    | 1000  | 17,0                                  | PPO     | 15,1                            | 2,39                         | –   | –  | –                                 | 0,899  | 1,73             | Elovich             |
|                                      |          |       |   |                                       | PSO     | 15,9                            | –                            | 0,232   | –  | –                                 | 0,965  | 1,02             |                     |
|                                      |          |       |   |                                       | Elovich | –                               | –                            | –   | 1111   | 0,591                             | 0,975  | 0,855            |                     |
| Binária                              | Hg       | 50    | 0,909   | PPO                                   | 0,890   | 4,07                            | –                            | –   | –  | 0,983                             | 0,0425 | PSO              |                     |
|                                      |          |       |   | PSO                                   | 0,931   | –                               | 6,92                         | –   | –  | 0,995                             | 0,0228 |                  |                     |
|                                      |          |       |   | Elovich                               | –       | –                               | –                            | 341   | 11,6   | 0,894                             | 0,104  |                  |                     |



Nos ensaios com MNG de manganês, o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar a adsorção de Hg em solução unitária ( $R^2=0,985$  e  $S_{y,x}=0,0441$ ) e de As em solução binária ( $R^2=0,975$  e  $S_{y,x}=0,855$ ). Nos outros dois ensaios com este nanocompósito o melhor ajuste foi conseguido com o modelo PSO.

De uma forma geral, o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais foi melhor nos ensaios com arsénio (o  $R^2$  menor de As foi 0,975 para o ensaio com  $MnFe_2O_4@GE$  em solução binária, já na adsorção de Hg, o menor  $R^2$  obtido foi de 0,946 no ensaio em solução binária com  $Co_2FeO_4@GE$ ), o que pode ser justificado com perdas de Hg por volatilização ou com as dificuldades sentidas aquando da operação com o equipamento de CV-AFS.

O modelo de PPO foi o que apresentou os piores ajustes em todos os sistemas estudados. Contrariamente, o modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou (em 5 dos 8 ensaios realizados) e, nos restantes o melhor ajuste foi do modelo PSO.

Dado que para todos os sistemas o melhor ajuste é dado ou pelo modelo de Elovich ou pelo modelo de PSO, pressupõe-se que o mecanismo que controla a adsorção de As e Hg nos NMG sintetizados é de natureza química, a quimiossorção, e pode envolver forças covalentes entre adsorvato e adsorvente, devido à troca ou partilha de iões<sup>110</sup>. Até há uns anos atrás, a maioria dos processos de adsorção estudados apresentava o modelo PPO como melhor ajuste mas, na maioria dos casos esse modelo era assumido arbitrariamente, sendo que o modelo PSO também se aplicaria<sup>111</sup>. Por norma, o modelo PPO oferece um melhor ajuste para concentrações iniciais de adsorvato elevadas e o modelo PSO para concentrações de adsorvato mais baixas<sup>112</sup>. Neste trabalho, as concentrações de contaminantes usadas são relativamente baixas, o que justifica o bom ajuste do modelo PSO aos dados experimentais (este modelo conseguiu estimar os valores de  $q_e$  experimental com valores de erro relativo entre 2 e 14%). Conforme abordado na secção 2.4.2, o modelo de Elovich assume que a adsorção ocorre apenas em sítios ativos e há interação entre as moléculas adsorvidas e que a energia de adsorção aumenta linearmente com a cobertura da superfície, sendo um modelo que é aplicado na determinação da cinética da quimiossorção quando a superfície do adsorvente é heterogénea<sup>57</sup>, o que vai de acordo ao que foi determinado aquando da caracterização dos NMG sintetizados. Desta forma, tudo indica que neste estudo o mecanismo que controla a adsorção é a quimiossorção.

Por fim salientar que o uso de soluções unitárias ou binárias não provocou grande variação na eficácia de adsorção, e que não se verificou nenhuma relação entre o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais e o NMG em estudo ou o contaminante, ou ainda se este se encontra em solução unitária ou binária.

## 5. Conclusões e trabalho futuro

O objetivo deste trabalho foi o de sintetizar novos adsorventes com propriedades magnéticas e estudar a sua eficiência na remoção de arsénio e mercúrio de soluções aquosas. Os adsorventes sintetizados foram nanocompósitos magnéticos à base de grafeno, um adsorvente emergente e promissor, capaz de rivalizar com o carvão ativado, o adsorvente mais utilizado na biorremediação, mas cujo custo elevado e a dificuldade de regeneração têm levado a uma crescente procura por alternativas.

Os nanocompósitos foram sintetizados por hidrólise oxidativa de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e grafite esfoliada. A sua posterior caracterização permitiu concluir que foram sintetizados com sucesso, juntando as características dos seus precursores. No entanto, a esfoliação da grafite foi incompleta, e o material de carbono final não foi o grafeno ou óxido de grafeno como inicialmente se pretendia, mas sim grafite esfoliada.

As ferrites magnéticas já têm sido usadas na remoção de iões de EPT, devido aos grupos funcionais presentes à sua superfície. Graças à elevada área superficial da GE, juntamente com distintos grupos funcionais, a combinação da GE com estas nanopartículas aumenta a capacidade de adsorção dos adsorventes e confere-lhes propriedades magnéticas para a sua fácil remoção da solução após utilização

Com o objetivo de estudar a remoção dos contaminantes em sistemas mais próximos dos reais, restringimos a análise dos resultados aos valores de pH entre 6 e 7 e, nesta gama, a maior remoção de Hg (~90%) ocorre com  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@GE$  a pH=6 e a de As (~90%) ocorre com o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@GE$  a pH=7. Para complementar esta análise, seria necessário determinar o ponto de carga zero de cada adsorvente sintetizado para conhecer as cargas presentes à sua superfície e, assim, averiguar a sua influência na adsorção dos contaminantes. Seria também importante monitorizar a especiação das espécies de arsénio e mercúrio em solução.

Neste estudo foi avaliado também o efeito da matriz no processo de adsorção, tendo sido realizados os mesmos ensaios utilizando água ultrapura (Milli-Q®) e água da torneira. Observou-se que a generalidade dos ensaios realizados com água da torneira apresentou um decréscimo da eficiência de remoção que variou entre 4 e 11% para os NMG em estudo. A diminuição do desempenho dos adsorventes pode dever-se à maior

complexidade da matriz, estando presentes diversos compostos (Si, Na, Ca, K, P e Cl, entre outros) cujas ações irão competir com os contaminantes em estudo pelos sítios ativos dos adsorventes. De forma a averiguar esta situação, deveria ser analisada a água da torneira para confirmar quais os compostos presentes em solução e a sua concentração.

Os ensaios cinéticos de adsorção revelaram eficiências de remoção inferiores às esperadas, com ambos os NMG a removerem mais mercúrio do que arsénio: o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  obteve uma remoção máxima de 56% de Hg em solução unitária e de 47% de As em solução binária, e o  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{GE}$  uma remoção máxima de 75% para Hg e de 66% de As em solução binária. A utilização de adsorventes de lotes diferentes e a sua natureza heterogénea poderão explicar a diferença de resultados. Os resultados do estudo cinético sugerem uma maior afinidade dos NMG pelo mercúrio. No entanto, é necessário ter em atenção que a concentração molar inicial dos EPT não era igual, sendo a concentração inicial de arsénio mais de 50 vezes superior à de mercúrio ( $13,35 \mu\text{mol L}^{-1}$  vs  $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Teoricamente, uma quantidade semelhante de contaminantes poderia ter sido adsorvida pelos NMG, mas em termos percentuais, não seria tão perceptível para o arsénio, devido à sua concentração muito superior em solução. Para descartar esta hipótese, deveriam ser realizados ensaios com a mesma concentração inicial de cada contaminante.

Na modelação dos dados experimentais observou-se que o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido com os modelos de PSO e de Elovich (com valores de  $R^2$  entre 0,95 e 0,99), o que sugere que a quimiossorção é o mecanismo base da adsorção dos contaminantes aos adsorventes.

A maioria dos estudos existentes acerca da remoção de elementos potencialmente tóxicos de águas são realizados com água ultrapura e focam-se nos parâmetros que afetam o processo de adsorção (como pH, temperatura ou concentração inicial de adsorvente, entre outros) e não tentam reproduzir o que realmente ocorre na natureza, que são águas multielementares e, na maioria das vezes, com mais do que um contaminante.

Para completar o estudo dos NMG sintetizados, seria importante avaliar a possibilidade de regeneração do material adsorvente e se ocorre a sua lixiviação ou não, e de que forma é que isso afeta o processo de adsorção. Deveriam ainda ser

incluídos ensaios para avaliação do efeito da temperatura e da concentração inicial de adsorvente, assim como estudos termodinâmicos e de equilíbrio.



## Referências bibliográficas

1. AFROZE, Sharmeen; SEN, Tushar Kanti - A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. **Water, Air, and Soil Pollution**. ISSN 15732932. 229:7 (2018). doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.
2. COCĂRȚĂ, D. M.; NEAMȚU, S.; REȘETAR DEAC, A. M. - Carcinogenic risk evaluation for human health risk assessment from soils contaminated with heavy metals. **International Journal of Environmental Science and Technology**. ISSN 17352630. 13:8 (2016) 2025–2036. doi: 10.1007/s13762-016-1031-2.
3. TCHOUNWOU, Paul B. *et al.* - Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. 101:2012) 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4.
4. VHAHANGWELE, Masindi; MUEDI, Khathutshelo L. - Environmental Contamination by Heavy Metals. Em **Heavy Metals**. p. 115–133.
5. GONZÁLEZ-MUÑOZ, María Jesús *et al.* - Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. **Desalination**. ISSN 00119164. 200:1–3 (2006) 742–744. doi: 10.1016/j.desal.2006.03.498.
6. KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. - Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**. ISSN 09608524. 76:1 (2001) 63–65. doi: 10.1016/S0960-8524(00)00072-9.
7. VERBYCH, Svetlana *et al.* - Ion exchange extraction of heavy metal ions from wastewater. **Separation Science and Technology**. ISSN 01496395. 39:9 (2004) 2031–2040. doi: 10.1081/SS-120039317.
8. SUDILOVSKIY, P. S. *et al.* - Use of membranes for heavy metal cationic wastewater treatment: Flotation and membrane filtration. **Clean Technologies and Environmental Policy**. ISSN 1618954X. 9:3 (2007) 189–198. doi: 10.1007/s10098-007-0086-7.
9. MAVROV, V. *et al.* - Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater. **Desalination**. ISSN 00119164. 157:1–3 (2003) 97–104. doi: 10.1016/S0011-9164(03)00388-6.
10. YANG, Jinyue *et al.* - Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. **Nanomaterials**. ISSN 20794991. 9:3 (2019). doi: 10.3390/nano9030424.
11. BUZEA, Cristina; PACHECO, Ivan I.; ROBBIE, Kevin - Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**. ISSN 1934-8630. 2:4 (2007) MR17–MR71. doi: 10.1116/1.2815690.
12. SHIKLOMANOV, Igor A. - World fresh water resources. Em GLEICK, PETER H. (Ed.) - **Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources**. [S.l.] : Oxford University Press, 1993
13. OKI, Taikan; KANAE, Shinjiro - Global Hydrological Cycles and World Water Resources. **Science**. 313:5790 (2006) 1068–1072. doi: 10.1126/science.1128845.
14. JÄRUP, Lars - Hazards of heavy metal contamination. 68:2003) 167–182. doi: 10.1093/bmb/ldg032.

15. JAISHANKAR, Monisha *et al.* - Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**. ISSN 13379569. 7:2 (2014) 60–72. doi: 10.2478/intox-2014-0009.
16. MORAIS, Simone; COSTA, Fernando Garcia; PEREIRA, Maria De Lourdes - Heavy Metals and Human Health. Em **Environmental Health - Emerging Issues and Practice**. [S.l.] : Intech, 2012. ISBN 9781439844557. p. 227–246.
17. HE, Zhenli L.; YANG, Xiaoe E.; STOFFELLA, Peter J. - Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. ISSN 0946672X. 19:2–3 (2005) 125–140. doi: 10.1016/j.jtemb.2005.02.010.
18. BURAKOV, Alexander E. *et al.* - Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. ISSN 10902414. 148:2018) 702–712. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.034.
19. RAHMAN, Zeeshanur; SINGH, Ved Pal - The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**. 2019). doi: 10.1007/s10661-019-7528-7.
20. **Priority List of Hazardous Substances -**
21. GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. - **Chemistry of the elements**. Oxford : Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997
22. SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. - A review of the source , behaviour and distribution of arsenic in natural waters. 17:2002) 517–568.
23. MANDAL, Badal Kumar; SUZUKI, Kazuo T. - Arsenic round the world : a review. 58:2002) 201–235.
24. NG, Jack C.; WANG, Jianping; SHRAIM, Amjad - A global health problem caused by arsenic from natural sources. **Chemosphere**. ISSN 00456535. 52:9 (2003) 1353–1359. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00470-3.
25. CHOWDHURY, Uftam K. *et al.* - **Environmental Health Perspectives \* VOLUME**
26. JASINSKI, Stephen M. - The materials flow of mercury in the United States. **Resources, Conservation and Recycling**. ISSN 09213449. 15:3–4 (1995) 145–179. doi: 10.1016/0921-3449(95)00032-1.
27. CLARKSON, Thomas W.; MAGOS, Laszlo; MYERS, Gary J. - The Toxicology of Mercury — Current Exposures and Clinical Manifestations. **New England Journal of Medicine**. ISSN 0028-4793. 349:18 (2003) 1731–1737. doi: 10.1056/nejmra022471.
28. HAZEN, Robert M. *et al.* - Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. **American Mineralogist**. ISSN 0003004X. 97:7 (2012) 1013–1042. doi: 10.2138/am.2012.3922.
29. UNEP - United Nations Environment Programme (UNEP) Summary of Supply, Trade and Demand Information on Mercury. November (2006).
30. DOPP, E. *et al.* - **Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(loid) compounds**. ISBN 1040844049.



31. STEIN, Eric D.; COHEN, Yoram; WINER, Arthur M. - Environmental distribution and transformation of mercury compounds. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. ISSN 10643389. 26:1 (1996) 1–43. doi: 10.1080/10643389609388485.
32. HUTCHISON, Aaron R.; ATWOOD, David A. - Mercury pollution and remediation: The chemist's response to a global crisis. **Journal of Chemical Crystallography**. ISSN 10741542. 33:8 (2003) 631–645. doi: 10.1023/A:1024906212586.
33. COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS - **Estratégia comunitária sobre o mercúrio**
34. HOLMES, P.; JAMES, K. A. F.; LEVY, L. S. - Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? **Science of the Total Environment**. ISSN 00489697. 408:2 (2009) 171–182. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.09.043.
35. Diretiva 76/464/CEE, Conselho das Comunidades Europeias, 4 de Maio de 1976.
36. Diretiva 84/156/CEE, Conselho das Comunidades Europeias, 8 de Março de 1984.
37. Decreto-Lei 52/99, Ministério do Ambiente, 20 de Fevereiro de 1999.
38. Diretiva 2000/60/CE, Conselho da União Europeia, 23 de Outubro de 2000.
39. Diretiva 2008/105/CE, Conselho da União Europeia, 16 de Dezembro de 2008.
40. Decreto-Lei 103/2010, 24 de Setembro de 2010.
41. Diretiva 2013/39/EU, Conselho da União Europeia, 12 de Agosto de 2013.
42. Decreto-Lei 218/2015, Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, 7 de Outubro de 2015.
43. Diretiva 2015/1787, Comissão Europeia, 6 de Outubro de 2015.
44. Decreto-Lei 236/98, Ministério do Ambiente, 1 de Agosto de 1998.
45. Decreto-Lei 306/2007, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 27 de Agosto de 2007.
46. Decreto-Lei 152/2017, Ministério do Ambiente, 07 de Dezembro de 2017.
47. ENGATES, Karen E.; SHIPLEY, Heather J. - Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: Effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. **Environmental Science and Pollution Research**. ISSN 09441344. 18:3 (2011) 386–395. doi: 10.1007/s11356-010-0382-3.
48. HABUDA-STANI, Mirna; NUJI, Marija - Arsenic removal by nanoparticles : a review. 2015) 8094–8123. doi: 10.1007/s11356-015-4307-z.
49. AFSHAR, E.; MOHAMMADI-MANESH, H.; DASHTI KHAVIDAKI, H. - Removal of Hg (I) and Hg (II) Ions from Aqueous Solutions, Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Removal of Hg (I) and Hg (II) Ions from Aqueous Solutions, Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles**. ISSN 2383-4501. 3:3 (2017) 505–516. doi: 10.7508/pj.2017.03.014.
50. FU, Fenglian; WANG, Qi - Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**. ISSN 03014797. 92:3 (2011) 407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
51. CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. - Advantages and disadvantages of techniques used

for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**. 17:1 (2019) 145–155. doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.

52. MALIK, Lateef Ahmad *et al.* - Detection and removal of heavy metal ions: a review. **Environmental Chemistry Letters**. ISSN 1610-3661. 17:4 (2019) 1495–1521. doi: 10.1007/s10311-019-00891-z.

53. O'CONNELL, David William; BIRKINSHAW, Colin; O'DWYER, Thomas Francis - Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**. ISSN 0960-8524. 99:15 (2008) 6709–6724. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036>.

54. ZHANG, L. *et al.* - Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu<sup>2+</sup> polluted water body. **Journal of Environmental Sciences**. 21:6 (2009) 764–769. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62338-4.

55. NICOMEL, Nina Ricci *et al.* - Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. ISSN 16604601. 13:1 (2015) 1–24. doi: 10.3390/ijerph13010062.

56. WOŁOWIEC, Magdalena *et al.* - Removal of heavy metals and metalloids from water using drinking water treatment residuals as adsorbents: A review. **Minerals**. ISSN 2075163X. 9:8 (2019) 1–17. doi: 10.3390/min9080487.

57. FOGLER, H. Scott - **Elements of chemical reaction engineering**. 4th. ed. [S.l.] : Prentice Hall, 2006

58. HO, Y. S.; MCKAY, G. - A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**. ISSN 09575820. 76:4 (1998) 332–340. doi: 10.1205/095758298529696.

59. MOUSSOUT, Hamou *et al.* - Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**. ISSN 24056103. 4:2 (2018) 244–254. doi: 10.1016/j.kijoms.2018.04.001.

60. LARGITTE, L.; PASQUIER, R. - A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**. ISSN 02638762. 109:2016) 495–504. doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

61. HO, Y. S.; MCKAY, G. - Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. **Adsorption Science and Technology**. ISSN 02636174. 20:8 (2002) 797–815. doi: 10.1260/026361702321104282.

62. SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. - **Separation Process Principles: chemical and biochemical operations**. 3rd. ed. [S.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2011

63. SHA, Liang *et al.* - Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. ISSN 09277765. 73:1 (2009) 10–14. doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.04.021.

64. SHEN, Wei *et al.* - Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine-bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**. ISSN 01448617. 75:1 (2009) 110–114. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.07.006.

65. SHEELA, T. *et al.* - Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of

- Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. **Powder Technology**. ISSN 00325910. 217:2012) 163–170. doi: 10.1016/j.powtec.2011.10.023.
66. HO, Yuh Shan; CHIU, Wen Ta; WANG, Chung Chi - Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource Technology**. ISSN 09608524. 96:11 (2005) 1285–1291. doi: 10.1016/j.biortech.2004.10.021.
67. BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono - Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 0304-3894. 97:1 (2003) 219–243. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
68. HERNANDEZ-RAMIREZ, Oscar; HOLMES, Stuart M. - Novel and modified materials for wastewater treatment applications. **Journal of Materials Chemistry**. ISSN 0959-9428. 18:24 (2008) 2751–2761. doi: 10.1039/B716941H.
69. BHATNAGAR, Amit *et al.* - An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**. ISSN 1385-8947. 219:2013) 499–511. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>.
70. POLLARD, S. J. T. *et al.* - Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Science of The Total Environment**. ISSN 0048-9697. 116:1 (1992) 31–52. doi: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90363-W](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90363-W).
71. RADOVIC, Ljubisa; MORENO-CASTILLA, Carlos; RIVERA-UTRILLA, J. - Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. **Chemistry and Physics of Carbon**. 27:2000) 227–405.
72. MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U. - Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 0304-3894. 137:2 (2006) 762–811. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>.
73. GUPTA, Ritu; XIE, Huan - Nanoparticles in daily life: Applications, toxicity and regulations. **Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology**. ISSN 07318898. 37:3 (2018) 209–230. doi: 10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.2018026009.
74. HELDER GOMES *et al.* - Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**. 2013) 21. doi: 10.52590/m3.p659.a30001830.
75. XIAOLI, Feng *et al.* - Toxicology data of graphene-family nanomaterials: an update. **Archives of Toxicology**. ISSN 14320738. 94:6 (2020) 1915–1939. doi: 10.1007/s00204-020-02717-2.
76. NOVOSELOV, K. S. *et al.* - A roadmap for graphene. **Nature**. ISSN 00280836. 490:7419 (2012) 192–200. doi: 10.1038/nature11458.
77. LV, Xiaoshu *et al.* - Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**. ISSN 00219797. 369:1 (2012) 460–469. doi: 10.1016/j.jcis.2011.11.049.
78. MORILLO, D.; PÉREZ, G.; VALIENTE, M. - Efficient arsenic(V) and arsenic(III) removal from acidic solutions with Novel Forager Sponge-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. ISSN 10957103. 453:2015) 132–141. doi: 10.1016/j.jcis.2015.04.048.

79. YUREKLI, Yilmaz - Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 18733336. 309:2016) 53–64. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.064.
80. VUNAIN, E.; MISHRA, A. K.; MAMBA, B. B. - Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. ISSN 18790003. 86:2016) 570–586. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005.
81. XU, Jiang *et al.* - A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**. ISSN 18791298. 195:2018) 351–364. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.061.
82. YAVUZ, Cafer T. *et al.* - Low-field magnetic separation of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. **Science (New York, N.Y.)**. United States. ISSN 1095-9203 (Electronic). 314:5801 (2006) 964–967. doi: 10.1126/science.1131475.
83. LI, Baojun *et al.* - Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals@graphene composites for energy storage devices. **Journal of Materials Chemistry**. ISSN 09599428. 21:13 (2011) 5069–5075. doi: 10.1039/c0jm03717f.
84. LIAN, Peichao *et al.* - Enhanced cycling performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**. ISSN 0013-4686. 56:2 (2010) 834–840. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.086>.
85. RANA, Subhasis; PHILIP, John; RAJ, Baldev - Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier Transform Infrared Transmission Spectrometry and Thermogravimetry. **Materials Chemistry and Physics**. ISSN 02540584. 124:1 (2010) 264–269. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.06.029.
86. MAAZ, K. *et al.* - Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. ISSN 0304-8853. 308:2 (2007) 289–295. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>.
87. VAMVAKIDIS, K. *et al.* - Reducing the inversion degree of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles through synthesis to enhance magnetization: evaluation of their <sup>1</sup>H NMR relaxation and heating efficiency. **Dalton Transactions**. ISSN 1477-9226. 43:33 (2014) 12754–12765. doi: 10.1039/C4DT00162A.
88. R. M CORNELL, U. Schwertmann - **The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2nd. ed. [S.l.] : Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-527-30274-3.
89. AMORIM, C. O. *et al.* - A geometry-independent moment correction method for the MPMS3 SQUID-based magnetometer. **Measurement Science and Technology**. ISSN 13616501. 32:10 (2021). doi: 10.1088/1361-6501/ac0d23.
90. LLÈRES, David; SWIFT, Samuel; LAMOND, Angus I. - Detecting protein-protein interactions in vivo with FRET using multiphoton fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM). **Current protocols in cytometry / editorial board, J. Paul Robinson, managing editor ... [et al.]**. ISSN 19349300. Chapter 12:October (2007). doi: 10.1002/0471142956.cy1210s42.
91. SÁNCHEZ-RODAS, D. *et al.* - Atomic Fluorescence Spectrometry: A suitable

detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. ISSN 02679477. 25:7 (2010) 933–946. doi: 10.1039/b917755h.

92. SILVA, Maria José DA *et al.* - Determination of mercury in rice by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after microwave-assisted digestion. **Analytica Chimica Acta**. ISSN 18734324. 667:1–2 (2010) 43–48. doi: 10.1016/j.aca.2010.04.016.

93. ROSEN, Amy L.; HIEFTJE, Gary M. - Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. ISSN 0584-8547. 59:2 (2004) 135–146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.09.004>.

94. SZPUNAR, Joanna - Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques. **Analyst**. ISSN 0003-2654. 125:5 (2000) 963–988. doi: 10.1039/A909137H.

95. JENNER, G. A. *et al.* - ICP-MS — A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. **Chemical Geology**. ISSN 0009-2541. 83:1 (1990) 133–148. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90145-W](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90145-W).

96. LOOS-VOLLEBREGT, Greet De - **Chromedia Analytical Sciences - Inductively coupled plasma (ICP) -MS** [Em linha] [Consult. 18 jan. 2022]. Disponível em [WWW:<URL:https://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=aennduEsHiemBpdmBlIEcCFH&subNav=rggpgpDsHiemBpdmBlIEcCFHtB>](http://WWW:<URL:https://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=aennduEsHiemBpdmBlIEcCFH&subNav=rggpgpDsHiemBpdmBlIEcCFHtB>).

97. DEAN, John R. - **Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy**. Newcastle : John Wiley & Sons, Ltd, 2005. ISBN 9780470093481.

98. **ISO 17294-1:2004 - Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guideliness.** -

99. AMMANN, Adrian A. - Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**. ISSN 1076-5174. 42:4 (2007) 419–427. doi: <https://doi.org/10.1002/jms.1206>.

100. BUNACIU, Andrei A.; UDRISTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. - X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. ISSN 15476510. 45:4 (2015) 289–299. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.

101. SUN, Guilei *et al.* - Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique. **Elsevier Materials Letters**. 62:2 (2008) 703–706. doi: 10.1016/j.matlet.2007.06.035.

102. JYOTHI, M. S. *et al.* - Magnetic Nanoparticles Impregnated , Cross - Linked , Porous Chitosan Microspheres for Efficient Adsorption of Methylene Blue from Pharmaceutical Waste Water. **Journal of Polymers and the Environment**. 2019) 2408–2418.

103. ZHAO, Shusen; MA, Dongxu - Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystallites by Solvothermal Process and Its Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. 2010:2010). doi: 10.1155/2010/842816.

104. HELMS, C. R. - Materials Characterization. **NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences**. 62 (1983) 210–225. doi: 10.1007/978-94-009-6842-4\_6.

105. ARAÚJO, Mariana P. *et al.* - Tuning the surface chemistry of graphene flakes:



- new strategies for selective oxidation. **RSC Advances**. ISSN 20462069. 7:23 (2017) 14290–14301. doi: 10.1039/c6ra28868e.
106. LONGO, A. *et al.* - Graphene oxide prepared by graphene nanoplatelets and reduced by laser treatment. **Nanotechnology**. ISSN 13616528. 28:22 (2017). doi: 10.1088/1361-6528/aa6c3c.
107. HABIBI, Mohammad Hossein; PARHIZKAR, Hadi Janan - FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from CoCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. ISSN 13861425. 127:2014) 102–106. doi: 10.1016/j.saa.2014.02.090.
108. KUMAR, S. *et al.* - Graphene oxide-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. **ACS Applied Materials and Interfaces**. 6:20 (2014) 17426–17436. doi: 10.1021/am504826q.
109. AKHLAGHI, Neda; NAJAFPOUR-DARZI, Ghasem - Manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles: From synthesis to application -A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. ISSN 1226-086X. 103:2021) 292–304. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.043>.
110. HO, Yuh-Shan - Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 0304-3894. 136:3 (2006) 681–689. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
111. HO, Y. S.; MCKAY, G. - Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. ISSN 1359-5113. 34:5 (1999) 451–465. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
112. AZIZIAN, S. - Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. 276:1 (2004) 47–52. doi: 10.1016/j.jcis.2004.03.048.