



**Universidade de
Aveiro**

2012

Departamento de Química

**ISA SORAIA
SARMENTO
NOGUEIRA**

**EFEITO DA PRESENÇA DE OUTROS METAIS NA
REMOÇÃO DE MERCÚRIO COM CORTIÇA**



Universidade de
Aveiro

2012

Departamento de Química

**ISA SORAIA
SARMENTO
NOGUEIRA**

**EFEITO DA PRESENÇA DE OUTROS METAIS NA
REMOÇÃO DE MERCÚRIO COM CORTIÇA**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Cláudia Maria Batista Lopes, Pós-Doc do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Professora Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, que apesar de todas as dificuldades, escolhas e distâncias estiveram incondicionalmente ao meu lado, como o teto, o chão e pilares fortes da construção que é a minha vida, sem contestarem as minhas oscilações de humor que faziam tremer a minha concepção de vida e ideias.

À minha família pelo incentivo e coragem que me transmitiam.

Ao meu namorado, pela paciência, capacidade de ouvir, abraçar sem questionar e dedicação demonstrada nos momentos em que me sentia perdida.

Às minhas orientadoras que, apesar da exigência, se demonstraram aliadas e amigas, tornando todo este trabalho possível.

E aos meus companheiros de laboratório e trabalho onde foi visível a ajuda e companheirismo.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Olga Manuela Matos de Freitas

Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Cláudia Maria Batista Lopes

Pós-Doc do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

palavras-chave

Água; mercúrio; cádmio; chumbo; cobre; cortiça; remoção de metais.

resumo

O Homem sempre utilizou processos produtivos com o intuito de satisfazer as suas necessidades básicas. Com o aumento da população mundial, atualmente superior a sete mil milhões de indivíduos, a quantidade de resíduos produzidos pela atividade humana, através da atividade industrial e descarga de resíduos domésticos e agrícolas, tomou dimensões desmesuradas, que são responsáveis por gerar um elevado volume de resíduos contendo diversos elementos e compostos prejudiciais ao ambiente, e, conseqüentemente, para a saúde humana, entre os quais se incluem alguns metais.

O presente trabalho tem como principais objetivos estudar a remoção de mercúrio pela cortiça em águas sintéticas (água MilliQ) e naturais (água de abastecimento público), na presença de outros metais (Cd, Pb e Cu) e avaliar a influência destes metais no processo de remoção.

Os resultados permitiram verificar que 2,5mg/L de cortiça é uma quantidade adequada para remover mercúrio de uma solução com concentração inicial de 50µg/L de metal (percentagem de remoção de 70%), na ausência de outros contaminantes (cádmio, chumbo e cobre). Nestas condições, a quantidade máxima de mercúrio removido pela cortiça após 96 horas de contacto foi de 11,6mg de mercúrio por grama de cortiça. A presença de chumbo e cobre ou uma mistura deles reduziu a taxa de remoção de mercúrio pela cortiça e a velocidade inicial de remoção; a presença de cádmio afetou a velocidade inicial de remoção. Mesmo com a adição de outros contaminantes, como cádmio, chumbo e cobre e na presença de água de abastecimento público, observou-se que a cortiça apresenta capacidade de remoção de mercúrio. O modelo de pseudo segunda ordem foi o que apresentou um melhor ajuste aos resultados obtidos e o processo de remoção de mercúrio pela cortiça aparenta ser controlado quer pela difusão no filme quer pela difusão no poro.

keywords

Water; mercury; cadmium; lead; copper; cork; metal removal.

abstract

Since the beginning of humanity man used production processes in order to meet their basic needs. With increasing world population, currently more than seven billion of people, the amount of waste produced by human activity, through the industrial activity and discharge of domestic and agricultural wastes, took inordinate dimensions, that are responsible for generating a high volume of waste containing various elements and compounds harmful to the environment and therefore to human health, which include metals.

The present work has as main objectives to study the removal of mercury by cork, from synthetic (MilliQ water) and natural waters (public water supply) in the presence of Cd, Pb and Cu and to evaluate the influence of these metals in the removal process.

It was found that 2,5mg/L of cork is an adequate amount to remove mercury from a solution with an initial concentration of about 50µg/l of metal, in absence of other metal contaminants (70% of removal). The maximum quantity of mercury removed by the cork after 96 hours was 11,6mg of mercury per gram of cork. The presence of lead and copper or their mixture, decrease both the removal percentage and the initial rate and the presence of cadmium affect the initial rate of removal. Even with the addition of other contaminants such as cadmium, lead and copper and in the presence of the public water supply, the cork was able to remove of mercury, although its capacity decreased in certain situations. The pseudo second-order kinetics model was the best to fit with experimental results and the removal process seems to be controlled by both film and intraparticle diffusion.

Índice

Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	vii
1. Introdução e objetivos.....	1
1.1. Mercúrio no ambiente.....	1
1.2. Importância da água.....	7
1.2.1. Tratamento de águas contendo metais.....	8
1.2.2. Principais fatores que influenciam a sorção	9
1.3. Principais materiais sorventes.....	12
1.4. Cortiça.....	13
1.5. Legislação para metais em águas.....	17
1.6. Objetivos do trabalho.....	18
2. Material e métodos.....	21
2.1. Lavagem do material	21
2.2. Ensaio de remoção de mercúrio de solução	21
2.2.1. Quantificação de mercúrio nas soluções.....	22
2.2.2. Controlo de qualidade dos resultados	26
2.2.3. Modelação do processo de remoção de metais de soluções aquosas.....	29
2.2.4. Mecanismo de biossorção de metais de soluções aquosas	30
3. Resultados e discussão.....	33
3.1. Remoção de mercúrio de água ultrapura	33
3.1.1. Remoção de mercúrio na ausência de outros metais	33
3.1.2. Efeito da presença de outro metal na remoção de mercúrio pela cortiça	35
3.1.2.1. Soluções contendo mercúrio e cádmio.....	35
3.1.2.2. Soluções contendo mercúrio e chumbo.....	37
3.1.2.3. Soluções contendo mercúrio e cobre.....	38
3.1.3. Efeito da presença simultânea de cádmio, chumbo e cobre na remoção de mercúrio pela cortiça.....	40
3.2. Remoção de mercúrio de água de abastecimento público	43
3.2.1. Remoção de mercúrio na ausência de outros metais	44
3.2.2. Efeito da presença em simultâneo de cádmio, chumbo e cobre na remoção de mercúrio pela cortiça.....	45

3.3. Comparação do desempenho da cortiça para remover mercúrio dos diferentes sistemas estudados	48
3.4. Modelação cinética e mecanismo do processo de biossorção	51
4. Conclusões e sugestões para trabalho futuro	57
5. Referências bibliográficas.....	59

Índice de figuras

Figura 1: Mercúrio líquido em condições de pressão e temperatura ambientais (adaptado <i>Blogspot</i>).....	1
Figura 2: Representação dos locais do cérebro afetados por intoxicação com metilmercúrio.	5
Figura 3: Distribuição de sobreiros a nível mundial (<i>Wikipédia</i>).....	13
Figura 4: Imagem de cortiça a) em bruto e b) trabalhada (<i>Rota da cortiça</i>).....	14
Figura 5: Espectro de FTIR de rolhas de cortiça em pó (<i>Cordeiro et al., 1999</i>).....	15
Figura 6: Representação esquemática da estrutura celular da cortiça de acordo com os diferentes cortes efetuados: a) corte radial: l -comprimento da base do prisma; d -espessura da parede celular; b) corte tangencial/radial: h -altura do prisma (<i>Silva et al., 2005</i>).....	16
Figura 7: Imagem SEM de células da cortiça em diferentes cortes: a) tangencial, b) transversal e c) radial (<i>Silva et al., 2005</i>)	16
Figura 8: Espectrofotómetro de fluorescência atómica de vapor frio	23
Figura 9: Esquema representativo da espectrofotometria de fluorescência atómica de vapor frio	23
Figura 10: Esquema representativo do sinal obtido pelo espectrofotómetro de fluorescência atómica de vapor frio.....	25
Figura 11: Esquema representativo de uma curva de calibração de Hg(II).....	26
Figura 12: Carta de controlo para o coeficiente de correlação (r).....	28
Figura 13: Concentração normalizada de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, para duas massas (m) de cortiça ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5$ e 50 mg; $pH[3-4]$; $T[22-24^\circ\text{C}]$)	34
Figura 14: Quantidade de mercúrio removido da água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, para duas massas de cortiça ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5$ e 50 mg; $pH[3-4]$; $T[22-24^\circ\text{C}]$)	34
Figura 15: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de cádmio ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5$ mg; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	36

Figura 16: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$).....	36
Figura 17: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de chumbo ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	37
Figura 18: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de chumbo ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$).....	38
Figura 19: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	39
Figura 20: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$).....	40
Figura 21: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	41
Figura 22: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24]$)	41
Figura 23: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contato, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	42
Figura 24: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$).....	43
Figura 25: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q e em água de abastecimento público em função do tempo de contacto ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [6-7]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	44

Figura 26: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q e de água de abastecimento público por grama de cortiça ao longo do tempo ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [6-7]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$).....	45
Figura 27: Concentrações normalizadas de mercúrio em água de abastecimento público em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$).....	46
Figura 28: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água de abastecimento público por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	46
Figura 29: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q e em água de abastecimento público em função do tempo de contacto, na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	47
Figura 30: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q e de água de abastecimento público por grama de cortiça ao longo do tempo, na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)	47
Figura 31: Percentagens de mercúrio removido pela cortiça ao fim de 96 horas, para todos os sistemas estudados	49
Figura 32: Razão entre a quantidade de mercúrio sorvida por grama de cortiça na presença de outros metais e/ou em diferentes tipos de água e a quantidade de mercúrio sorvida por grama de cortiça na ausência de outros metais e em água ultrapura (MQ)	50
Figura 33: Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem para os diferentes estudos efetuados	52
Figura 34: Mecanismo de reação de alguns estudos efetuados	55

Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros usados no espectrofotômetro de fluorescência atômica de vapor frio 24

Tabela 2: Declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação das retas de calibração 27

Tabela 3: Parâmetros cinéticos de reação dos estudos efetuados 53

“A capacidade de converter ideias em coisas concretas
é o segredo do sucesso.”

(Henry Ward Beecher)

“A dose faz o veneno.”

(Paracelsus)

1. Introdução e objetivos

1.1. Mercúrio no ambiente

Encontrado na Natureza desde a antiguidade, o mercúrio é um elemento raro (décimo sexto lugar de acordo com a sua abundância na Terra) e foi um dos primeiros elementos a ser estudado, após ter sido descoberto na Grécia antiga (*Rao et al., 2009*). O nome atribuído, *Hidragyros*, tem origem nas palavras *Hidra*, a qual significa água, e *Gyros*, que significa prata (*Clarkson and Magos, 2006*) (Figura 1). Em latim, o nome deste metal é *Hidragyrum*, ou seja, prata líquida, o qual originou o símbolo químico Hg que lhe é atribuído atualmente (*Clarkson and Magos, 2006*).

A utilização do mercúrio é tão antiga quanto vasta. Os primeiros registos de utilização deste elemento remontam há cerca de 3000 anos atrás, em cerimónias religiosas, em processos de amalgamação e preparação de tintas vermelhas a partir do cinábrio (HgS). Foram também encontrados indícios da utilização deste metal em túmulos egípcios. Mais tarde, na idade média, o mercúrio foi utilizado em cremes para tratamentos de infeções de pele e tratamento da sífilis, como agente antifúngico na agricultura, conservante antisséptico e até como laxante (*Clarkson and Magos, 2006; Cunha et al., 2007*).



Figura 1: Mercúrio líquido em condições de pressão e temperatura ambientais (adaptado *Blogspot*)

Presentemente, e apesar do seu uso estar em forte declínio, ainda é possível encontrar mercúrio em diversas utilizações, nomeadamente no setor industrial, em barómetros, termómetros, eléctrodos, lâmpadas incandescentes, tintas, agentes conservantes antibacterianos, vacinas e amálgamas dentárias (*Clarkson and Magos, 2006*).

Apesar do mercúrio ser utilizado nas aplicações supracitadas, a principal via de exposição do Homem ao mercúrio é através da alimentação, nomeadamente na ingestão de peixe, uma vez que o mercúrio bioacumula e bioamplifica ao longo da cadeia trófica. Isto significa que a taxa de excreção de mercúrio pelos organismos é inferior à taxa de assimilação (bioacumulação) e que apesar da concentração de mercúrio nas águas ser normalmente baixa (valores na ordem dos ng/L), a concentração deste metal em peixes predadores pode atingir valores na ordem dos mg/Kg (bioamplificação).

- ***Principais propriedades, formas químicas e fontes do mercúrio***

De cor prateada e inodoro, o mercúrio tem número atómico 80 e propriedades químicas e físicas invulgares (Rao *et al.*, 2009). É o único metal que, à pressão e temperatura ambiente, se apresenta no estado líquido (Figura 1), sendo os seus pontos de fusão e de ebulição 234,43K e 629,88K, respetivamente. Com massa atómica de 200,59g/mol e densidade, a 25°C, de 13,456g/cm³, o mercúrio tem como isótopos naturais ¹⁹⁴Hg, ¹⁹⁶⁻²⁰⁴Hg e ²⁰⁶Hg.

Diversas características, tais como o facto de ser insolúvel em água e solúvel em ácido nítrico, ter baixa viscosidade, alta densidade, superfície reflexiva e boa condutância elétrica, permitiram ao mercúrio ter um grande número de aplicações (Clarkson and Magos, 2006; Cunha *et al.*, 2007).

O elemento químico mercúrio pode encontrar-se na natureza em três estados de oxidação (0, +1, +2), os quais se convertem uns nos outros com relativa facilidade (Yayayuruk, *et al.*, 2011).

O mercúrio metálico ou elementar encontra-se no estado de oxidação zero (Hg(0)), e existe no estado líquido à temperatura ambiente. Esta forma de mercúrio é volátil e liberta um gás monoatómico incolor, inodoro e perigoso, denominado por vapor de mercúrio. O vapor de mercúrio é estável, podendo permanecer na atmosfera por meses ou até anos, revelando-se, deste modo, muito importante no ciclo do mercúrio pois pode sofrer oxidação e dar origem aos iões mercurioso (Hg(I)) e mercúrico (Hg(II)) (Clarkson and Magos, 2006).

Os iões mercuriosos e mercúrico, após combinações com átomos de cloro, oxigénio e enxofre, dão origem a compostos inorgânicos, designados por sais de mercúrio. Dois exemplos são o Timerosal, um composto de mercúrio usado em vacinas (*Clarkson and Magos, 2006*) e o sulfureto de mercúrio, conhecido como cinábrio (HgS). Este último forma-se quando existe disponibilidade de enxofre, como é o caso de depósitos vulcânicos ou de reservas minerais, por exemplo nas minas de Almadem, em Espanha. Se um átomo de mercúrio estabelecer uma ligação covalente com pelo menos um átomo de carbono, dá origem a compostos orgânicos de mercúrio, onde a ligação entre os átomos é bastante estável. O metilmercúrio e o dimetilmercúrio são dois exemplos de compostos orgânicos que se podem formar por ligação covalente do mercúrio a um ou dois grupos de metilo, respetivamente.

A libertação de mercúrio através da degradação da superfície terrestre, evaporação oceânica e erupções vulcânicas, constituem as principais fontes naturais do metal (*Kumar, 2006; Pirrone et al., 2010; Rao et al., 2009*). As principais fontes antropogénicas incluem a queima de combustíveis fósseis, a combustão do carvão, as incinerações, os processos industriais de produção de cloro e soda cáustica, o processamento de metais, a extração mineira, a utilização de agrotóxicos e fertilizantes, entre muitos outros (*Clarkson and Magos, 2006; Pirrone et al., 2010; Rao et al., 2009*).

De uma forma sucinta, é de referir que o mercúrio metálico libertado para a atmosfera, pode afetar os meios aquáticos, por deposição atmosférica, onde é oxidado a ião mercúrico, chegando também por deposição à litosfera. Neste compartimento, pode ocorrer a sorção do mercúrio por parte das plantas (*Rothenberg et al., 2008*). O mercúrio não absorvido pela litosfera, pode ser lixiviado para a hidrosfera onde é acumulado pelos peixes, entrando na cadeia alimentar. As diferentes formas de mercúrio libertadas para os diferentes compartimentos ambientais, e independentemente do seu estado de oxidação e da sua fonte, entram num ciclo biogeoquímico passando entre os diferentes compartimentos da biosfera (litosfera, atmosfera e hidrosfera), sofrendo transformações químicas e físicas e alterando o seu estado de oxidação.

- ***Toxicidade e efeitos do mercúrio***

Os metais podem ser classificados em relação à sua interação com os organismos vivos como essenciais ou não-essenciais. Os primeiros são necessários ao organismo humano em concentrações específicas, pois participam em processos metabólicos importantes à manutenção da vida, e causam danos quando a sua concentração é inferior ao valor mínimo necessário, *i.e.* carência, ou se existirem em elevadas concentrações, originando intoxicações. Os metais não-essenciais não apresentam função metabólica no organismo, sendo sempre prejudiciais independentemente da concentração. O mercúrio é considerado um metal não-essencial.

Um dos primeiros registos sobre os efeitos nocivos do mercúrio é datado de 1950, quando se verificou que as emissões de mercúrio para o ambiente poderiam ter efeitos graves na saúde humana. Apesar disso, a utilização do mercúrio não cessou e nos anos 70, quando o mercúrio era ainda muito utilizado em diversos setores, como por exemplo na produção de materiais elétricos e eletrónicos e em processos extrativos (*Cunha et al., 2007*), foram tomadas algumas medidas de prevenção da contaminação do ambiente com mercúrio (*Clarkson and Magos, 2006*).

Do ponto de vista toxicológico, o mercúrio (Hg), tal como o arsénio (As), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o crómio (Cr), estão no topo da lista das substâncias perigosas prioritárias de acordo com a agência norte americana *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 2009)*. Estes elementos são conhecidos pela sua toxicidade (*Demirbas, 2008*).

Sendo um elemento tóxico, em qualquer das suas formas de ocorrência no ambiente, o mercúrio constitui um risco a quem a ele está exposto, sendo por isso considerado como um poluente prioritário tanto pela *Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Yayayuruk, et al., 2011)* como pela União Europeia (*Anexo II da Diretiva 2008/105/CE*). O grau de toxicidade do mercúrio depende da espécie química e da sua concentração. Os compostos orgânicos de mercúrio, nomeadamente o metil- e o dimetil- mercúrio são considerados os compostos mais tóxicos de mercúrio.

No estado de oxidação zero, o mercúrio é quimicamente estável e pode permanecer na atmosfera por um longo período de tempo (*Tipping, 2005*) e, ao ser inalado, entra na circulação sanguínea e aloja-se no cérebro e nos pulmões onde pode ser metilado (*Clarkson and Magos, 2006; Yayayuruk, et al., 2011*). O organismo humano encontra-se relativamente adaptado para reduzir os potenciais efeitos tóxicos do vapor de mercúrio, pelo que os seus efeitos são raros. Os níveis de contaminação presentes na atmosfera e na água de consumo são tão baixos que a exposição do Homem a esta forma de mercúrio é negligenciável (*Clarkson and Magos, 2006*). As duas principais vias de exposição humana ao mercúrio metálico são a ocupacional (essencialmente a exposição crónica) e através de amálgamas dentárias.

Os compostos orgânicos de mercúrio são os que causam maior preocupação, uma vez que, como o metilmercúrio complexa com facilidade com a cisteína, tem a capacidade de atravessar a parede lipídica das células, bem como as barreiras hemato-encefálica e placentária, pelo que o metilmercúrio adquire uma elevada mobilidade no organismo (*Clarkson and Magos, 2006; Anirudhan e Ramachandra, 2008*). O seu alvo principal é o sistema nervoso central (Figura 2) e, no caso de o indivíduo exposto à contaminação ser uma mulher em período de gestação, o metilmercúrio atinge igualmente o feto, causando-lhe atraso mental e de desenvolvimento (*Clarkson and Magos, 2006; Rao et al., 2009*).

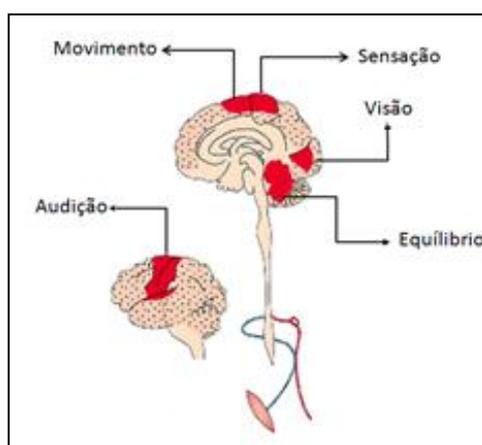


Figura 2: Representação dos locais do cérebro afetados por intoxicação com metilmercúrio.

O mercúrio é bioacumulado nos organismos. A bioacumulação é o processo pelo qual os organismos vivos, incluindo o Homem, conseguem assimilar mais rapidamente um determinado contaminante no seu organismo, do que eliminá-lo (*ATSDR, 2009; Cunha et*

al., 2007; Kumar, 2006), o que resulta num aumento da sua concentração no organismo ao longo do tempo. Para além de bioacumular nos organismos, o mercúrio também bioamplifica, ou seja, a sua concentração aumenta à medida que se avança no nível trófico da cadeia alimentar. Assim, a elevada toxicidade do mercúrio está intrinsecamente associada a estes dois processos, a bioacumulação e a bioamplificação, e, por isso, mesmo quando o mercúrio se encontra em concentrações muito baixas no ambiente, pode ter potenciais riscos na saúde Humana (Chojnacka, 2010; Rao *et al.*, 2009).

A consciencialização da população para a toxicidade do mercúrio para a saúde humana deveu-se principalmente a dois episódios de exposição accidental ao metal e com graves consequências. O primeiro ocorreu em 1956, em Minamata, Japão, onde vários indivíduos de comunidades piscatórias próximas da cidade de Minamata, cuja dieta era feita à base de peixes e moluscos, foram envenenados com metilmercúrio proveniente do efluente de uma fábrica japonesa produtora de fertilizantes, que era descarregado sem qualquer tratamento para as águas da baía. O segundo acidente ocorreu em 1971 no Iraque, onde também foram diagnosticados casos de intoxicação e morte, neste caso atribuídos à contaminação de produtos agrícolas, nomeadamente trigo, devido ao uso de fungicidas contendo o metal (Cunha *et al.*, 2007; Kumar, 2006).

Os indivíduos sujeitos a exposição ao mercúrio durante curtos períodos de tempo, podem ficar com distúrbios e redução visual e auditiva, baixa coordenação motora, disartria e paralisia. Estes são os sintomas da síndrome Hunter-Russel (1940) (Bisinoti e Jardim, 2004). Numa exposição aguda, isto é, exposição a uma concentração relativamente elevada durante um período de tempo reduzido, o primeiro sinal é a dispneia, ou seja, a falta de ar sentida pelo indivíduo intoxicado e que origina danos nos pulmões. Não obstante, este pode sentir também tosse, dor no peito, calafrios, náuseas e vômitos (Clarkson and Magos, 2006). No caso de uma exposição crónica, ou seja, durante longos períodos de tempo, o indivíduo começa por ter tremores e distúrbios psicológicos. Outras características podem ser a salivação excessiva, danos renais, síndrome nefrótica, sequelas no sistema nervoso, insónias, perda de memória, erupções cutâneas e fadiga (Clarkson and Magos, 2006). Independentemente do modo de exposição e do composto de mercúrio a que se esteve exposto, em situações extremas, a doença pode culminar na morte do paciente.

1.2. Importância da água

A água é um elemento essencial a todos os organismos vivos e encontra-se naturalmente no planeta Terra sob três estados: sólido nos polos, líquido nos oceanos, mares, rios e lagos, e gasoso na atmosfera. A água pode ser doce ou salgada, sendo esta última encontrada nos oceanos e mares.

Na Terra existem $1,36 \times 10^{18} \text{m}^3$ de água disponível, sendo que apenas 0,8% desta é aproveitada para o consumo humano. Destes, só 3% se apresentam na forma de água superficial, sendo esta de extração mais fácil e acessível. Estes valores demonstram a grande importância da água e a necessidade que existe em preservá-la, devendo-se evitar a sua contaminação (*Gupta et al., 2009*).

Com a crescente industrialização, a poluição tem sido uma preocupação para a sociedade atual. Dos diferentes tipos de poluição, a contaminação dos recursos hídricos devido a descargas industriais e/ou águas residuais, sempre suscitou grande interesse (*Kumar, 2006*). Se os recursos hídricos, nomeadamente os de água doce continuarem a ser contaminados sem que haja qualquer tipo de controlo a este nível, a população mundial arrisca-se a ver a sua descendência sem acesso a água potável. Deste modo, tornou-se necessário haver um controlo rígido dos poluentes que são descarregados nos cursos de água.

Os principais contaminantes das águas, incluindo as de consumo humano são microrganismos, desinfetantes e subprodutos de desinfecção, compostos inorgânicos e orgânicos e radionuclídeos. Entre os compostos inorgânicos, existe uma grande preocupação com a presença de metais nas águas, principalmente metais não essenciais como mercúrio, cádmio, chumbo e cromo.

A concentração de mercúrio em águas naturais não sujeitas a fatores antropogénicos é baixa, não suscitando perigo para a saúde humana. Sistemas aquáticos próximos de grandes centros populacionais e/ou industriais apresentam valores de mercúrio superiores, podendo causar risco humano e ecológico.

A qualidade da água para consumo humano é um indicador essencial para a avaliação do nível de desenvolvimento de um país e do bem-estar da sua população. Com o

aumento dos contaminantes, causados pela poluição devido a despejos industriais e domésticos, resíduos de animais, atividades agrícolas, acidentes com o transporte de substâncias perigosas, entre outras, o tratamento da água assume dimensões complexas.

1.2.1. Tratamento de águas contendo metais

Tem-se observado nas últimas décadas um aumento no desenvolvimento de métodos e materiais que permitam diminuir o nível de contaminação de águas e efluentes, causado pela presença de metais.

São diversos os métodos de tratamento existentes. Destacam-se a adsorção e a filtração por membrana, como os métodos de remoção mais estudados nos últimos 10 anos. Outros métodos usados para a remoção de contaminantes de águas, são a troca iônica (*Fu e Wang, 2011*), a precipitação química, a coagulação/floculação, a oxidação e/ou redução, a complexação, a deposição eletroquímica, a extração líquido-líquido ou de fase sólida e a osmose (*Crini, 2006; Egila et al., 2011; Fu e Wang, 2011; Jimenez et al., 2004; Kumar, 2006*). Alguns destes métodos mostraram ser incapazes de remover os metais e/ou levam à formação de produtos secundários, também eles tóxicos.

A adsorção consiste numa separação, que envolve a ligação de moléculas (adsorvato, neste caso o contaminante) na superfície externa e/ou interna (poros) de um adsorvente. A adsorção pode ser devida a forças de atração e fixação, de natureza física e/ou química. A fisissorção é um processo reversível, que envolve ligações intermoleculares relativamente fracas, como as forças de Van der Waals. A substância adsorvida permanece à superfície do composto adsorvente, podendo formar camadas moleculares, em que a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta, não ocorrendo qualquer tipo de alteração química das moléculas adsorvidas. A adsorção química ou quimissorção, envolve a presença de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, levando à formação uma monocamada de moléculas adsorvidas. O processo é frequentemente irreversível e as forças de interação adsorvato-adsorvente são superiores, quando comparadas com as forças observadas na adsorção física.

Um outro processo estudado na literatura é a biossorção. Como qualquer tipo de material sólido tem a capacidade de adsorver poluentes, diferentes tipos de biomassa viva e morta, têm sido investigados como adsorventes baratos capazes de substituir os adsorventes mais convencionais, dando origem a um novo processo de tratamento de águas, a biossorção, que pode ser definida como a remoção de substâncias da solução por material biológico. As vantagens desta tecnologia em relação às convencionais incluem não só o seu baixo custo, mas também a sua elevada eficiência, a minimização de lamas químicas ou biológicas, a capacidade de regeneração dos biossorventes e a possibilidade de recuperação de metal após a biossorção (*Park et al., 2010*). A biossorção é um processo físico-químico e pode incluir vários processos como a sorção, troca iónica, complexação e precipitação (*Gadd, 2008*).

1.2.2. Principais fatores que influenciam a sorção

A sorção/biossorção de um determinado contaminante depende de vários fatores, tais como pH, concentração inicial do adsorvato, tempo de contacto entre adsorvente e adsorvato e competição entre iões pelo local de sorção (*Chubar et al., 2004A; Feng et al., 2004; Ghodbane e Hamdaoui, 2008; Kumar, 2006; Lopez-Mesas et al., 2011; Rao et al., 2009; Salam et al., 2011; Jardim et al., 2003*).

Diversos estudos indicam que o pH é um fator importante que afeta os processos de sorção (*Ghodbane e Hamdaoui, 2008; Rao et al., 2009; Yayayuruk, et al., 2011; Zhang et al., 2005*). O pH de uma solução determina a formação ou não de determinados compostos, tais como precipitados, que influenciam a captura do contaminante por parte do adsorvente. O pH da solução também determina a carga de superfície do adsorvente/biossorvente, o grau de ionização e a especiação do adsorvato (*Salam et al., 2011*). Um estudo revela que um pH ácido favorece a remoção de mercúrio por parte do húmus e que um pH básico privilegia a adsorção por parte da fração mineral, desfavorecendo a formação de metilmercúrio (*Bisinoti e Jardim, 2004*).

A concentração inicial do contaminante a remover é outro parâmetro importante nos processos de sorção, uma vez que dependendo da quantidade de metal e da capacidade

do adsorvente, a remoção poderá ser completa ou incompleta. Normalmente, para concentrações iniciais de contaminante relativamente baixas, a remoção tende a maximizar-se. Contudo, para concentrações iniciais do metal elevadas, a percentagem de remoção tende a diminuir, uma vez que o número de locais disponíveis no adsorvente para o adsorvato é limitado e, uma vez saturado, não haverá possibilidade de sorção, mesmo quando a quantidade de contaminante é aumentada (*Salam et al., 2011; Zhang et al., 2005*). A maioria dos estudos existentes na literatura utiliza concentrações iniciais de metal muito elevadas, na ordem dos mg/L, excedendo os valores encontrados no ambiente, quer em águas residuais, quer em efluentes. Nestes trabalhos, o estudo da concentração inicial do contaminante tende a maximizar a capacidade de remoção do adsorvente/biossorvente, mas a percentagem de remoção tende a diminuir, pelo que a descontaminação não é, muitas vezes, efetiva perante o que é ambientalmente aceitável.

A quantidade (*Chubar et al., 2004A*) e a área superficial do adsorvente/biossorvente também deve ser tida em consideração, dado que uma maior área de adsorvente/biossorvente significa um maior número de locais disponíveis para a remoção do metal e quanto maior a área de contacto com a solução, maior poderá ser a capacidade de remoção do adsorvente/biossorvente (*Rao et al., 2009*).

A maior parte dos estudos sobre a remoção de um determinado contaminante por adsorção ou biossorção, incluiu o estudo da cinética do processo de remoção, *i.e.* o efeito do tempo de contacto entre o adsorvente ou biossorvente e a espécie a remover. Os estudos cinéticos permitem obter informações relevantes sobre a velocidade de remoção do contaminante e do tempo necessário para a remoção ser completa (*Qiu et al., 2009*). Dependendo do tipo de material e das condições experimentais iniciais, o tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio pode variar de forma relevante. O tempo em que o adsorvente ou biossorvente e a espécie a remover estão em contacto é um fator muito importante, na medida em que influencia a capacidade máxima de adsorção (*Rao et al., 2009; Tüzün et al., 2005*). Se o tempo de contacto não for suficiente, o contaminante pode não ser removido, o que implica uma eficiência reduzida. Por outro lado, um tempo superior ao necessário ao processo envolve perdas de tempo.

Um efluente industrial tem uma composição química complexa, não contendo apenas um único contaminante, mas podendo conter vários contaminantes em simultâneo,

quer sejam eles orgânicos ou inorgânicos (Jimenez *et al.*, 2004). Na literatura, é frequente encontrar estudos que lidam apenas com um único poluente. Esta abordagem faz sentido para um estudo inicial, quando se pretende avaliar a capacidade de um determinado material para remover um determinado contaminante. No entanto, avaliar a potencialidade de um material para ser utilizado no tratamento de um efluente, com base no seu desempenho na presença de apenas um contaminante é inadequado e, por vezes, pode não ser reprodutível à escala real, uma vez que a presença de outros contaminantes pode minimizar, ou até mesmo suprimir a sua remoção (Jimenez *et al.*, 2004). Deste modo, sempre que se pretenda avaliar a capacidade de um determinado material para ser usado no tratamento de efluentes, deve ser feito um estudo da influência de outros elementos ou compostos na capacidade de sorção do material em estudo.

Dos estudos que abordam a presença de multicomponentes em solução destacam-se alguns, nomeadamente o estudo de Egila *et al.* (2011) em que os autores avaliaram a remoção em simultâneo de chumbo e manganês por diferentes resíduos agrícolas (espinafres e papaia) e no qual se verificou que os biossorventes apresentam maior afinidade para o manganês, relativamente ao chumbo (Egila *et al.*, 2011) e o estudo de Hsu *et al.* (2008), em que os autores avaliaram a competição de múltiplos iões na adsorção de arsénio em areias revestidas com óxidos de ferro, constatando que a adsorção decrescia com a presença dos iões na seguinte ordem PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- (Hsu *et al.*, 2008).

Relativamente ao mercúrio, Tüzün *et al.* (2005) estudaram a competição entre o mercúrio, o cádmio e o chumbo para a biomassa *Chlamydomonas reinhardtii* e constataram que o chumbo é o metal que possui maior afinidade para com o adsorvente, seguindo-se o mercúrio e, por último, o cádmio. A capacidade máxima de biossorção para os metais mercúrio, cádmio e chumbo foram, respetivamente, $72,2 \pm 0,67$ mg/g, $42,6 \pm 0,56$ mg/g e $96,3 \pm 0,86$ mg/g (Tüzün *et al.*, 2005). Um estudo realizado por Lopes *et al.* (2007) sobre a remoção de mercúrio utilizando o permutador iónico ETS-4 permitiu concluir que a presença de iões predominantes em águas doces, como o cálcio, o sódio e o magnésio, não interferem na capacidade de remoção do mercúrio pelo ETS-4. Porém, a velocidade da remoção do mercúrio parece diminuir ligeiramente (Lopes *et al.*, 2007). Neste mesmo

estudo, os autores verificaram que na presença de elevadas concentrações de iões cloreto, diminuía a capacidade de remoção do ETS-4 para o mercúrio (*Lopes et al., 2007*).

1.3. Principais materiais sorventes

Um bom adsorvente ou bioadsorvente é, em geral, um material que possui um elevado número de locais ativos disponíveis para a interação com a espécie que se pretende remover. Esses locais são pontos de sorção constituídos por um ou mais grupos funcionais, distribuídos pela superfície do material. Alguns destes materiais podem mesmo ter a sua superfície modificada com o intuito de aumentar a afinidade pelo contaminante, o que aumenta também o custo do processo e, muitas vezes, as características tóxicas do mesmo.

O carvão ativado é um dos sorventes mais conhecidos e utilizados no tratamento de águas. No entanto, dependendo da sua qualidade, este tipo de material pode ser muito dispendioso, o que impulsionou nos últimos anos, a procura de outros materiais adsorventes, mais económicos mas igualmente eficientes (*Babel e Kurniawan, 2003*). O carvão ativado é um produto comercial com uma elevada porosidade, com capacidade de adsorver seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando uma boa capacidade de adsorção em soluções e em gases (*Babel e Kurniawan, 2003; Rao et al., 2009*). Este tipo de material é obtido através da carbonização de compostos orgânicos de modo controlado, com baixo teor de oxigénio, a uma temperatura que varia entre os 800°C e os 1000°C, não ocorrendo a sua queima total e obtendo-se assim as características necessárias para a sua utilização (*Budinova et al., 2006; Gupta et al., 2009; Salam et al., 2011*).

A grande desvantagem deste tipo de adsorvente é o seu preço, cerca de 50€/Kg (*Tavares, 2010*). Paralelamente, e em comparação com os bioadsorventes, a sua disponibilidade é reduzida. Em consequência de todos estes fatores, a procura de novos materiais que possam ser uma alternativa ao carvão ativado tem aumentado e de acordo com a base de dados *ISI Web of Science* o número de publicações que utilizam bioadsorventes para remoção de poluentes triplicou nos últimos dez anos.

Os biossorventes são resíduos industriais e/ou agrícolas de matriz biológica, constituídos por biomassa viva ou morta. Entre estes podem destacar-se plantas, algas, bactérias, fungos, resíduos de indústrias alimentares, como cascas de arroz e restos de alimentos, entre outros (Anirudhan e Ramachandra, 2008; Lopes et al., 2007; Lopes et al., 2009). As principais vantagens dos biossorventes são a sua abundância relativa, elevado número de grupos funcionais, origem natural e no facto de apresentarem baixo valor comercial, dado que muitas vezes são desperdícios (Rao et al., 2009). Porém, a sua capacidade de sorção, em comparação com o carvão ativado, é, muitas vezes, reduzida.

1.4. Cortiça

A cortiça, conhecida na botânica como *falema*, é obtida através da casca do sobreiro, *Quercus suber* L. (Fernandes et al., 2010) e é considerada uma matéria-prima nobre. O sobreiro é uma árvore caracterizada pela sua longevidade (150 a 200 anos) e capacidade de renovação (APCOR; Moraes et al., 2007), que requer grande quantidade de luz solar, alta humidade e baixa pluviosidade, pelo que esta árvore é encontrada em regiões mediterrâneas, como Espanha, Itália, França, Marrocos, Argélia e, sobretudo, Portugal, onde existem mais de 720 mil hectares de montado (Figura 3) (Silva et al., 2005). Estima-se que 80% da produção de cortiça seja Europeia (Moraes et al., 2007), e que mais de 50% da produção mundial seja originária de Portugal (Pereira et al., 1987; Silva et al., 2005).



Figura 3: Distribuição de sobreiros a nível mundial (Wikipédia)

O processo de obtenção de cortiça a partir dos sobreiros, que só acontece após a árvore ter 25 cm de diâmetro, denomina-se de descortiçamento e durante a vida do sobreiro é possível fazer-se cerca de dezasseis descortiçamentos intercalados por períodos de nove anos.

A cortiça que é destinada à produção de rolhas (Figura 4) é visualmente inspecionada e selecionada para garantir melhor aparência e melhores propriedades. De acordo com a qualidade pretendida, as rolhas são posteriormente examinadas, passando por uma seleção mais fina, isto é, rolhas para vinhos de alta qualidade passam por uma outra seleção, a qual se baseia essencialmente na análise da superfície externa (Silva et al., 2005).

Devido às suas qualidades peculiares, como leveza, elasticidade e compressibilidade, impermeabilidade a líquidos e gases, combustão térmica e resistência elevada ao atrito, bem como alta capacidade de amortecimento, a cortiça tem diversos tipos de aplicações, desde o revestimento, isolamento térmico e acústico, componentes para calçado, passando pela indústria automobilística, conservação de vinhos e, mais recentemente, na produção de mobiliário (Corque; Fernandes et al., 2010; Moraes et al., 2007, Pereira et al., 1987).

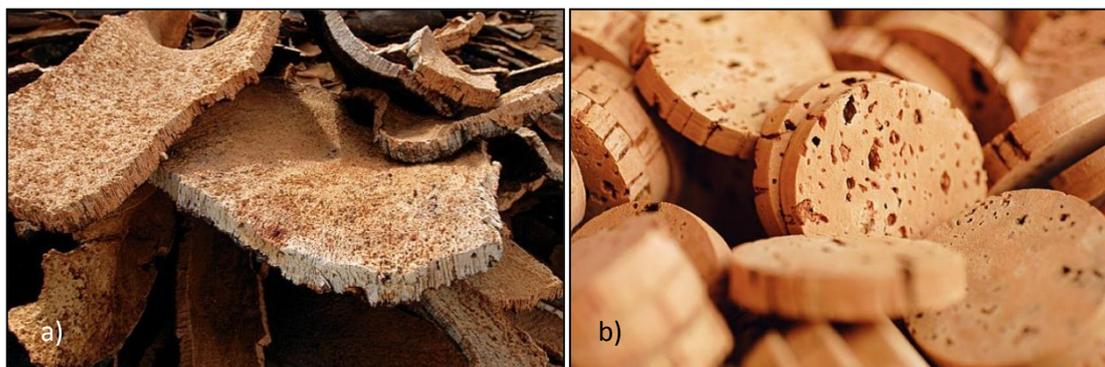


Figura 4: Imagem de cortiça a) em bruto e b) trabalhada (*Rota da cortiça*)

A caracterização da cortiça por FTIR (Figura 5), mostra a existência de uma banda larga a 3450cm^{-1} , que corresponde a ligações O-H, picos a 2924 e 2850cm^{-1} , juntamente com picos a 1464 e 1373cm^{-1} , característicos de ligações C-H de compostos alifáticos, um pico a 1741cm^{-1} típico de vibrações de C=O de grupos éster alifático, picos a 1610 e 1512cm^{-1} correspondentes a vibrações de ligações C=C presente no anel aromático

da lenhina, picos a 1257 e 116 cm^{-1} caraterísticos de ligações $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ (grupo éster) e picos a 1090 e 1032cm^{-1} referentes a ligações $\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{O}$ correspondentes aos polissacarídeos presentes (Cordeiro *et al.*, 1999; Rocha *et al.*, 2001).

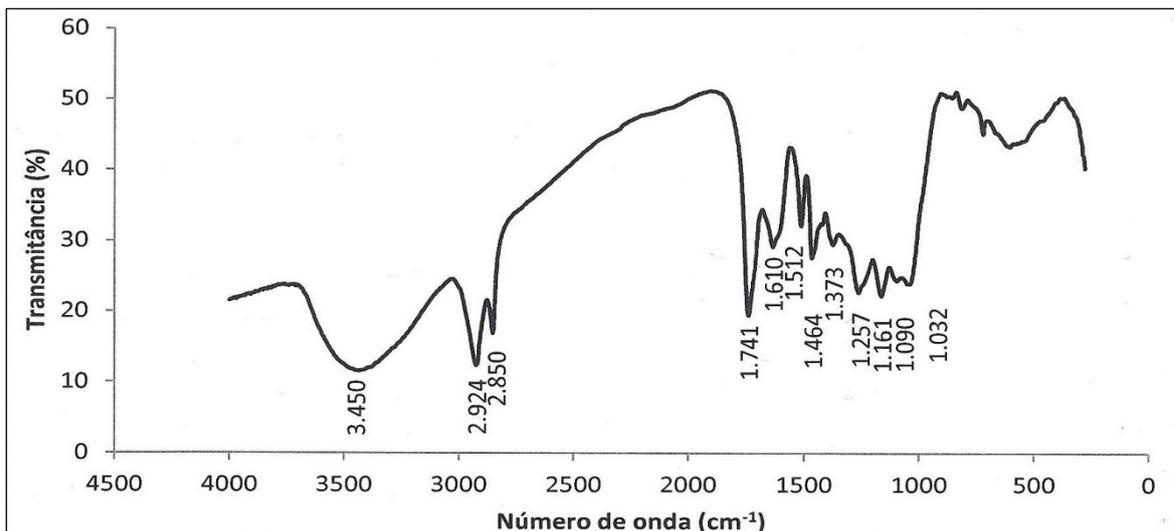


Figura 5: Espetro de FTIR de rolhas de cortiça em pó (Cordeiro *et al.*, 1999).

Nos estudos de Pereira *et al.* (1987), Fernandes *et al.* (2010) e de Silva *et al.* (2005) o tecido celular da cortiça é descrito como homogéneo, de paredes finas regularmente dispostas sem espaços intercelulares sendo que as mesmas não contêm comunicação entre células adjacentes, pelo que a cortiça é composta por uma complexa mistura de ácidos gordos e álcoois orgânicos, tais como suberina ($\approx 45\%$, m/m), lenhina ($\approx 27\%$, m/m), polissacarídeos (celulose e hemicelulose $\approx 12\%$, m/m), taninos ($\approx 6\%$, m/m) e alcanos (Chubar *et al.*, 2004B; Villaescusa *et al.*, 2002). O conteúdo mineral da cortiça é baixo, apenas cerca de 5% (m/m), sendo o cálcio o elemento mais abundante, seguido do fósforo, ferro, magnésio e alumínio. O alto teor em ácidos gordos faz da cortiça um bioissorvente promissor para metais, como é o caso do mercúrio (Chubar *et al.*, 2004; Fernandes *et al.*, 2010).

Através da observação por microscopia eletrónica de varredura (SEM), as células que compõem a cortiça são vistas como prismas retangulares, pentagonais e hexagonais, e em cada vértice encontram-se três paredes celulares, o que confere a este material uma estrutura quimicamente estável (Pereira *et al.*, 1987; Silva *et al.*, 2005).

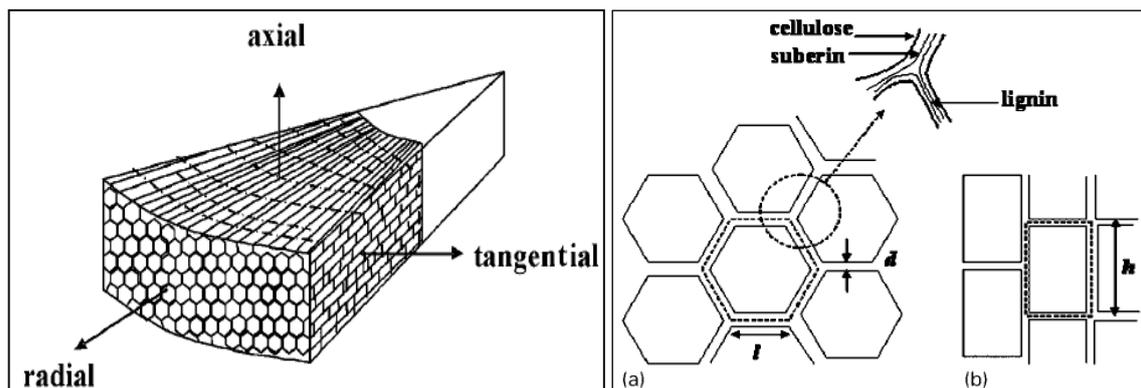


Figura 6: Representação esquemática da estrutura celular da cortiça de acordo com os diferentes cortes efetuados: a) corte radial: l -comprimento da base do prisma; d -espessura da parede celular; b) corte tangencial/radial: h -altura do prisma (Silva et al., 2005)

Observando os diferentes cortes (Figura 6), verificam-se células de diferentes formatos e de diferentes características, tal como se pode constatar também pela análise da Figura 7. Num corte tangencial, as células têm estrutura alveolar, análogas a favos de mel, no qual cada vértice tem associado três paredes celulares diferentes. Neste caso, as células mais frequentemente encontradas, cerca de 95%, são células pentagonais, hexagonais e heptagonais, havendo, no entanto, algumas triangulares, apesar de muito raras (Fernandes et al., 2010, Pereira et al., 1987, Silva et al., 2005). Já em corte transversal e radial, as células aparentam semelhança a tijolos de paredes (Pereira et al., 1987).

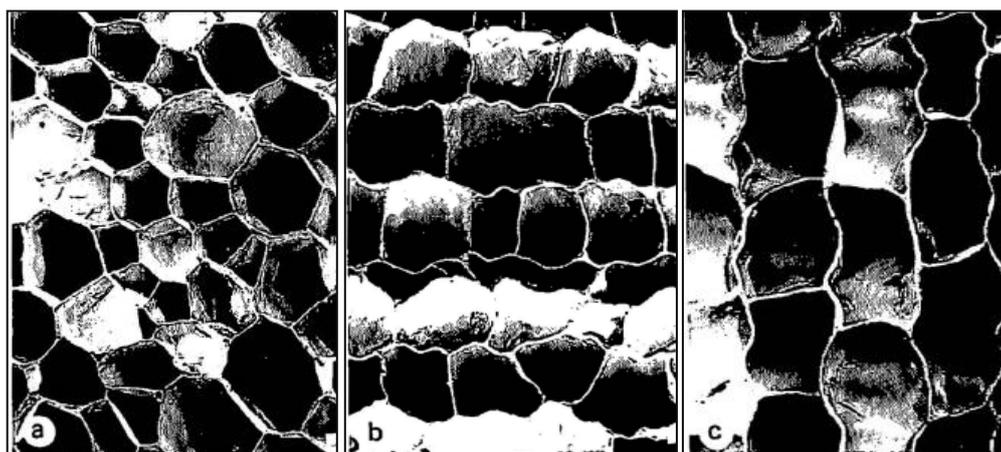


Figura 7: Imagem SEM de células da cortiça em diferentes cortes: a) tangencial, b) transversal e c) radial (Silva et al., 2005)

Nos últimos tempos, tem sido avaliada a capacidade dos desperdícios de cortiça para a remoção de metais de soluções aquosas. Alguns exemplos incluem o estudo da

biossorção de urânio, cobre, zinco, níquel, chumbo, cádmio e mercúrio pela cortiça (Chubar *et al.*, 2004A; Chubar *et al.*, 2004B, Lopez-Mesas *et al.*, 2011; Oliveira, 2011; Psareva *et al.*, 2005). Todos os estudos mostraram que a cortiça apresenta capacidade para remover metais de soluções contaminadas. O estudo da biossorção de urânio mostrou ainda que, após o pré-tratamento da cortiça com ácido clorídrico, esta atinge o dobro da capacidade de biossorção para o metal devido ao aumento de cargas presentes à superfície do biossorvente, disponíveis para a ligação com o contaminante (Psareva *et al.*, 2005). Chubar *et al.* (2004B) demonstraram que os grupos carboxílicos são importantes para ligação com o cobre, níquel e zinco. Os mesmos autores, num outro estudo, mostram que a biossorção é maior para os iões de zinco (0,76meq/g), seguindo-se os de cobre (0,63meq/g) e mais reduzida para o níquel (0,34meq/g) (Chubar *et al.*, 2004A). O estudo da biossorção do cádmio e do chumbo indicou que o chumbo apresenta maior afinidade pela cortiça (Lopez-Mesas *et al.*, 2011). Este estudo também revelou que as propriedades químicas e físicas da cortiça não são alteradas pelo processo de biossorção (Lopez-Mesas *et al.*, 2011). Oliveira (2011) estudou o efeito da variação da massa e da concentração inicial de metal na capacidade da cortiça para remover mercúrio de soluções aquosas e constatou que a capacidade de remoção de mercúrio pela cortiça é independente da quantidade de cortiça e aumenta com o aumento da concentração inicial de mercúrio. A capacidade de biossorção da cortiça variou entre 1,7 e 18,9mg/g, dependendo das condições iniciais usadas (Oliveira, 2011).

O uso da cortiça como biossorvente deve-se ao facto de a cortiça ser um material natural, reciclável e biodegradável, o que cada vez mais é exigido por uma sociedade em desenvolvimento e amiga do ambiente, onde a poluição é cada vez mais indesejável.

1.5. Legislação para metais em águas

A escassez de água potável é um dos maiores problemas que a Humanidade irá enfrentar num futuro próximo, sendo já uma realidade em alguns países. De modo a diminuir o risco humano e ecológico e a preservar os recursos hídricos, foram estipulados valores limites para a descarga de poluentes para o ambiente.

Atualmente, o mercúrio é considerado uma substância perigosa prioritária pela União Europeia (*Diretiva 2008/105/CE*) e de acordo com a Diretiva Quadro da Água (*2000/60/CE*), será necessária a cessação ou eliminação progressiva das descargas de mercúrio, a sua emissão e perda.

Em Portugal, a autoridade competente para a qualidade da água, determina, ao abrigo do Decreto-Lei n.º236/98, de 1 de Agosto, ANEXO XVIII, que a concentração de metais não exceda em águas residuais, 0,05mg/L de Hg, 1,0mg/L de Pb, 0,2mg/L de Cd e 1,0mg/L de Cu. No entanto, a Diretiva 2008/105/CE, que veio revogar as diretivas relativas às descargas de mercúrio do setor da electrólise dos cloretos alcalinos (82/176/CEE) e de setores que não o da electrólise dos cloretos alcalinos (84/156/CEE), estabelece que a partir de Dezembro de 2012, a concentração máxima admissível para o mercúrio em águas de superfície seja de 0,07µg/L.

Relativamente a águas para consumo humano, de acordo com o mesmo Decreto-Lei (306/07), ANEXO VI, Tabela D, as concentrações máximas dos metais referidos anteriormente diferem bastante, pelo que a concentração de mercúrio total é de 0,001mg/L, de chumbo total é de 0,05mg/L, de cádmio é de 0,005mg/L e de cobre é de 0,1mg/L.

1.6. Objetivos do trabalho

A escassez de água potável em diferentes zonas do planeta tem contribuído para o aumento do interesse da comunidade científica no tratamento de águas contaminadas com metais e em encontrar materiais eficientes para a sua descontaminação.

Após um estudo anterior ter constatado a eficiência da cortiça para remover mercúrio de diferentes tipos de água, em condições que simulavam um efluente com um único contaminante (mercúrio) (*Oliveira, 2011*), o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da presença de outros metais (cádmio, chumbo e cobre) na remoção de mercúrio pela cortiça, em dois tipos de água: água ultrapura e água de abastecimento público.

Para atingir o objetivo do trabalho, considerou-se relevante estabelecer os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Determinar a massa de cortiça mais apropriada para utilizar no processo de remoção.
- ✓ Avaliar a eficiência da cortiça em remover mercúrio de água ultrapura e de água de abastecimento público, enriquecidas com mercúrio.
- ✓ Avaliar a influência da presença de outros metais (cádmio, chumbo e cobre) no processo de remoção de mercúrio pela cortiça em água ultrapura.
- ✓ Avaliar a influência da presença simultânea de cádmio, chumbo e cobre no processo de remoção de mercúrio pela cortiça, em água ultrapura e em água de abastecimento público.

2. Material e métodos

2.1. Lavagem do material

De modo a garantir um processo sem contaminações, é de elevada importância a lavagem do material utilizado. Deste modo, antes da realização do trabalho experimental, todo o material de laboratório utilizado nos ensaios foi devidamente lavado.

Inicialmente, o material foi lavado em água corrente e, de seguida, passado por água destilada. Após este primeiro passo, o material foi colocado em solução de ácido nítrico concentrado por um período superior a 24 horas. Após esta etapa, o material foi novamente lavado com água destilada e depois com água ultrapura (Milli-Q), imerso numa solução de ácido nítrico diluído a 25%, novamente lavado em água corrente e em água Milli-Q e seco à temperatura ambiente, seguindo-se o seu armazenamento protegido do ar. Os balões de reação e os balões dos padrões, entre utilizações, foram lavados em água corrente e em seguida imersos numa solução de ácido nítrico diluído a 2%, até nova utilização.

2.2. Ensaios de remoção de mercúrio de solução

Todos os ensaios foram realizados em duplicado e com controlos de modo a avaliar erros que pudessem ocorrer aleatoriamente. A diferença entre as soluções de controlo e as soluções amostra é o facto de as primeiras não conterem cortiça.

As soluções (amostra e controlo) foram preparadas em balões volumétricos de 2,0L e mantidas em agitação magnética constante durante todo o tempo em que decorreu cada ensaio. A concentração inicial de todos os metais estudados (mercúrio e potenciais competidores) correspondeu sempre ao atual valor máximo admissível em águas residuais (*Decreto-Lei n.º236/98, de 1 de Agosto, Anexo XVIII*). Deste modo, as concentrações utilizadas foram 50µg/L de mercúrio, 200µg/L de cádmio, 1000µg/L de chumbo e 1000µg/L de cobre. Nestes ensaios não foi efetuado nenhum acerto de pH, uma vez que se pretendia simular um efluente ácido. Os valores de pH das soluções variam entre cerca de 2 e 4.

A cortiça utilizada nos ensaios provêm de rolhas de garrafa de vinho usadas, e a quantidade utilizada foi sempre pesada em balança analítica. As rolhas foram inicialmente cortadas em pequenos pedaços com uma faca e posteriormente moídas num moinho de café até obter partículas de tamanho inferior a 0,2mm.

Antes de adicionar a cortiça às soluções amostra, retirou-se uma alíquota de cerca de 10mL de solução, a qual corresponde ao tempo zero do ensaio (t_0), para determinação da concentração inicial de metal. O mesmo procedimento foi utilizado para as soluções de controlo. De modo a obter uma curva correspondente à concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo, retiraram-se alíquotas de 10mL das soluções amostra e controlo, a diferentes tempos até atingir o equilíbrio (t_{eq}). Após todas as recolhas efectuou-se a filtração da alíquota retirada através de filtros de porosidade 0,45 μ m e o seu armazenamento foi feito em frascos rolhados de vidro contendo 0,025mL de solução de ácido nítrico concentrado.

No final dos ensaios, a cortiça utilizada foi colocada, conjuntamente com a solução amostra, num recipiente próprio para soluções contendo compostos de mercúrio. Este recipiente é posteriormente enviado para uma empresa exterior à Universidade de Aveiro para tratamento de resíduos.

2.2.1. Quantificação de mercúrio nas soluções

O método utilizado neste trabalho para quantificar o mercúrio em solução foi a espectrofotometria de fluorescência atómica com vapor frio. O espectrofotómetro utilizado é composto por um gerador de vapor *PSA* (modelo 10.003) associado a um detetor *Merlin* (10.023) (Figura 8).

Este sistema utiliza três fluxos líquidos distintos (amostra, branco e redutor), duas bombas peristálticas, uma válvula de mistura, uma célula de separação gás-líquido, uma membrana de secagem, um detetor de fluorescência e um processador de sinal (Figura 9).



Figura 8: Espectrofotômetro de fluorescência atômica de vapor frio

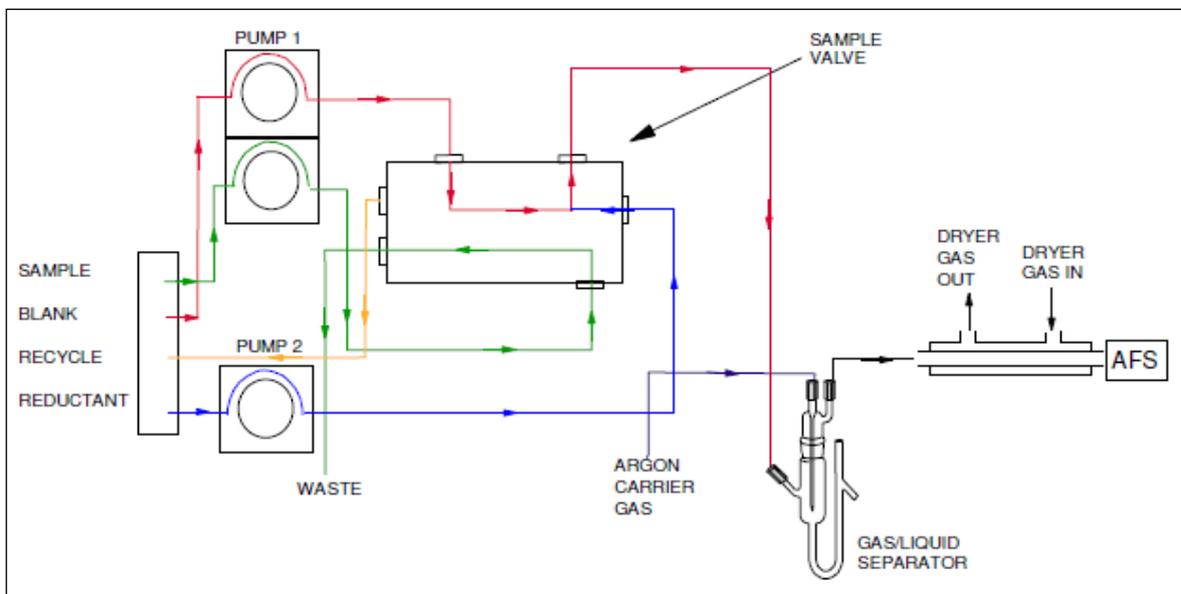


Figura 9: Esquema representativo da espectrofotometria de fluorescência atômica de vapor frio

O agente redutor usado é o cloreto de estanho (II) a 2% (w/v) (em ácido clorídrico a 10% (v/v)) e o branco é água Milli-Q. Tal como é observado na Figura 9, as soluções são bombeadas para o sistema nas proporções necessárias, através de bombas peristálticas, a velocidades contínuas e constantes (Tabela 1). Após a mistura das soluções na válvula de mistura, o mercúrio presente na amostra reage com um agente redutor (SnCl_2) e todo o Hg(II) é reduzido a Hg(0) :



A mistura resultante bem como os produtos gasosos formados são posteriormente encaminhados para a célula de separação gás-líquido onde, após introdução do gás de “arraste” (árgon), o Hg(0) formado passa da fase líquida para a fase gasosa. Antes de entrar no detetor, o vapor de mercúrio passa por uma membrana de secagem, de modo a eliminar possíveis interferentes e vapor de água que, ao adsorverem a um comprimento de onda próximo do comprimento de onda do mercúrio (253,7nm) podem interferir na análise do mesmo.

Tabela 1: Parâmetros usados no espectrofotômetro de fluorescência atômica de vapor frio

Parâmetro	Valor
Caudal da amostra	7,2 – 7,4 mL/min
Caudal do branco (água Milli-Q)	7,2 – 7,4 mL/min
Caudal do agente redutor (SnCl ₂)	2,4 – 3,2 mL/min
Caudal de gás de arraste (ar)	300 mL/min
Caudal de gás de proteção (árgon)	300 mL/min
Caudal de ar de secagem (ar K)	2500 mL/min

O sinal dado pelo espectrofotômetro tem aspecto semelhante ao apresentado na Figura 10, sendo que a altura do pico é proporcional à concentração de mercúrio em solução.

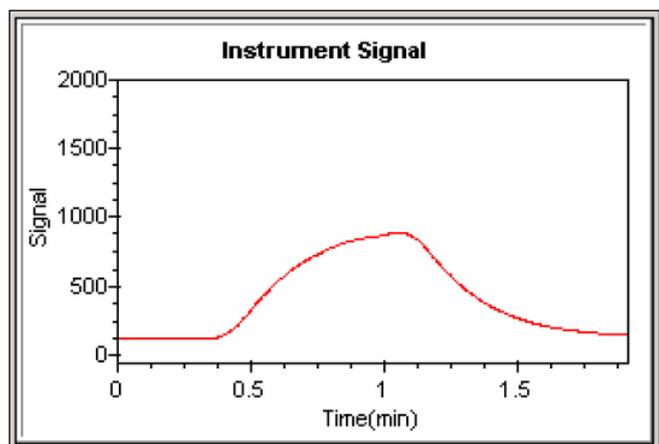


Figura 10: Esquema representativo do sinal obtido pelo espectrofotômetro de fluorescência atômica de vapor frio.

A quantificação de mercúrio efetuou-se usando uma reta de calibração, procedendo-se inicialmente a três leituras de cada padrão. A gama de trabalho utilizada foi de 0 a 0,5 μ g/L e os padrões utilizados para a construção da reta de calibração de concentração tinham concentrações de 0; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,5 μ g/L.

Após obtenção de uma reta de calibração com uma boa relação linear entre a intensidade do sinal e a concentração das soluções padrão ($R^2 > 0,995$) (*Guia RELACRE, n° 13, 2000*), procedeu-se à análise das amostras (Figura 11). Todas as amostras foram analisadas em triplicado e, entre a análise de cada amostra, efetuou-se a leitura de um branco (água Milli-Q). Após a análise de três amostras, procedeu-se à verificação das soluções padrão, através da leitura em duplicado de um padrão. No final do dia de trabalho realizou-se a leitura em duplicado de todos os padrões, de modo a verificar a reta de calibração.

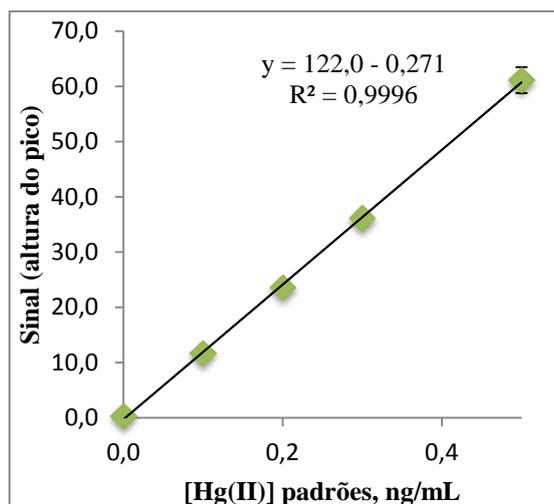


Figura 11: Esquema representativo de uma curva de calibração de Hg(II)

2.2.2. Controlo de qualidade dos resultados

Qualquer análise química está sujeita a erros, pelo que é essencial a prevenção do seu aparecimento através da garantia de qualidade (GQ), bem como controlar a sua ocorrência pelo controlo de qualidade (CQ), de modo a garantir e melhorar a eficácia do sistema de qualidade (SQ) (IPAC). O controlo de qualidade analítica (CQA) consiste num conjunto de procedimentos, técnicas e estratégias que devem ser implementados e executados para garantir maior confiança nos resultados analíticos.

Na execução do presente trabalho experimental, teve-se em consideração a determinação de alguns parâmetros que pudessem garantir a qualidade dos resultados obtidos na quantificação do analito. Através dos valores obtidos na leitura das soluções padrão para obtenção da reta de calibração, é possível determinar parâmetros como limites de deteção e de quantificação e implementar cartas de controlo que não são mais que “retratos” do desempenho da técnica analítica (Miller e Miller, 2000).

- **Curva de calibração**

Devido a possíveis flutuações de sensibilidade do equipamento, realizaram-se curvas de calibração para cada dia de trabalho. Exemplos de retas de calibração e das respetivas equações encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação das retas de calibração

Ensaio	Declive (m)	Ordenada na origem (b)	Coeficiente de correlação (R²)
1	108,4	-0,374	0,9983
2	135,2	0,330	0,9980
3	122,0	-0,271	0,9996
4	117,8	-0,300	0,9991
5	114,8	0,045	0,9984
6	105,3	-0,202	0,9995
7	95,1	0,579	0,9993
8	102,6	-0,238	0,9993
9	113,8	0,579	0,9994
10	140,5	-0,289	0,9991
11	62,5	0,238	0,9996
12	594,4*	0,650	0,9992

*Análise efetuada num equipamento mais recente existente no laboratório.

- **Limites de deteção e de quantificação**

Os limites de deteção (LD) e de quantificação (LQ) são parâmetros do CQA essenciais quando se utiliza uma curva de calibração. O limite de deteção indica o valor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença de analito com confiança estatística, sendo portanto associado ao valor do branco. Já o limite de quantificação é a menor quantidade analítica que pode ser rigorosamente quantificada com precisão.

$$LD = x_0 + 3,3 \times \sigma_0 \quad (2)$$

$$LQ = x_0 + 10 \times \sigma_0 \quad (3)$$

onde x_0 é a média aritmética da concentração média de uma série de brancos, preparados independentes e σ_0 corresponde ao desvio padrão associado a x_0 . Os valores obtidos neste trabalho correspondem a $LD=0,023 \mu\text{g/L}$ e $LQ=0,048 \mu\text{g/L}$.

- ***Cartas de controlo***

Um processo estatístico está sob controlo quando a exatidão e a precisão dos resultados se mantem, produzindo resultados cujos valores médios e respetivos desvios padrão são previsíveis, quando aplicado repetidamente ao mesmo material ao longo do tempo. Neste caso, o método está apenas sujeito a erros aleatórios, que através das cartas de controlo poderão ser detetados, para que posteriormente possam ser identificados e eliminados, não se tornando em erros sistemáticos.

A representação gráfica da carta de controlo para o coeficiente de correlação (Figura 12), que consiste numa linha central que representa o valor de referência (valor médio da variável em estudo), as linhas de aviso (valor médio $\pm 2\sigma$) e as linhas de ação (valor médio $\pm 3\sigma$), as quais indicam desvios significativos relativamente ao valor de referência, permite verificar que os valores para os coeficientes de correlação se apresentam dentro dos limites, não ultrapassando $\pm 2\sigma$ (linhas azuis).

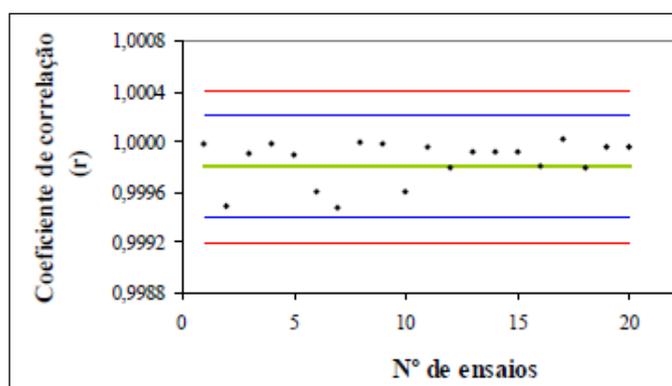


Figura 12: Carta de controlo para o coeficiente de correlação (r)

2.2.3. Modelação do processo de remoção de metais de soluções aquosas

De acordo com a bibliografia consultada, os modelos cinéticos mais amplamente aplicados para o estudo da remoção de metais de soluções, são os modelos de pseudo primeira ordem, ou de Lagergren, e de pseudo segunda ordem (Figueira *et al.*, 2011, Ho, 2006).

O modelo de pseudo primeira ordem, aplicado inicialmente por Lagergren baseia-se na capacidade do sólido e é matematicamente expresso por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

onde k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem de Lagergren e q_e (mg/g) e q_t (mg/g) correspondem, neste caso, à capacidade de bioadsorção da cortiça no equilíbrio (Saha e Orvig, 2010; Farooq *et al.*, 2010; Wang e Chen, 2009; Aksu, 2005).

Após integração da equação e aplicação das condições limite de $q_t=0$ quando $t=0$ e de $q_t=q_e$ em $t=t_e$, obtém-se a equação 5, a qual foi utilizada no ajuste dos dados experimentais de remoção de mercúrio ao longo do tempo, obtendo-se uma estimativa de q_e (mg/g) e de k_1 (h^{-1}):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

A velocidade inicial associada ao modelo de pseudo primeira ordem foi calculada através da equação:

$$v_1 = k_1 \times q_e \quad (6)$$

À semelhança da equação de pseudo primeira ordem, a de pseudo segunda ordem, ou de Ho (Hameed e El-Kohaiary, 2008), também é baseada na capacidade de remoção da fase sólida (Aksu, 2005). Assumindo que a capacidade de bioadsorção da cortiça é proporcional ao número de locais ativos ocupados no bioadsorvente, a equação matemática é descrita do seguinte modo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

onde k_2 (g/mg.h) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem (Saha e Orvig, 2010; Farooq et al., 2010; Wang e Chen, 2009; Aksu, 2005). Ao integrar a equação aplicando condições limite (para $t=0$, $q_t=0$ e para $t=t$, $q_t=q_e$) a equação transforma-se na equação utilizada para o ajuste dos dados experimentais de remoção de mercúrio ao longo do tempo, conseguindo-se, assim, uma estimativa de q_e (mg/g) e de k_2 (mg/g h):

$$qt = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

A velocidade inicial associada ao modelo de pseudo segunda ordem foi calculada através da equação:

$$v_2 = k_2 \times q_e^2 \quad (9)$$

As constantes de velocidade de pseudo primeira e segunda ordem (k_1 e k_2), bem como os valores de q_e e os respectivos coeficientes de correlação ao quadrado (R^2) foram obtidos através da regressão não linear utilizando a aplicação Solver do Microsoft Excel 2010 para uma primeira abordagem e, posteriormente, o *software* GraphPad Prism 5 (versão trial). Este programa utiliza o método de ajuste dos “Mínimos Quadrados” e logaritmos (Marquardt e Levenberg) para minimizar a função.

2.2.4. Mecanismo de biossorção de metais de soluções aquosas

Os estudos cinéticos podem ajudar na previsão do progresso de biossorção, mas a determinação do seu mecanismo é importante para conhecer o passo limitante no processo de remoção (Hameed e El-Khaiary, 2008).

É geralmente aceite que num processo que envolva a remoção de um poluente de uma fase líquida através da sua transferência para uma fase sólida, essa transferência seja controlada pelo processo de difusão no filme (transferência da massa externa) ou pela difusão intrapartícula (transferência da massa através dos poros), ou até mesmo por ambos os processos. A dinâmica do processo de biossorção pode ocorrer em três etapas

consecutivas, para além da difusão no líquido: difusão no filme, difusão intrapartícula e biossorção do sorvato nos locais ativos e na superfície interna dos poros. Como o último passo é geralmente mais rápido que os dois primeiros, o processo de remoção é geralmente limitado ou pela difusão no filme ou pela difusão intrapartícula ou pela combinação de ambos (*Hameed e El-Khaiary, 2008*).

Hameed e El-Khaiary (2008) e Mohan e Singh (2002) referem que muitos estudos têm mostrado que o passo limitante, em sistemas caracterizados por concentrações de sorvato diluídas, partículas de adsorvente/biossorvente pequenas e fraca capacidade de mistura (sistema pouco homogéneo), é a difusão no filme, enquanto em soluções com elevadas concentrações de sorvato, partículas grandes de adsorvente/biossorvente e mistura eficaz, o passo limitante parece ser a difusão intrapartícula (*Hameed e El-Khaiary, 2008*; Mohan e Singh, 2002).

A constante de difusão intrapartícula (k_{id} , $\text{mg/g.h}^{1/2}$) é definida segundo a equação de Weber e Morris:

$$q_t = k_{id}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

onde q_t (mg/g) é a quantidade de mercúrio removido por massa de cortiça, t corresponde ao tempo e C é a ordenada na origem.

3. Resultados e discussão

O estudo cinético da remoção de mercúrio pela cortiça, foi realizado em dois tipos de água (água ultrapura – água MilliQ e água de abastecimento público) na ausência e na presença de outros metais (cádmio, chumbo e cobre).

3.1. Remoção de mercúrio de água ultrapura

3.1.1. Remoção de mercúrio na ausência de outros metais

Inicialmente o estudo foi realizado na ausência de outros contaminantes. Com o objetivo de estabelecer a quantidade de biossorvente mais adequada a utilizar nos ensaios de remoção de mercúrio, testaram-se duas massas de cortiça (aproximadamente 5 e 50 mg em 2,0 L de solução).

Os resultados obtidos para cada ensaio e expressos em termos de concentração normalizada (C/C_0) estão apresentados na Figura 13. Como se pode verificar, ocorreu uma diminuição da concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo. No entanto, constata-se que essa diminuição é mais rápida no ensaio em que se utilizaram cerca de 50mg de cortiça do que no ensaio em que se utilizou cerca de 5mg. Para além disso, verificou-se que o tempo necessário para o sistema Hg/cortiça atingir o equilíbrio foi menor no caso da utilização de 50 mg de biossorvente, cerca de 2 horas, em oposição a 24 horas, no caso da utilização de 5 mg de cortiça. A utilização de uma maior quantidade de cortiça (e conseqüentemente um maior número de locais para biossorção) não contribuiu para a obtenção de uma menor concentração de mercúrio em solução. Como é observável pela Figura 13, após 24 horas de contacto, a variação de concentração de mercúrio para cada uma das massas passou a ser coincidente. Comparando os resultados em termos de percentagem de remoção, e apesar da quantidade de cortiça num ensaio ser dez vezes superior à outra, constatou-se que após 96 horas de contacto, as diferenças na percentagem de remoção de mercúrio foram mínimas, sendo que, no ensaio com maior massa de sorvente houve uma remoção de cerca de 69% e no caso de 5 mg de cortiça houve uma remoção de cerca de 70%. Estes resultados indicam que para a concentração de mercúrio estudada, a utilização de 5 ou 50 mg de cortiça permite obter a mesma taxa de eficiência de remoção do metal.

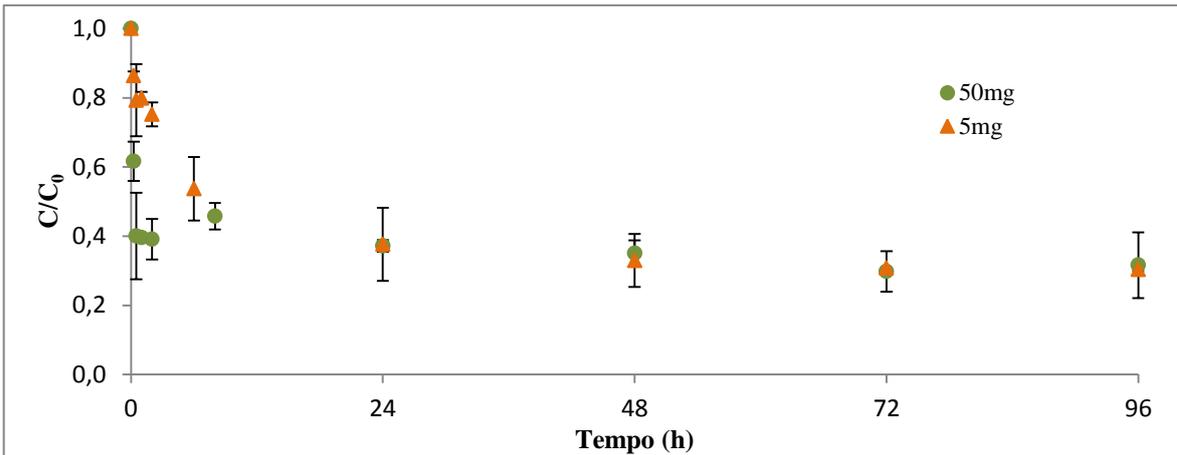


Figura 13: Concentração normalizada de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, para duas massas (m) de cortiça ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$; $m \approx 5$ e 50 mg; $pH[3-4]$; $T[22-24^\circ C]$)

A quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça (Figura 14), aumentou ao longo do tempo e constatou-se que o valor de equilíbrio (q_e) aumentou consideravelmente com a diminuição da massa. Com cerca de 5mg de cortiça foi possível biossorver 11,6 mg/g de mercúrio ao passo que com aproximadamente 50 mg de cortiça foi possível biossorver 1,2 mg/g de metal. A diferença observada entre estes valores, deveu-se à quantidade de massa de cortiça utilizada, já que tanto o volume como a concentração inicial foram constantes nos dois ensaios e a concentração residual obtida foi praticamente igual.

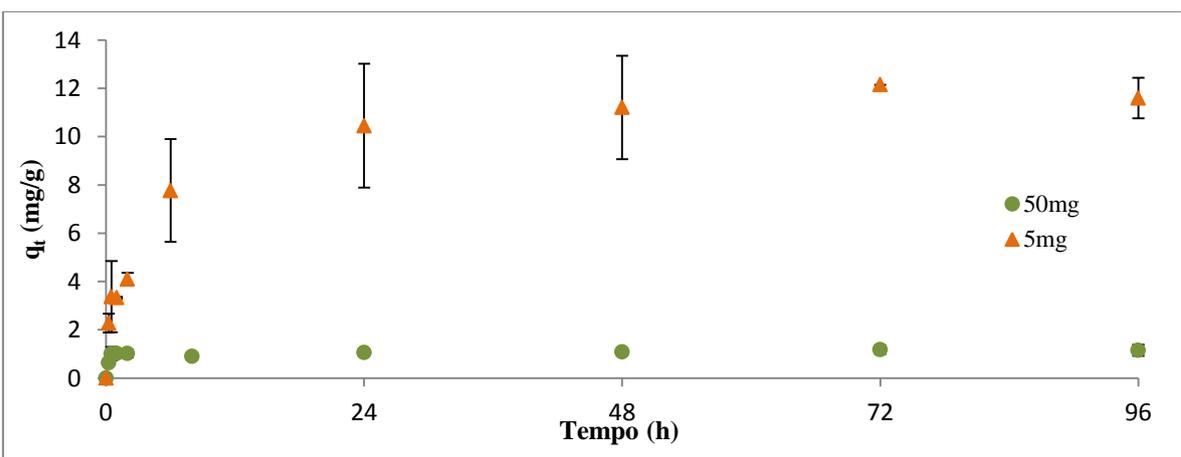


Figura 14: Quantidade de mercúrio removido da água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, para duas massas de cortiça ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$; $m \approx 5$ e 50 mg; $pH[3-4]$; $T[22-24^\circ C]$)

Observando a Figura 14, verifica-se que as barras de erro associadas a alguns valores de quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça, para o ensaio em que se utilizou 5mg de cortiça, são elevadas. Isto deve-se, possivelmente, ao facto de as réplicas terem sido realizadas em dias diferentes, havendo pequenas flutuações nas condições experimentais (massa de cortiça utilizada, concentração inicial de metal e temperatura do laboratório, o que possivelmente originou resultados ligeiramente diferentes, aumentando o desvio padrão).

Perante os resultado obtidos, a quantidade de cortiça escolhida para utilizar nos ensaios seguintes foi de cerca de 5 mg.

3.1.2. Efeito da presença de outro metal na remoção de mercúrio pela cortiça

A maioria dos efluentes industriais não contém apenas um único contaminante, e com o intuito de avaliar a eficiência da cortiça em condições que visam aproximarem-se o mais possível das condições reais, procedeu-se ao estudo do efeito da presença de outros metais (cádmio, chumbo e cobre) na remoção de mercúrio de água ultrapura pela cortiça. A remoção de cortiça de sistemas binários, pretendeu simular a descarga de um efluente, pelo que as concentrações iniciais de metais corresponderam às permitidas no Decreto-Lei n°236/98.

3.1.2.1. Soluções contendo mercúrio e cádmio

Os resultados obtidos no estudo da possível interferência do cádmio na remoção do mercúrio por parte da cortiça, expressos em termos de concentração normalizada (C/C_0), estão presentes na Figura 15, juntamente com os resultados obtidos nas mesmas condições mas na ausência de cádmio. Como é possível verificar através da comparação do perfil de concentrações ao longo do tempo, a presença de iões cádmio aparenta ter alguma influência na velocidade com que os iões mercúrio são removidos da solução. No entanto, à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio, este efeito tende a minimizar. Ao fim de 96 horas, a percentagem de remoção foi de 70%, para o sistema com e sem cádmio, o que indica que o cádmio não tem um efeito muito relevante na remoção de mercúrio.

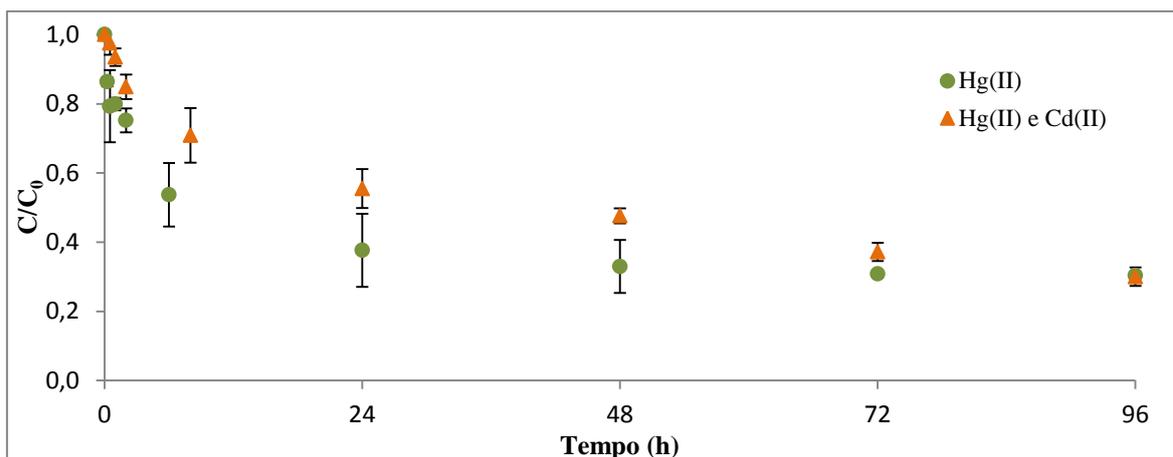


Figura 15: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de cádmio ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$ e $C(Cd)_0 \approx 200 \mu g/L$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ C]$)

Em termos de quantidade de mercúrio removida por grama de cortiça (Figura 16), verifica-se que durante as primeiras 24 horas, a biossorção de mercúrio na cortiça é favorecida na ausência de iões de cádmio. No entanto, após este período, os valores da quantidade de mercúrio biossorvido tendem a aproximar-se e ao fim de 96 horas a quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça é sensivelmente a mesma na presença de iões de cádmio.

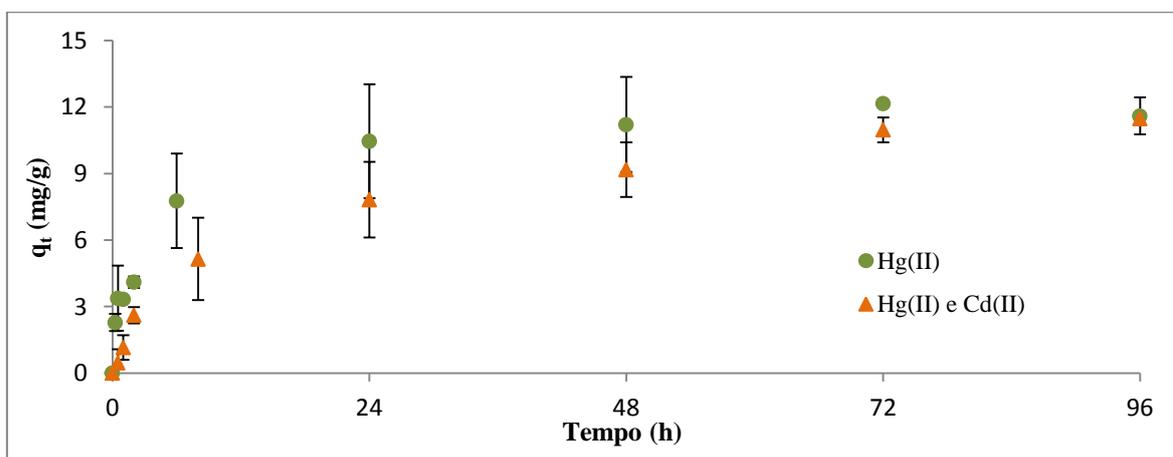


Figura 16: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$ e $C(Cd)_0 \approx 200 \mu g/L$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ C]$)

O valor de equilíbrio (q_e), na presença de cádmio, foi de 11,5 mg/g, enquanto que na sua ausência foi de 11 mg/g. Neste ensaio, o equilíbrio não foi atingido entre as 24 e as 48 horas de contacto, o que poderá dever-se à presença dos iões cádmio em solução.

3.1.2.2. Soluções contendo mercúrio e chumbo

Relativamente ao estudo da possível interferência do chumbo na remoção do mercúrio pela cortiça, os resultados obtidos e expressos em termos de concentração normalizada (C/C_0), estão presentes na Figura 17, juntamente com os resultados obtidos para as mesmas condições mas na ausência de chumbo. Como é possível verificar através da comparação do perfil de concentrações ao longo do tempo, existem diferenças relevantes em ambas as situações. Apesar de na presença de chumbo, também ocorrer a diminuição da concentração de mercúrio em solução ao longo do tempo, a concentração de mercúrio em equilíbrio (C_e) na presença de chumbo é consideravelmente superior à concentração de mercúrio na sua ausência. Para além disso, observa-se uma diminuição da velocidade inicial de remoção aquando a presença de iões de chumbo, indicada pelos diferentes declives das curvas C/C_0 .

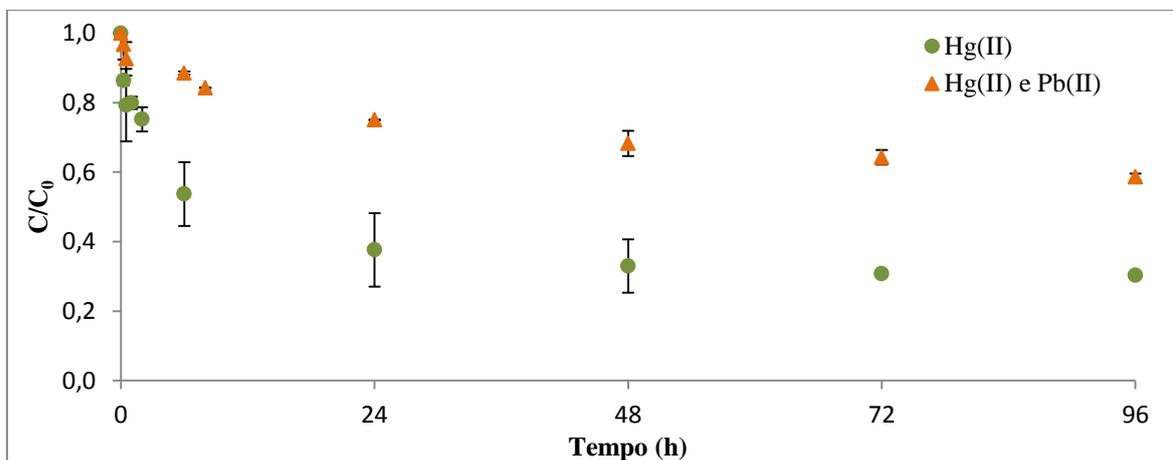


Figura 17: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de chumbo ($C(Hg_0) \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)

No entanto, embora a concentração de chumbo seja vinte vezes superior à concentração de iões de mercúrio em solução, deve ser salientado que a cortiça consegue

remover algum do mercúrio presente em solução, sendo que, na presença e na ausência de chumbo, a percentagem de remoção ao fim de 96 horas de contacto foi de 41 e 70%, respetivamente. Estes resultados indicam que nestas condições o chumbo tem um efeito relevante na velocidade e na eficiência de remoção de mercúrio pela cortiça.

No equilíbrio, a quantidade de mercúrio removido na presença de chumbo foi de 6,4 mg/g, enquanto na sua ausência foi possível remover 11,6 mg/g, confirmando que na presença de chumbo a remoção de mercúrio é menor. Estes resultados sugerem a existência de uma competição entre os dois contaminantes pelos locais de sorção da cortiça.

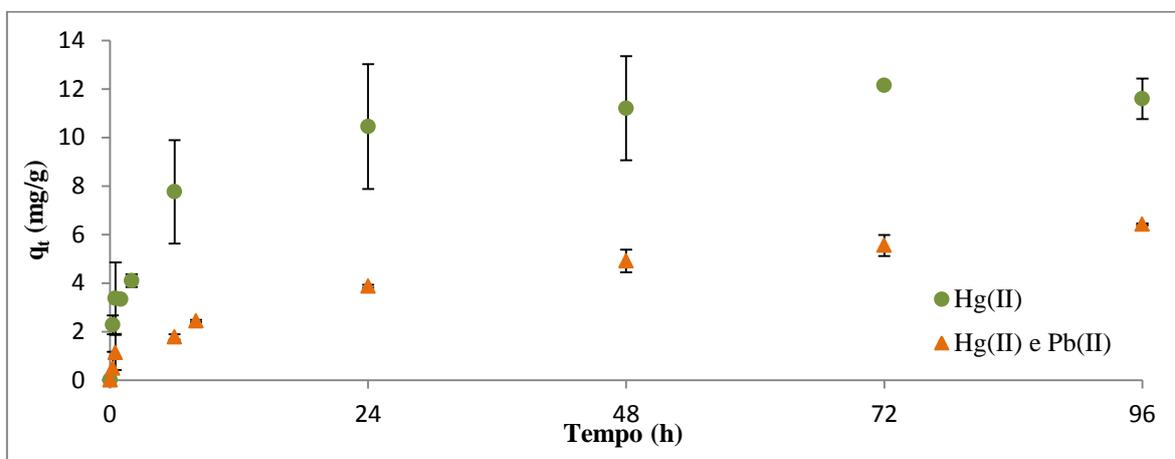


Figura 18: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de chumbo ($C(Hg_0) \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)

Ao contrário do verificado para o sistema com os iões de cádmio, a presença dos iões de chumbo não teve efeito no tempo necessário para se alcançar o equilíbrio, o qual foi atingido entre as 24 e as 48 horas de contacto entre os iões mercúrio e a cortiça em solução.

3.1.2.3. Soluções contendo mercúrio e cobre

À semelhança dos ensaios anteriores, procedeu-se ao estudo da possível influência do cobre na remoção do mercúrio por parte da cortiça. Os resultados obtidos e expressos em termos de concentração normalizada (C/C_0) estão representados na Figura 19,

juntamente com os resultados obtidos para as mesmas condições mas na ausência de cobre. É possível verificar que o equilíbrio em ambas as soluções foi atingido entre as 24 e as 48 horas de contacto, pelo que a presença de iões cobre não afeta o tempo necessário para se atingir o equilíbrio. À semelhança do que foi observado no ensaio com o chumbo, mesmo na presença de um elevado número de outros iões em solução, ocorreu remoção de mercúrio por parte da cortiça. Contudo, quer a velocidade com que ocorre a biossorção dos iões mercúrio, quer a concentração em equilíbrio (C_e) são diferentes na presença e na ausência dos iões de cobre. No sistema Hg/cortiça, a concentração de mercúrio em equilíbrio (C_e) foi consideravelmente inferior à concentração em equilíbrio (C_e) obtida para o sistema Hg/Cd/cortiça, onde ocorreu 43% de remoção de mercúrio.

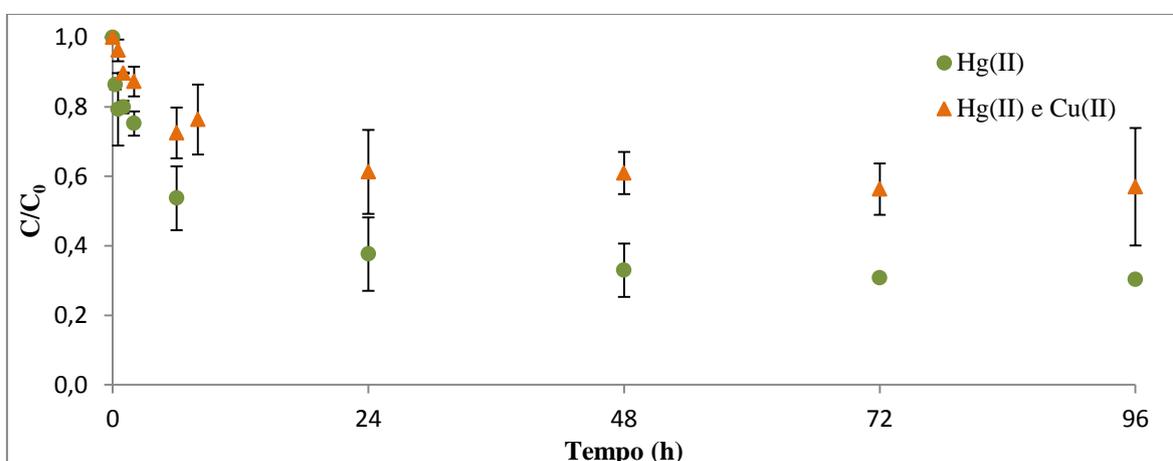


Figura 19: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de cobre ($C(Hg_0) \approx 50 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)

Na Figura 20 é possível visualizar os resultados da quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça na presença e na ausência de cobre. Ao fim de 96 horas, a quantidade de mercúrio removida no equilíbrio (q_e) na presença de cobre foi de 6,6 mg/g, enquanto na sua ausência foi de 11,6 mg/g. Estes resultados sugerem a existência de uma possível competição entre os dois contaminantes pelos locais de biossorção da cortiça.

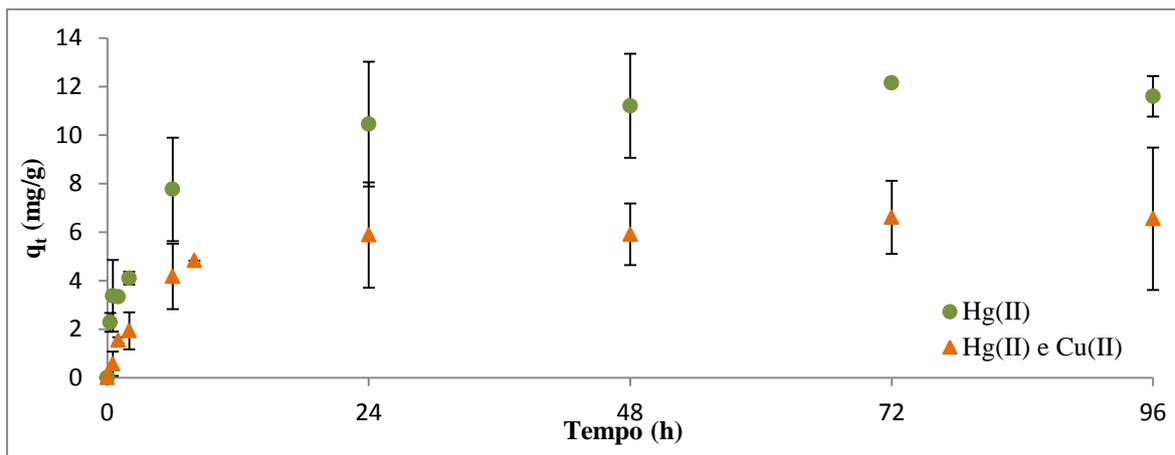


Figura 20: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu g/L$; $m \approx 5 mg$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ C]$)

De realçar que as barras de erro associadas aos valores obtidos neste ensaio são elevadas, o que indica alguma variabilidade nos resultados. Este facto poderá ser atribuído à competição entre o mercúrio e o cobre pelos locais de biossorção da cortiça, que poderá favorecer processos de biossorção e dessorção dos iões mercúrio.

3.1.3. Efeito da presença simultânea de cádmio, chumbo e cobre na remoção de mercúrio pela cortiça

De modo a verificar a influência conjunta de todos os metais estudados anteriormente, realizou-se um ensaio contendo mercúrio, cádmio, chumbo e cobre, nas concentrações permitidas por lei para a descarga de efluentes. A concentração normalizada (C/C_0) de mercúrio em solução, na presença e ausência dos outros metais, está apresentada na Figura 21. Verifica-se mais uma vez, que o equilíbrio é alcançado entre as 24 e as 48 horas e que, mesmo na presença de iões cádmio, chumbo e cobre, é possível remover mercúrio da solução com apenas 2,5 mg/L de cortiça. A cinética de remoção do metal na parte inicial do processo é mais lenta relativamente à da solução apenas com mercúrio. No equilíbrio, a taxa de remoção de mercúrio na presença de outros metais, foi de 43% em vez de 70%.

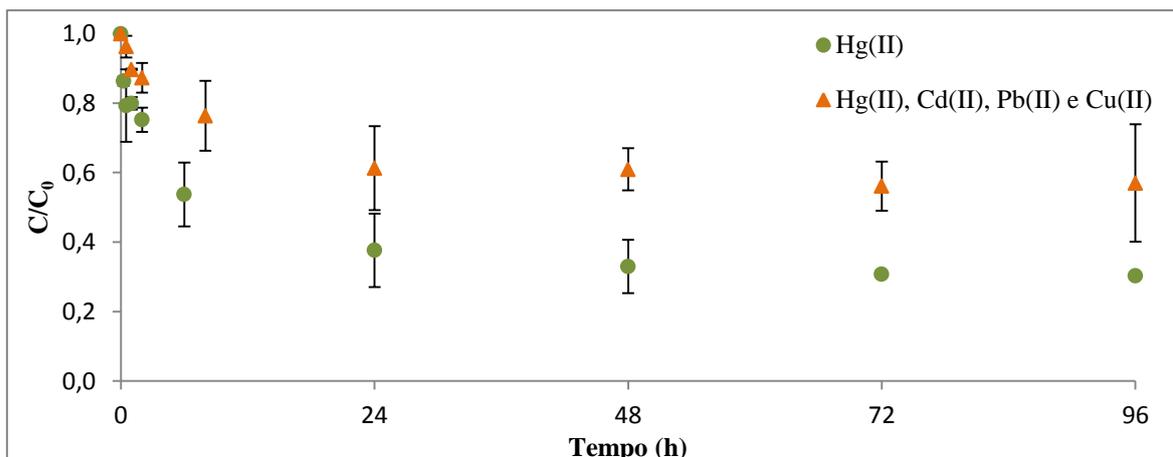


Figura 21: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contacto na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg_0) \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 20 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-3]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)

A quantidade de mercúrio removido da solução por grama de cortiça aumentou com o tempo de contacto, mas os valores (q_t) obtidos na presença dos outros metais foram sempre inferiores aos respectivos valores obtidos na ausência dos outros metais. O valor de equilíbrio, q_e , diminuiu de 11,6 para 6,6 mg/g na solução contendo mercúrio, cádmio, chumbo e cobre (Figura 22). Verifica-se assim que os metais presentes na solução (cádmio, chumbo e cobre) influenciam a biossorção do mercúrio pela cortiça.

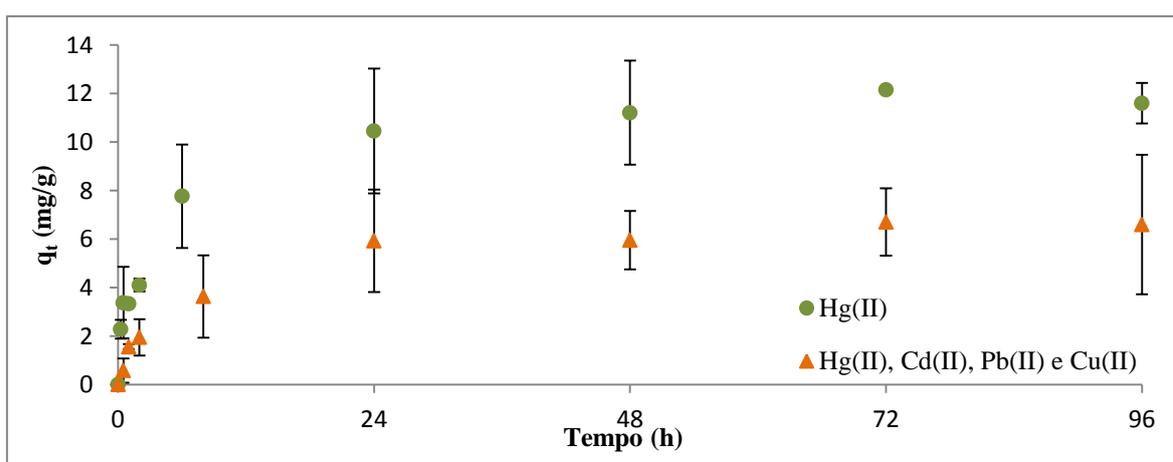


Figura 22: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre

$(C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}, C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}, C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L} \text{ e } C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}; m \approx 5 \text{ mg}; \text{pH}$
[2-3]; T [22-24])

Para identificar se algum dos metais estudados tem um efeito preponderante relativamente aos outros, na remoção de mercúrio pela cortiça, analisaram-se os valores obtidos em termos de concentração normalizada (Figura 23) e de quantidade removida por grama de cortiça (Figura 24) para todos os sistemas estudados. Para todos os sistemas estudados, a cortiça apresentou capacidade para remover os iões mercúrio de água ultrapura. Esta capacidade da cortiça variou de sistema para sistema, sendo máxima no sistema mais simples, *i.e.* na ausência de outros metais. O sistema mais complexo (Hg/Cd/Pb/Cu/cortiça) não foi o que apresentou um pior desempenho em termos de remoção de mercúrio. Como é possível verificar pelas Figura 23 e Figura 24, a coexistência de cádmio em solução foi o que menos influenciou a capacidade da cortiça em remover mercúrio, enquanto a presença de chumbo foi o que mais influenciou esta capacidade, reduzindo a percentagem de remoção em mais de 57%.

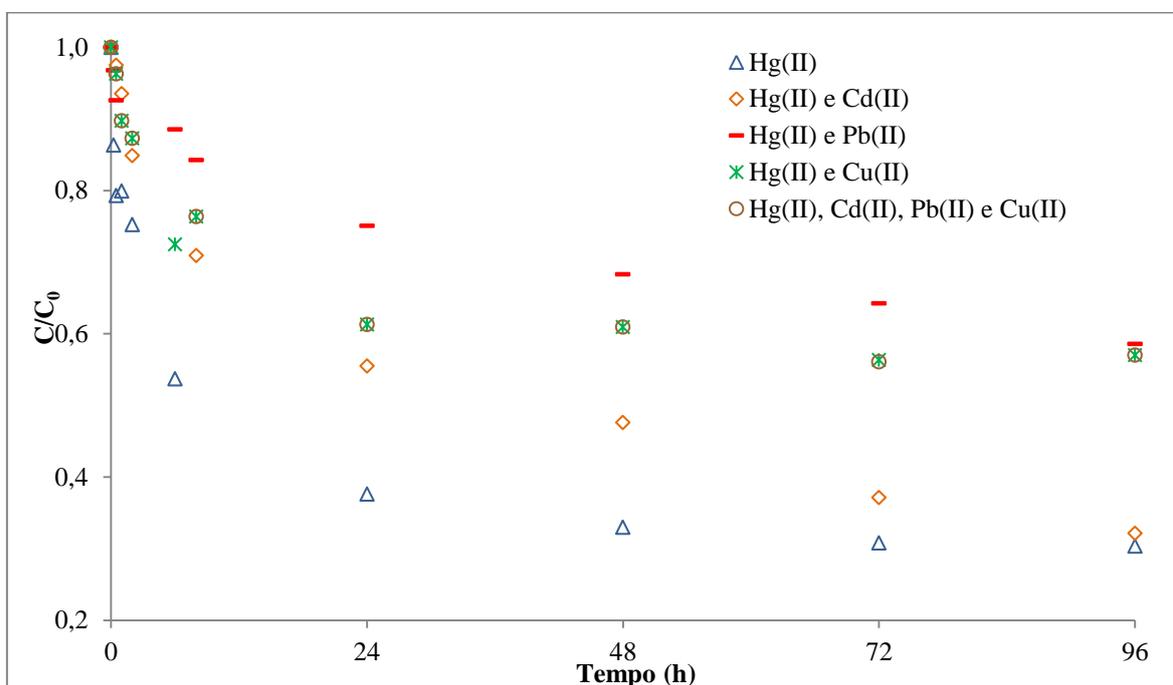


Figura 23: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q em função do tempo de contato, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$,

$C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH[2-3]$; $T[22-24^\circ\text{C}]$

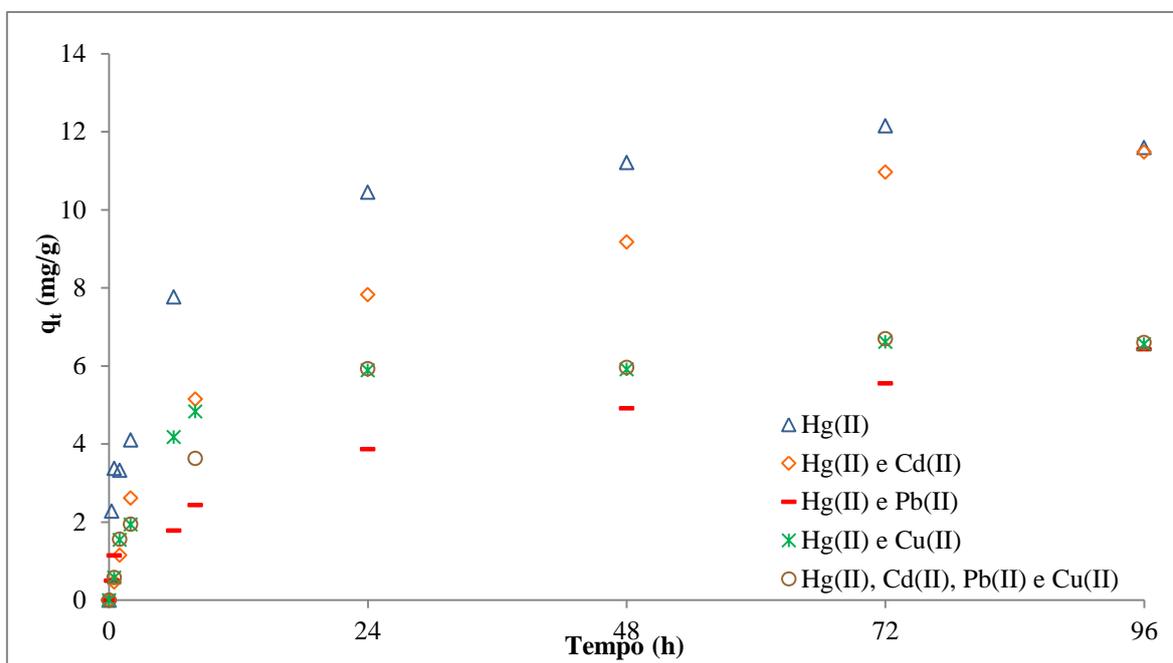


Figura 24: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH[2-3]$; $T[22-24^\circ\text{C}]$)

O perfil de variação das concentrações C/C_0 e o perfil da quantidade de mercúrio removida por grama de cortiça para o sistema binário Hg/Cu/cortiça coincidem com os valores obtidos para o sistema quaternário Hg/Cd/Pb/Cu/cortiça. Isto sugere que o efeito observado no sistema contendo mercúrio, cádmio, chumbo e cobre é, sobretudo, influenciado pela presença de cobre.

3.2. Remoção de mercúrio de água de abastecimento público

Neste trabalho avaliou-se também a remoção de mercúrio em água de abastecimento público (água da torneira), uma vez que as indústrias geralmente não descarregam água ultrapura nos seus processos industriais. Pretendeu-se avaliar a eficiência da cortiça em remover mercúrio em condições mais realistas, *i.e.* de uma água

que contém outros iões (sódio, potássio, magnésio, cálcio, cloretos, hidrogenocarbonatos, sulfatos, nitratos, entre outros). Os ensaios foram realizados como foi anteriormente descrito, sendo a água utilizada a água da torneira do laboratório.

3.2.1. Remoção de mercúrio na ausência de outros metais

A possível influência dos iões presentes na água de abastecimento público, na remoção de mercúrio pela cortiça pode ser avaliada através dos resultados apresentados na Figura 25. Verifica-se que ocorreu remoção do mercúrio, apesar de a diminuição não ser tão acentuada no caso em que se utilizou água de abastecimento público. Este resultado reflete a maior complexidade da matriz utilizada. A concentração de mercúrio em solução (C_e) é superior no caso da água de abastecimento público, mas o tempo necessário para se atingir o equilíbrio não é afetado pela alteração da matriz, sendo igualmente atingido entre as 24 e as 48 horas de contacto. Em termos de percentagem de remoção, a alteração da matriz originou uma diminuição da remoção do metal de 70% para 54%, o que sugere que a presença dos iões constituintes da água de abastecimento público poderá ter influência na remoção de mercúrio pela cortiça. Outro fator que poderá explicar estes resultados é o pH, uma vez que na água de abastecimento público o pH é neutro.

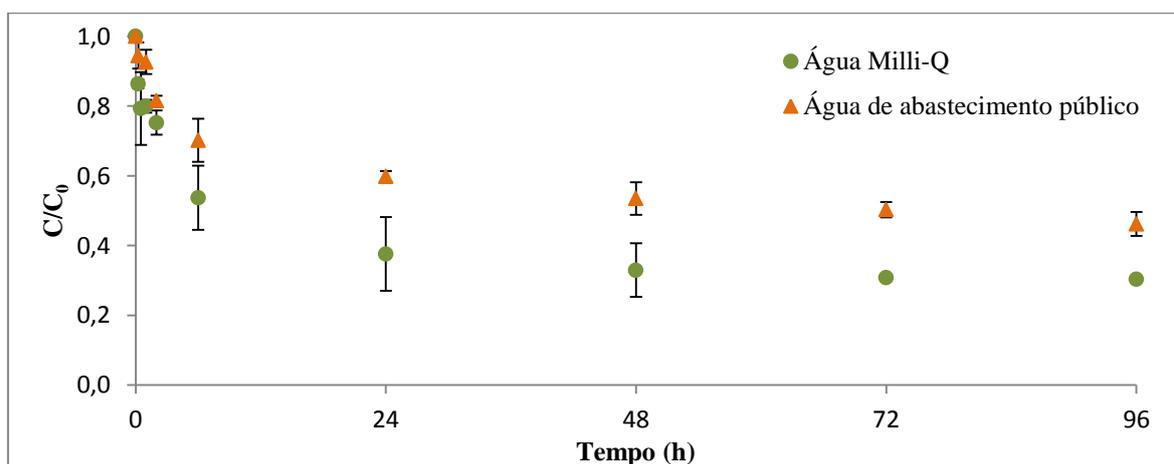


Figura 25: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q e em água de abastecimento público em função do tempo de contacto ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5\text{mg}$; pH [6-7]; T [22-24°C])

Em termos da quantidade de mercúrio removido por grama de cortiça (Figura 26), verifica-se um aumento ao longo do tempo, mas os valores foram inferiores aos valores obtidos em água ultrapura. A quantidade mercúrio no equilíbrio (q_e) foi de 11,6 mg/g quando se utilizou água ultrapura e de 9,3mg/g quando a água utilizada foi a de abastecimento público.

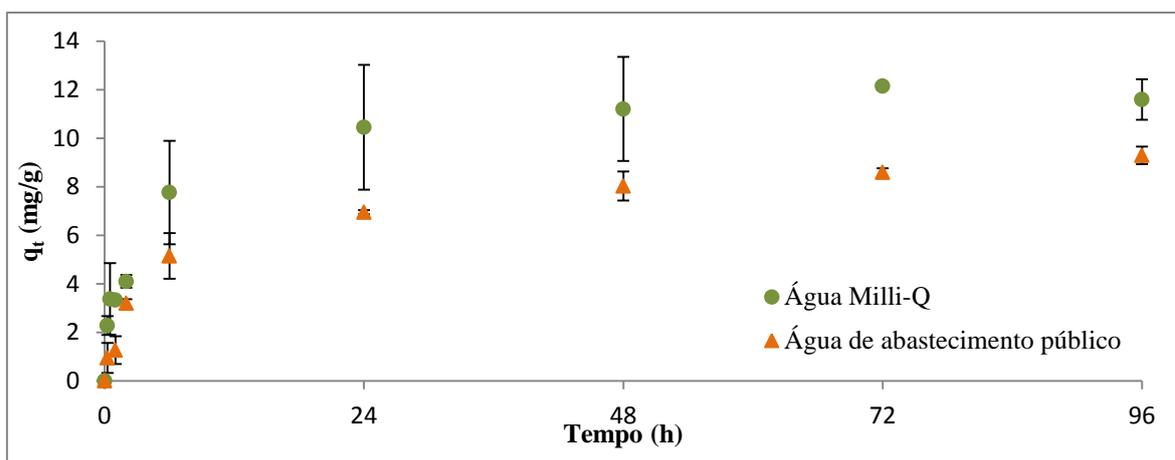


Figura 26: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q e de água de abastecimento público por grama de cortiça ao longo do tempo ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$; $m \approx 5 mg$; $pH [6-7]$; $T [22-24^\circ C]$)

3.2.2. Efeito da presença em simultâneo de cádmio, chumbo e cobre na remoção de mercúrio pela cortiça

Após verificar a capacidade da cortiça para remover mercúrio da água de abastecimento público, pretendeu-se saber qual a influência da presença dos outros contaminantes estudados no processo de biossorção em causa. Assim, os resultados obtidos, expressos em termos de concentração normalizada (C/C_0), para a remoção de mercúrio pela cortiça de água de abastecimento público na presença de multicomponentes estão presentes na Figura 27, juntamente com os resultados obtidos na ausência de cádmio, chumbo e cobre. Nestas condições, a remoção de mercúrio foi muito afetada, no entanto a cortiça ainda conseguiu remover cerca de 20% do mercúrio presente na água. Em suma, constata-se que a presença de cádmio, chumbo e cobre, inibe consideravelmente a remoção de mercúrio por parte da cortiça quando o processo é realizado em água de abastecimento público, a qual, por si só, já contém muitos iões na sua constituição.

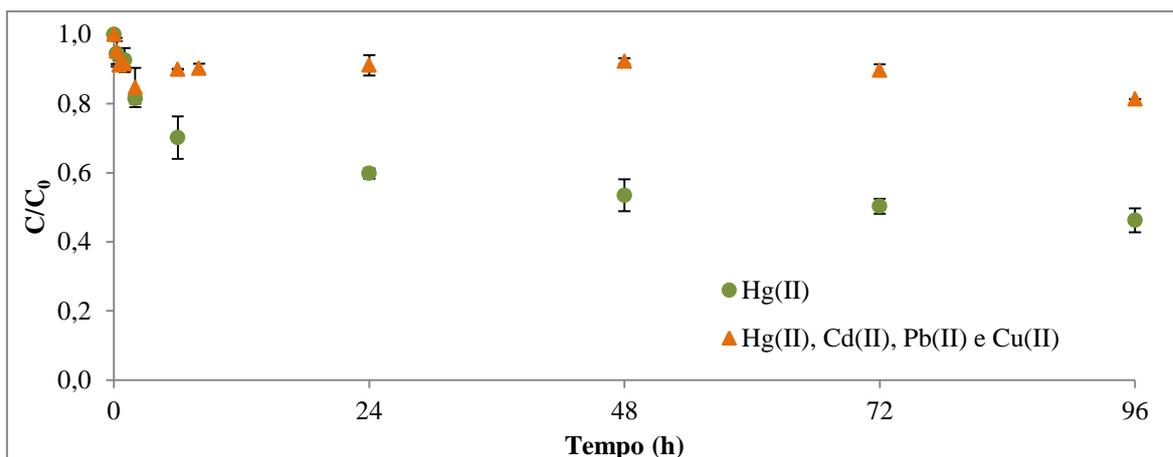


Figura 27: Concentrações normalizadas de mercúrio em água de abastecimento público em função do tempo de contacto, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu g/L$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu g/L$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu g/L$; $m \approx 5 mg$; $pH[2-4]$; $T[22-24^\circ C]$)

Em termos de quantidade de mercúrio removida por grama de cortiça (Figura 28), verifica-se igualmente uma diminuição considerável na quantidade biossorvida. O valor de equilíbrio (q_e), na presença dos outros contaminantes foi de 3,7 mg/g, o que contrasta com o valor de equilíbrio (q_e) determinado na sua ausência, 9,3 mg/g.

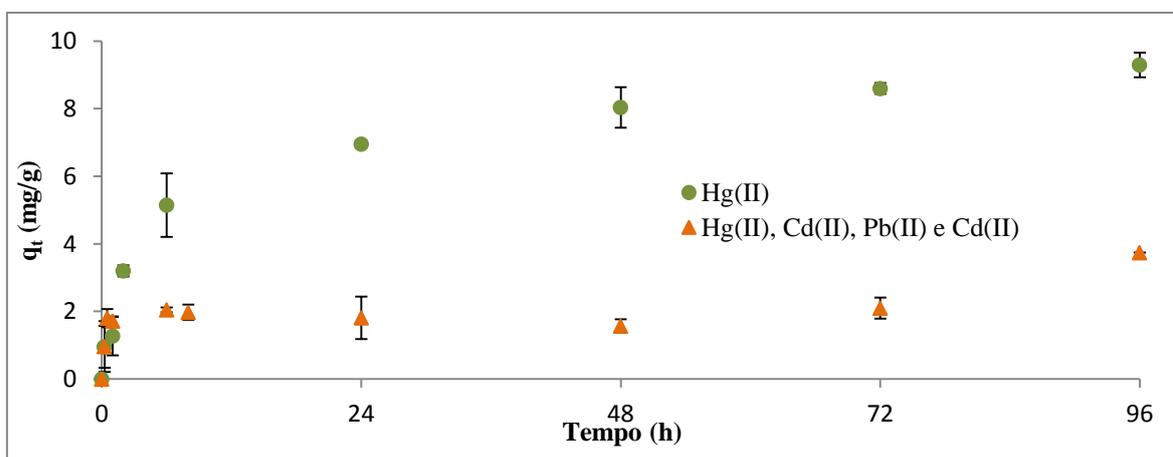


Figura 28: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água de abastecimento público por grama de cortiça ao longo do tempo, na ausência e na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu g/L$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu g/L$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu g/L$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu g/L$; $m \approx 5 mg$; $pH[2-4]$; $T[22-24^\circ C]$)

Comparando a remoção de mercúrio pela cortiça na presença de multicontaminantes nos dois tipos de água (Figura 29), constata-se que apesar de ocorrer remoção do analito em ambos os casos, tanto a velocidade como o perfil de remoção são significativamente diferentes, de tal modo que as concentrações de equilíbrio (C_e) diferem bastante entre si.

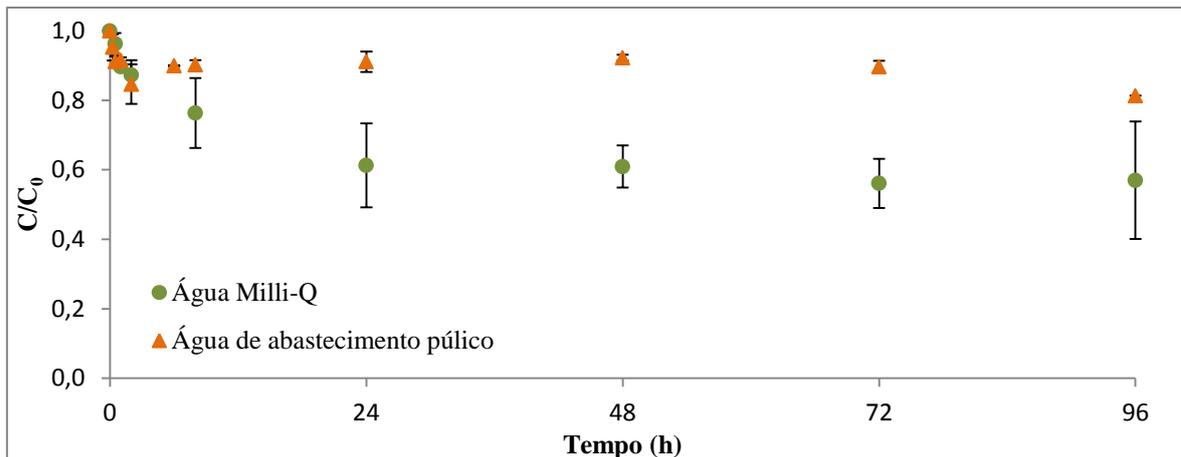


Figura 29: Concentrações normalizadas de mercúrio em água Milli-Q e em água de abastecimento público em função do tempo de contacto, na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg)_0 \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd)_0 \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu)_0 \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)

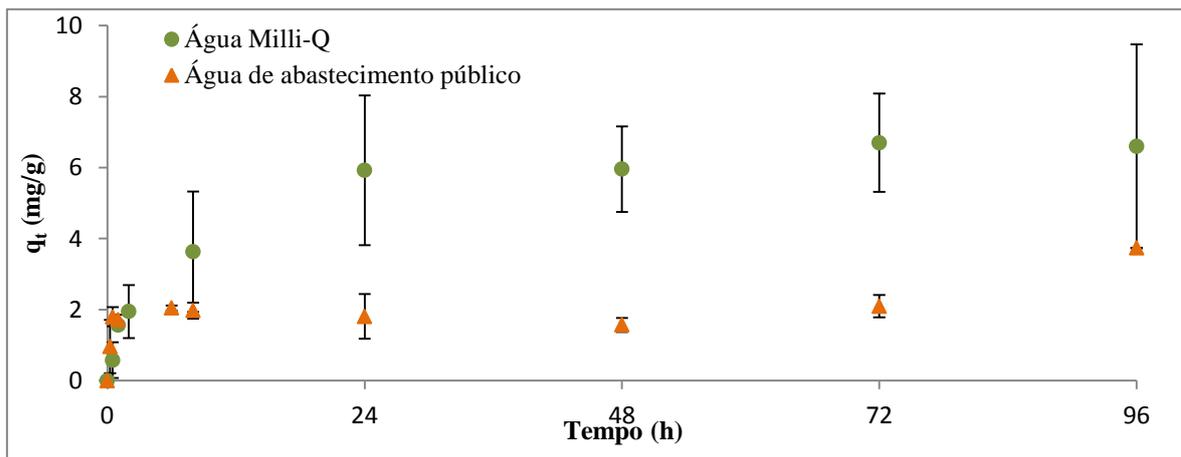


Figura 30: Quantidade de mercúrio removido das soluções de água Milli-Q e de água de abastecimento público por grama de cortiça ao longo do tempo, na presença de cádmio, chumbo e cobre ($C(Hg) \approx 50 \mu\text{g/L}$, $C(Cd) \approx 200 \mu\text{g/L}$, $C(Pb) \approx 1000 \mu\text{g/L}$ e $C(Cu) \approx 1000 \mu\text{g/L}$; $m \approx 5 \text{ mg}$; $pH [2-4]$; $T [22-24^\circ\text{C}]$)

Após 96 horas de contacto, a percentagem de remoção de mercúrio de água da torneira foi de 20% enquanto no ensaio realizado em água Milli-Q a percentagem de remoção foi 43%. A quantidade de mercúrio removida por grama de cortiça (q_e) também diminuiu, tendo-se conseguido remover 6,6 mg/g em água ultrapura e 3,7 mg/g na água de abastecimento público. Estes resultados sugerem, mais uma vez, que os iões constituintes de água doce inibem o processo de remoção.

3.3. Comparação do desempenho da cortiça para remover mercúrio dos diferentes sistemas estudados

Os ensaios realizados no âmbito deste trabalho permitem verificar que a cortiça tem capacidade para diminuir os níveis de mercúrio existentes em solução. No entanto, como se pode verificar na Figura 31, onde se apresenta a percentagem de remoção de mercúrio por parte da cortiça ao fim de 96 horas de contacto, a taxa de remoção depende do tipo de água (MQ – água Milli-Q; AAP – água de abastecimento público) e da ausência ou presença de outros contaminantes. Relativamente ao tipo de água, e independentemente da presença ou ausência de outros metais, a eficiência da cortiça é superior em água ultrapura em relação à água de abastecimento público. Esta redução na eficiência da cortiça está provavelmente associada à maior complexidade da matriz da água de abastecimento público. A presença de outros metais em solução também reduz a capacidade da cortiça para remover mercúrio, no entanto verifica-se que a coexistência de cádmio em água Milli-Q não interfere na remoção de mercúrio, ao contrário da concomitância de chumbo, que foi o metal que mostrou ter maior a maior influência na capacidade de remoção de Hg pela cortiça. Resumidamente, a percentagem de remoção de mercúrio por parte da cortiça apresenta o seguinte comportamento:

$$\text{Hg/MQ} \approx \text{Hg+Cd/MQ} > \text{Hg/AAP} > \text{Hg+Cu/MQ} \approx \text{Hg+Cd+Pb+Cu/MQ} \approx \text{Hg+Pb/MQ} > \text{Hg+Cd+Pb+Cu/AAP}$$

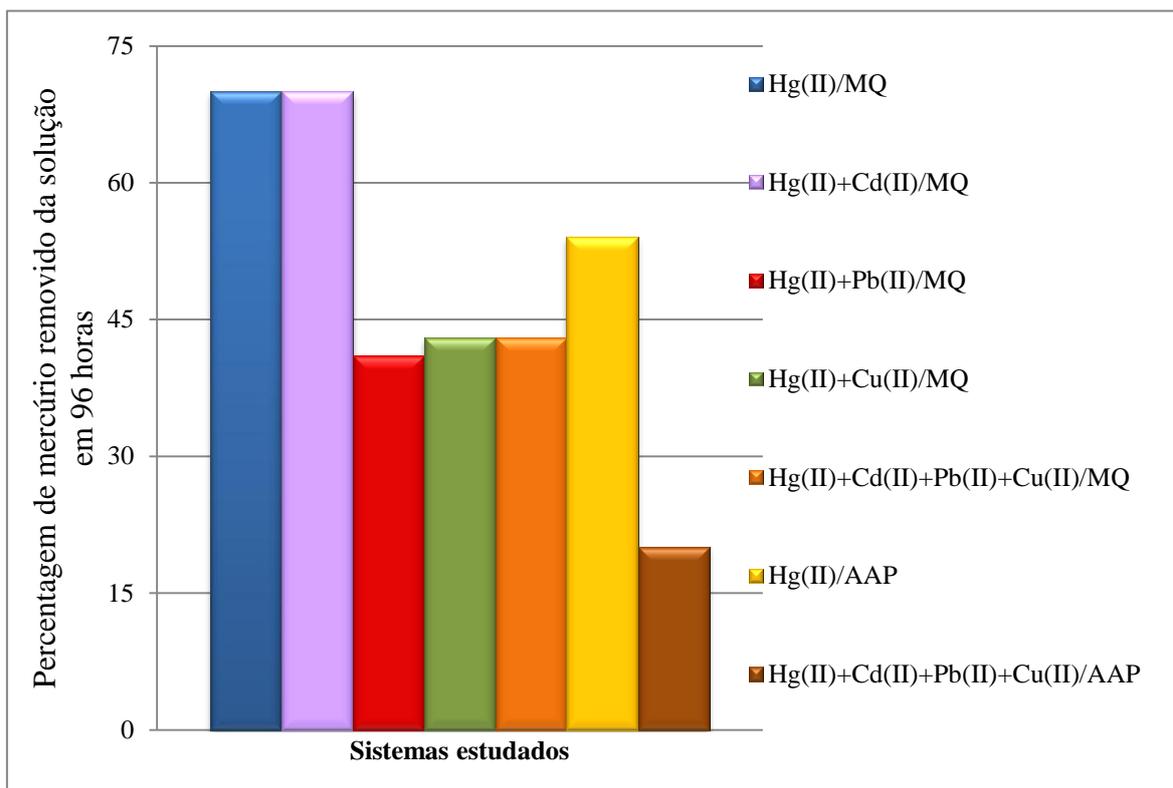


Figura 31: Percentagens de mercúrio removido pela cortiça ao fim de 96 horas, para todos os sistemas estudados

O efeito da presença de outros metais e do tipo de água no processo de bioissorção do mercúrio pela cortiça pode também ser representado pela razão entre a quantidade de mercúrio bioissorvida por grama de cortiça na presença dos outros metais e/ou num diferente tipo de água, q_y^{Hg+x} , e a quantidade de mercúrio bioissorvida por grama de cortiça na ausência de de outros metais e em água ultrapura, q_{MQ}^{Hg} (Mohan e Singh, 2002), de tal modo que para:

- $\frac{q_y^{Hg+x}}{q_{MQ}^{Hg}} > 1$, a bioissorção do mercúrio pela cortiça é promovida ou pela presença de outros contaminantes ou pelo tipo de água,
- $\frac{q_y^{Hg+x}}{q_{MQ}^{Hg}} = 1$, não ocorre nenhum efeito e
- $\frac{q_y^{Hg+x}}{q_{MQ}^{Hg}} < 1$, a bioissorção do mercúrio é inibida pela presença de outros metais ou pelo tipo de água,

em que x representa um metal (cádmio, chumbo e cobre) ou a mistura deles (cádmio+chumbo+cobre) e y representa o tipo de água utilizada (MQ – água Milli-Q; AAP – água de abastecimento público).

Os valores da razão entre q_y^{Hg+x} (96 horas) e q_{MQ}^{Hg} (96 horas) estão representadas na Figura 32 e como é possível verificar, todos os valores são inferiores a 1, apesar do valor calculado para o sistema Hg/Cd/cortiça em água ultrapura se aproximar do valor unitário.

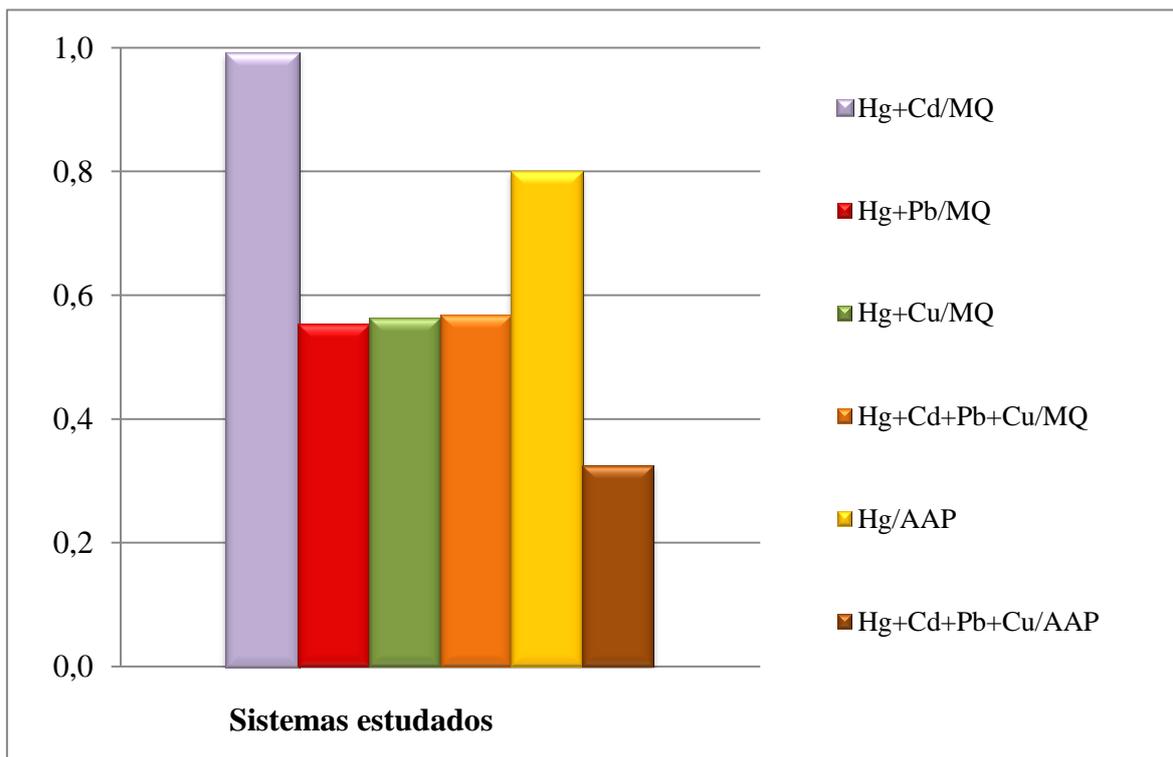


Figura 32: Razão entre a quantidade de mercúrio sorvida por grama de cortiça na presença de outros metais e/ou em diferentes tipos de água e a quantidade de mercúrio sorvida por grama de cortiça na ausência de outros metais e em água ultrapura (MQ)

Resumidamente, a apetência da cortiça para biossorver mercúrio apresenta o mesmo comportamento enunciado anteriormente:

$$Hg/MQ \approx Hg+Cd/MQ > Hg/AAP > Hg+Cu/MQ \approx Hg+Cd+Pb+Cu/MQ \approx Hg+Pb/MQ > Hg+Cd+Pb+Cu/AAP$$

3.4. Modelação cinética e mecanismo do processo de bioissorção

Aplicaram-se modelos cinéticos de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem aos resultados experimentais obtidos nos diferentes estudos efetuados. Perante os resultados obtidos, e como se pode verificar pela Tabela 3, nenhum dos modelos aplicados se ajustou aos dados experimentais para o sistema contendo mercúrio, cádmio, chumbo e cobre em água de abastecimento público. Para os restantes os sistemas, verifica-se que ambos os modelos se ajustam satisfatoriamente aos resultados experimentais (Figura 33 e Tabela 3); no entanto, o modelo de pseudo segunda ordem ajusta-se melhor do que o de pseudo primeira ordem, uma vez que o ajuste da curva aos dados apresenta coeficientes de correlação ao quadrado (R^2) maiores e menores desvios padrão dos resíduos ($S_{x/y}$), em comparação com o modelo de pseudo primeira ordem. Através da estimativa efetuada pelo modelo, os valores estimados para a quantidade de mercúrio bioissorvido por grama de cortiça, no equilíbrio (q_e), é igualmente satisfatória pois o erro relativo associado é inferior a 10% em quase todas as situações.

Os parâmetros estimados pelos modelos confirmam matematicamente que a velocidade inicial do processo de bioissorção do mercúrio pela cortiça varia com a presença de outros contaminantes e com o tipo de água utilizado. A velocidade inicial do processo é superior na ausência de outros contaminantes (cádmio, chumbo, cobre ou a mistura deles), independentemente do tipo de água. Na ausência de outros contaminantes a velocidade inicial do processo de bioissorção é superior quando se utilizou água ultrapura em detrimento da água de abastecimento público. Verificou-se que a velocidade inicial estimada pelos modelos para a solução de mercúrio em água de abastecimento público foi cerca de metade da velocidade inicial na solução de água ultrapura. Nos sistemas referentes à coexistência de outros metais em solução em água ultrapura, as velocidades iniciais decaem relativamente ao sistema apenas com mercúrio, particularmente no sistema Hg/Pb/cortiça (Tabela 3).

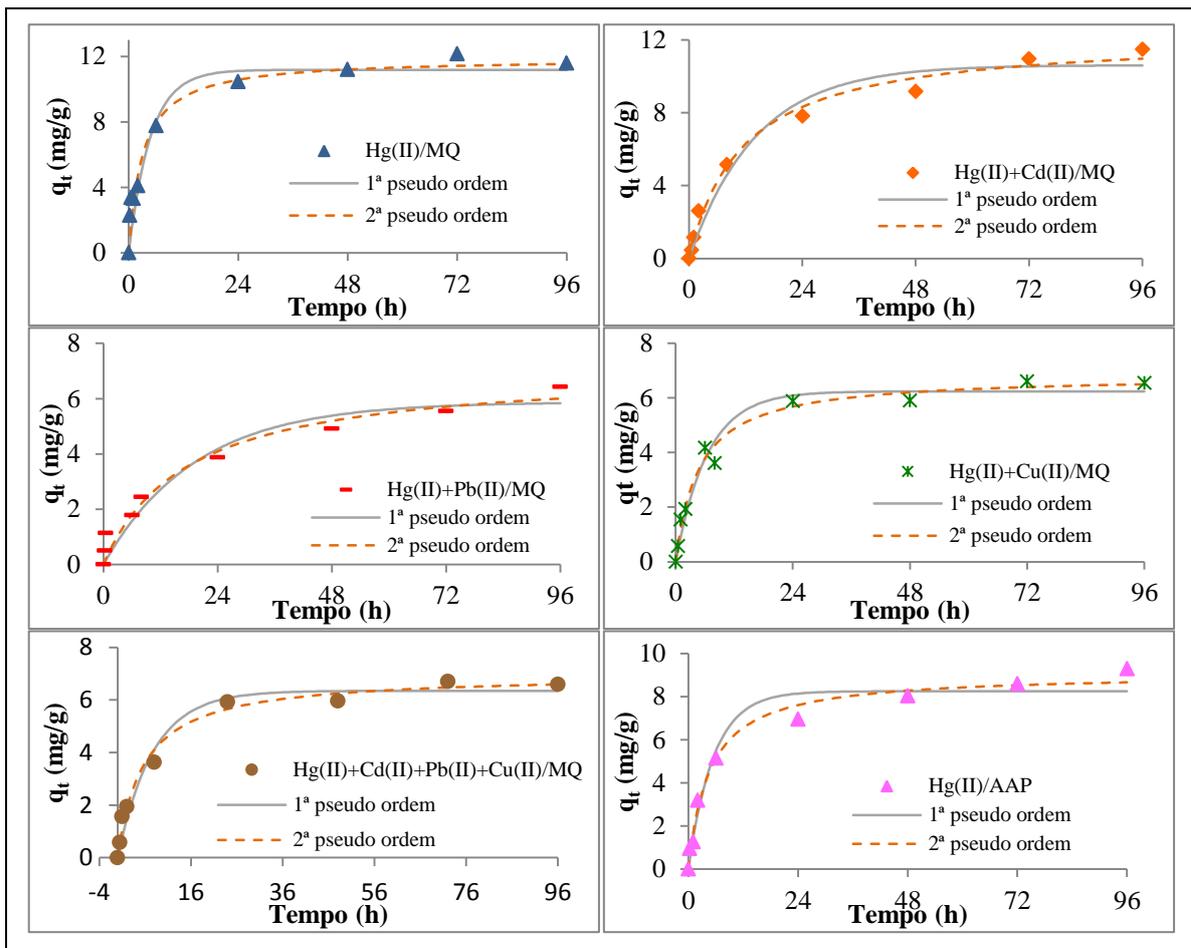


Figura 33: Valores experimentais de q_t (mg/g) e modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem para os diferentes estudos efetuados

Tabela 3: Parâmetros cinéticos de reação dos estudos efetuados

Ensaio		Pseudo primeira ordem						Pseudo segunda ordem						
		Parâmetros				Ajuste		Parâmetros				Ajuste		
		k_1 (1/h)	q_e (est) (mg/g)	v_1 (mg/g h)	Erro (%)	R^2	$S_{x/y}$	k_2 (g/mg.h)	q_e (est) (mg/g)	v_2 (mg/g h)	Erro (%)	R^2	$S_{x/y}$	
MQ*	Hg	11,6	0,256	11,2	2,9	3,1	0,94	1,12	0,031	11,9	4,4	2,9	0,97	0,84
	Hg+Cd	11,5	0,071	10,6	0,7	7,5	0,97	0,83	0,007	12,3	1,1	7,0	0,99	0,45
	Hg+Pb	6,42	0,052	5,88	0,3	8,5	0,95	0,55	0,008	7,12	0,4	10,8	0,97	0,45
	Hg+Cu	6,55	0,154	6,24	1,0	4,7	0,97	0,47	0,030	6,83	1,4	4,3	0,98	0,34
	Hg+Cd+Pb+Cu	6,60	0,130	6,35	0,8	3,8	0,97	0,46	0,026	6,98	1,3	5,7	0,99	0,32
AAP*	Hg	9,29	0,181	8,30	1,5	11,2	0,96	0,72	0,024	9,1	2,0	2,2	0,99	0,46
	Hg+Cd+Pb+Cu	3,74	2,54	2,18	6,1	36,4	0,60	0,69	1,60	2,46	9,7	34,2	0,61	0,67

* MQ – água Milli-Q; AAP – água de abastecimento público

Relativamente ao mecanismo do processo de bioadsorção de mercúrio pela cortiça, a utilização de agitação vigorosa e constante ao longo de todos os ensaios pressupõe que o passo de difusão dos íons mercúrio na solução não é o fator limitante, ou seja, o tempo que os íons de mercúrio demoram a atingir a superfície das partículas de cortiça não limita o processo de bioadsorção. Como passos preponderantes no controle da velocidade de bioadsorção, podemos ainda ter: o tempo que o mercúrio demora até atravessar o filme à superfície e atingir os poros da cortiça, a difusão intrapartícula, que equivale ao tempo que o mercúrio demora a entrar nos poros da cortiça e a percorre-los, e a bioadsorção e dessorção nos locais ativos da cortiça.

Se o gráfico de q_t em função $t^{1/2}$ for linear e passar pela origem, a difusão intrapartícula é o único passo que controla o processo de bioadsorção, caso contrário o processo poderá ser controlado pela difusão no filme ou por ambos os processos mencionados. Com base nos resultados obtidos (Figura 34), e excluindo a solução de água de abastecimento público com mercúrio, cádmio, chumbo e cobre simultaneamente, constata-se que em nenhum dos casos ocorre linearidade passando pela origem, o que indica que a difusão intrapartícula não é o único passo a controlar o processo de bioadsorção. Este mesmo resultado foi também verificado em estudos como o de Ofomaja (2010) e Wu *et al.* (2009).

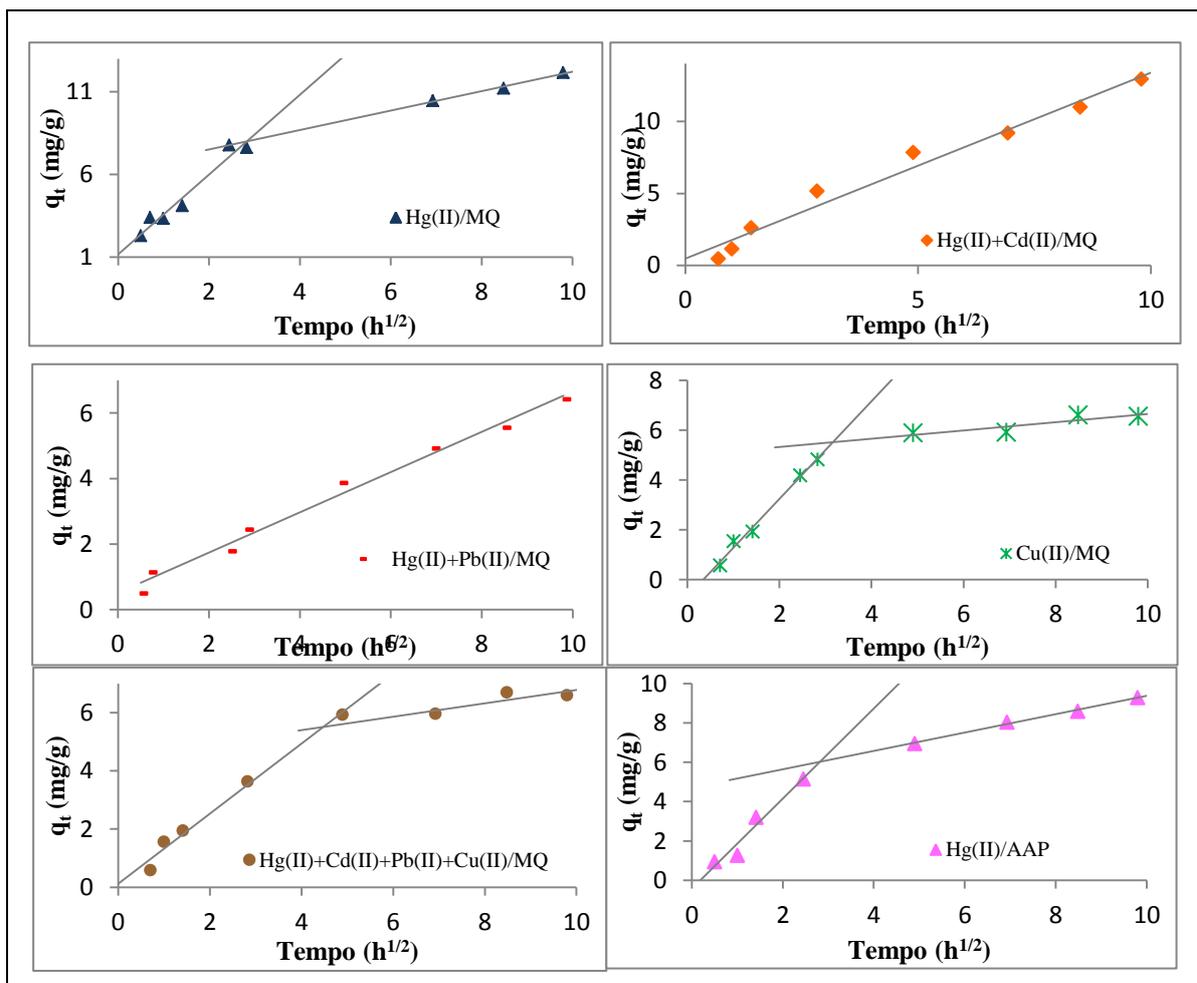


Figura 34: Mecanismo de reação de alguns estudos efetuados

Verifica-se que para a maioria dos sistemas estudados, os gráficos q_t vs. $t^{1/2}$ apresentam um aspeto semelhante, com duas seções lineares, ou seja, apresentam multilinearidade. Esta multilinearidade sugere que o passo limitante no processo de biossorção corresponde simultaneamente à difusão no filme (transferência de massa) e à difusão no poro (difusão intrapartícula). Os resultados aqui observados comparam-se com os resultados de Amin (2008), Kalavathy *et al.* (2005) e Zou *et al.* (2011).

4. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Apesar da existência de um elevado número de trabalhos que visam a procura de novos materiais para a descontaminação de águas, com o objetivo de reduzir ou mesmo remover totalmente os contaminantes, a grande maioria destes avalia a capacidade dos materiais, em situações em que as concentrações de contaminantes estudadas são muito elevadas, não sendo semelhantes às encontradas em efluentes e águas contaminadas. Um estudo que vise a aproximação a uma situação real de águas contaminadas com mercúrio (e.g. efluentes), passa por tentar reduzir a concentração inicial desse ião, partindo de uma concentração máxima que não ultrapasse a concentração permitida por lei para descarga dos contaminantes em estudo.

O atual estudo permitiu concluir que uma quantidade de cortiça apropriada a utilizar para uma solução com cerca de 50µg/L de Hg(II) é de 2,5mg de cortiça/L, e que o biossorvente em estudo tem capacidade para reduzir a concentração de mercúrio ao longo do tempo. Esta capacidade é visível em água ultrapura, em água de abastecimento público e na presença de cádmio, chumbo e cobre. Porém, a taxa de remoção de mercúrio depende do tipo de água, (água Milli-Q ou água de abastecimento público), da ausência ou presença de outros contaminantes. Para todas os estudos verificou-se que o tempo necessário para atingir o equilíbrio é entre 24 e 48 horas.

Nas condições experimentais estudadas, a capacidade máxima de biossorção de mercúrio por parte da cortiça é de 11,6mg/g, o que corresponde a cerca de 70% de remoção do metal. Este valor foi obtido na ausência de outros contaminantes e em água ultrapura. A concomitância de outros metais em solução reduz a capacidade da cortiça para remover mercúrio, apesar de se verificar que a presença de cádmio em água Milli-Q não influencia, ao contrário do chumbo, que foi o metal que apresentou maior poder de inibição da capacidade da cortiça. O mesmo se verificou para a quantidade de mercúrio biossorvida por grama de cortiça na presença dos outros metais e/ou num diferente tipo de água, q_y^{Hg+x} , e a quantidade de mercúrio biossorvida por grama de cortiça na ausência de de outros metais e em água ultrapura, q_{MQ}^{Hg} .

Em estudos futuros, seria também importante avaliar o efeito da matéria orgânica, do pH e de outros contaminantes.

5. Referências bibliográficas

- AMIN, N.K., 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223, 152-161.
- ANIRUDHAN, T.S. e RAMACHANDRA, L.D, 2008. Mercury(II) removal from aqueous solutions and wastewaters using a novel cation exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Hazardous Materials*, 157, 620-627;
- ATSDR, 2009 CERCLA. Priority List of Hazardous Substances. In, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*;
- AKSU, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40, 997-1026;
- BABEL, S. e KURNIAWAN, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Hazardous Materials*, 97, 219-243;
- BISINOTI, M.C. e JARDIM, W.F., 2004. O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no ambiente. *Química Nova*, 27, 593-600;
- BUDINOVA, T., EKINCI, E., YARDIM, F., GRIMM, A., BJÖRNBOM, E., MINKOVA, V., GORANOVA, M., 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87, 899-905;
- CHOJNACKA, K., 2010. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36, 299-307;
- CHUBAR, N., CARVALHO, J.R. e CORREIA, M.J.N., 2004A. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230, 57-65;
- CHUBAR, N., CARVALHO, J.R. e CORREIA, M.J.N., 2004B. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238, 51-58;

- CLARKSON, T.W. e MAGOS, L., 2006. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 36, 609-662;
- CORDEIRO, N., BELGACEM, M.N., GANDINI, A. E NETO, C.P., 1999. Urethanes and polyurethanes from suberin 2: synthesis and charecterization. *Industrial Crops and Products*, 10, 1-10;
- CRINI, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085;
- CUNHA, L., GOMES, A.S.,COUTINHO, F.M.B. e TEIXEIRA, V.G., 2007. Principais rotas de Síntese de Resinas complexantes de mercúrio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 145-157;
- Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, 1998. Diário da República, Série A, nº176;
- DEMIRBAS, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Hazardous Materials*, 157, 220-229;
- Directiva nº 2008.105.CE de 24 de Dezembro, 2008. Jornal oficial da União Europeia;
- EGILA, J.N., DAUDA, B.E.N., IAKA, Y.A. e JIMOH, T., 2011. Agricultural waste as a low cost adsorbent for heavy metal removal from wastewater. *International Journal of the Physical Sciences*, 6, 2152-2157;
- FAROOQ, U., KOZINSKI, J.A., KHAN, M.A. e ATHAR, M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053;
- FENG, Q., LIN, Q., GONG, F., SUGITA, S. e SHOYA, M., 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Colloid and Interface Science*, 278, 1-8;
- FERNANDES, E.M., CORRELO, V.M., CHAGAS, J.A.M., MANO, J.F. e REIS, R.L., 2010. Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Composite Science and Technology*, 70, 2310-2318;

- FIGUEIRA, P., LOPES, C.B., DANIEL-DA-SILVA, A.L., PEREIRA, E, DUARTE, A.C. E TRINDADE, T., 2011. Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surfasse functionalized magnetite particles: Application to synthetic and natural spiked waters. *Water Research*, 45, 5773-5784;
- FU, F. e WANG, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Environmental Management*, 92, 407-418;
- GADD, G.M., 2008. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28;
- GHODBANE, I. e HAMDAOUI, O., 2008. Removal of Mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studi. *Hazardous Materials*, 160, 301-309;
- GUPTA, V.K., CARROT, P.J.N., RIBEIRO, C., SUHAS, M.M.L., 2009. Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment – A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783-842;
- HAMEED, B.H. e EL-KHAIARY, M.I., 2008. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels”. *Hazarddous Materials*, 154, 639-648;
- HO, Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Hazardous Materials*, 136, 681-689;
- HSU, J.C., LIN, C.J., LIAO, C.H. e CHEN, S.T., 2008. Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As (V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design. *Chemosphere*, 72, 1049-1055;
- JIMENEZ, R.S., BOSCO, S.M. e CARVALHO, W.A., 2004. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na solução em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27, 734-738;

- KALAVATHY, M.H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S. e MIRANDA, L.R., 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H_3PO_4^- activated rubber wood sawdust. *Colloid and Interface Science*, 292, 354-362;
- KUMAR, U., 2006. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay*, 1, 033-037;
- LOPES, C.B., OTERO, M., COIMBRA, J., PEREIRA, E., ROCHA, J., LIN, Z. e DUARTE, A., 2009. Priority pollutants (Hg^{2+} and Cd^{2+}) removal from water by ETS-4 titanosilicate. *Desalination*, 249, 742-747;
- LOPES, C.B., OTERO, M., COIMBRA, J., PEREIRA, E., ROCHA, J., LIN, Z. e DUARTE, A., 2007. Removal of low concentration Hg^{2+} from natural waters by microporous and layered titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 325-332;
- LOPEZ-MESAS, M., NAVARRETE, E.R., CARRILLO, F. e PALET, C., 2011. Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chemical Engineering*, 174, 9-17;
- MILLER, J.N. e MILLER, J.C., 2000. Statistics and chemometric for analytical chemistry, 4th edition, Prentice Hall;
- MORAES, A.M.C., MOREIRA, A.C. e APPOLONI, C.R., 2007. Determinação da porosidade da cortiça através da metodologia de transmissão de raios gama e análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura. *International Nuclear Atlantic Conference*;
- MOHAN, D. e SINGH, K.P., 2002. Single- and multi- component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, 36, 2304-2318;
- OFOMAJA, A.E., 2010. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mangonia wood sawdust. *Bioresource Technology*, 101, 5868-5876;

- OLIVEIRA, J.R.C., 2011. Remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas utilizando cortiça. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro;
- PARK, D., YUN, Y.S. e PARK, J.M., 2010. The past, present and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102;
- PEREIRA, H., ROSA, M.E. e FORTES, M.A., 1987- The cellular structure of cork from *Quercus Suber L.* *Iawa Bulletin*, 8, 213-218;
- PIRRONE, N., CINNIRELLA, S., FENG, X., FINKELMAN, R.B., FRIEDLI, H.R., LEANER, J., MASON, R., MUKHERJEE, A.B., STRACHER, G.B., STREETS, D.G. e TALMER, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10, 4719-4752;
- PSAREVA, T.S., ZAKUTEVSKYY, O.I., CHUBARA, N.I., STRELKO, V.V., SHAPOSHNIKOVA, T.O., CARVALHO, J.R. e CORREIA, M.J.N., 2005. Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 252, 231-236;
- QIU, H., PAN, B.C., ZHANG, Q. e ZHANG, Q., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Zhejiang University Science A (Applied Physics & Engineering)*, 10, 716-724;
- RAO, M.M., REDDY, D.H.K.K., VENKATESWARLU, P. e SETHAIA, K., 2009. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *Environmental Management*, 90, 634-643;
- ROCHA, S.M., GOODFELLOW, B.J., DELGADILLO, I., NETO, C.P. e GIL, A.M., 2001. Enzymatic isolation and structural characterization of polymeric suberin of cork from *Quercus suber L.* *International Journal of Biological Macromolecules*, 28, 107-119;
- ROTHENBERG, S.E., AMBROSE, R.F. e JAY, J.A., 2008. Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA. *Environmental Pollution*, 154, 32-45;

- SAHA, B. e ORVIG, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2959-2972;
- SALAM, O.E. A., REIAD, N.A. e ELSHAFEI, M.M., 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Advanced Research*, 2, 297-303;
- SILVA, S.P., SABINO, M.A., FERNANDES, E.M., CORRELO, V.M., BOESEL, L.F. e REIS, R.L., 2005. Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50,345-365;
- TAVARES, D.S.S., 2010. Remoção de arsénio de águas usando um bioresíduo como adsorvente. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro;
- TIPPING, E., 2005. Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma*, 127, 293-304;
- TÜZÜN, Í., BAYRAMOGLU, G., YALÇIN, E., BASARAN, G., ÇELIK, G. e ARICA, M.Y., 2005. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Management*, 77, 85-92;
- VILLAESCUSA, I., FIOL, N., CRISTIANI, F., FLORIS, C.O., LAI, S. e NURCHI, V.M., 2002. Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron*, 21, 1363-1367;
- WANG, J.L. e CHEN, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226;
- WU, F.C., TSENG, R.L. e JUANG, R.S., 2009. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering*, 153, 1-8;

- YARDIM, M.F., BUDINOVA, T., EKINCI, E., PETROV, N., RAZVIGOROVA, M. e MINKOVA, V., 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*, 52, 835-841;
- YAYAYURUK, O., HENDEN, E. e BICAK, N., 2011. Determination of Mercury (II) in the Presence of Methylmercury after Preconcentration Using Poly(acrylamide) Grafted onto Cross-linked Poly (4-vinyl pyridine): Application to Mercury Speciation. *Analytical Sciences*, 2, 833-838;
- ZHANG, F.S., NRIAGU, J.O. e ITOH, H., 2005. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39, 389-395;
- ZOU, X., PAN, J., OU, H., WANG, X., GUAN, WW. e LI, C., 2011. Adsorptive removal of Cr(III) and Fe(III) from aqueous solution by chitosan/attapulgitite composites: Equilibrium, thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering*, 167, 112-121.

Acessos a locais da Internet

- Associação Portuguesa de Cortiça (APCOR) – www.apcor.pt/artigo/235.htm (último acesso em Novembro 2011);
- Blogspot – ateismointeligente.blogspot.com/2010/08/absurdas-crencas-antigas.html (último acesso em Setembro 2011);
- Corque – corquedesign.com (último acesso em Novembro 2011);
- IPAC - www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC002.pdf (último acesso em Maio 2012);
- Rota da Cortiça – www.rotadacortiça.pt (último acesso em Novembro 2011);
- Wikipedia - pt.wikipedia.org/wiki/Montado (último acesso em Dezembro 2011).