



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Inês Craveiro Miranda

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS DE BAIXO CUSTO NA
REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS DE ESCORRÊNCIA
DE UMA ANTIGA ÁREA MINEIRA:
O CASO DE ESCÁDIA GRANDE, GÓIS**

**Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, na área de
Especialização em Tecnologia e Gestão Ambiental, orientada pela Doutora
Paula Carvalho e pelo Professor Doutor Rui Martins e apresentada ao
Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra.**

Setembro de 2022

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Departamento de Engenharia Civil

Inês Craveiro Miranda

**Aplicação de materiais de baixo custo na remoção
de arsénio em águas de escorrência de uma
antiga área mineira:
O caso de Escádia Grande, Góis**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Ambiente, na área de Especialização em Tecnologia e Gestão Ambiental,
orientada pela Doutora Paula Carvalho e pelo Professor Doutor Rui Martins.

Esta Dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC
declina qualquer responsabilidade, legal ou outra, em relação a erros ou omissões que possa conter.

Setembro de 2022



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e ajuda de várias pessoas, e por isso quero prestar assim o meu agradecimento a todos. Em primeiro lugar à minha orientadora Doutora Paula Carvalho por toda a disponibilidade, preocupação, paciência e conhecimento que me transmitiu durante toda a realização desta dissertação. Também ao Professor Doutor Rui Martins, meu co-orientador pela disponibilidade constante e ajuda durante todo este período. Um agradecimento especial também à Eva Domingues por todo o tempo e conhecimento disponibilizado e também por toda a paciência para comigo, sem ela também não teria sido possível.

Quero também agradecer à Professora Doutora Carla Patinha e ao Doutor Pedro Pato do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro pela obtenção das análises químicas realizadas no ICP-MS e no HPLC e à Engenheira Cristina Sequeira do mesmo departamento pela obtenção das análises granulométricas.

Quero também agradecer a todos os meus amigos, por todo o apoio, carinho, momentos de descontração e também partilha de ideias que foram existindo ao longo deste período, foram sem dúvida bastantes importantes durante este processo. Por último, gostaria de agradecer à minha mãe, à minha avó e ao meu irmão por todo o apoio que me deram e por acreditarem sempre em mim.

A todos, o meu sincero obrigada!

Inês Miranda

Resumo

A falta de planeamento ambiental em antigas explorações mineiras causou um passivo ambiental em várias áreas mineiras abandonadas por todo o mundo. Como resultado da exploração ficou ao abandono antigas galerias de mina e escombrelas que libertam elementos potencialmente tóxicos para o ambiente constituindo fontes de poluição, mesmo após décadas do seu abandono. O arsénio é um dos elementos potencialmente tóxicos que segundo a literatura está presente na maioria das áreas abandonadas em todo mundo, sendo um metalóide com elevada toxicidade.

A antiga mina de Escádia Grande (Au-Ag) é uma mina que foi desativada na década de 50 do século passado, mas os estudos ambientais mostram que continua a causar impacto ambiental nos solos, águas e sedimentos de corrente, sendo o arsénio, o elemento que causa maior preocupação ambiental e risco para a saúde humana.

A melhoria do estado ambiental dos recursos hídricos recorrendo a medidas de remediação sustentáveis, ao nível económico e ambiental tem tido uma grande evolução na última década. Neste trabalho testou-se novos métodos de remoção do arsénio em águas contaminadas, recorrendo a bioadsorventes, de baixo-custo, ambientalmente sustentáveis. Desenvolveram-se vários ensaios em ambiente laboratorial utilizando várias quantidades da espécie *Corbicula fluminea* como adsorvente com vista a perceber a sua eficácia na remoção do arsénio e atingir concentrações de arsénio inferiores a 10 µg/L na água. Para tal fizeram-se testes em a) soluções preparadas com várias concentrações de arsénio; b) na água amostrada na escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande. Os ensaios mostraram que a maior eficácia de remoção do arsénio aconteceu para uma massa de adsorvente de 2,005g ao fim de 2 dias. Esta espécie para além de se ser uma espécie invasora, ter baixo-custo de utilização e ser um método ambientalmente sustentável é uma boa solução de remediação de águas com valores de pH próximos de neutro e contaminadas em arsénio.

Palavras-chave: Mina abandonada, água de escorrência, arsénio, remediação, *Corbicula fluminea*.

Abstract

The lack of environmental planning in former mining activities has caused an environmental liability in several abandoned mining areas around the world. As a result of the exploitation, old mine galleries and mine dumps were abandoned, releasing potentially toxic elements into the environment, constituting sources of pollution, even after decades of abandonment. Arsenic is one of the potentially toxic elements that, according to the literature, is present in most abandoned areas around the world, being a metalloid with high toxicity.

The former Escádia Grande mine (Au-Ag) is a mine that was deactivated in the 1950s, but environmental studies show that it continues to cause an environmental impact on soils, water and stream sediments, with arsenic being the element that causes the greatest environmental concern and risk to human health.

The improvement of the environmental status of water resources using sustainable remediation measures, at an economic and environmental level, has had a great evolution in the last decade. In this work, new methods to remove the arsenic in contaminated waters were tested, using low-cost, environmentally sustainable bioadsorbents. Several tests were carried out in a laboratory environment using various amounts of the species *Corbicula fluminea* as an adsorbent to understand its effectiveness in removing arsenic and achieving arsenic concentrations below 10 µg/L in water. To achieve this objective, tests were carried out in a) solutions prepared with various concentrations of arsenic; b) in the water sampled in the former mine drainage gallery of Escádia Grande. The tests showed that the highest arsenic removal efficiency occurred for an adsorbent mass of 2.005g after 2 days. This species, in addition to be invasive, is a low cost and an environmentally sustainable method, therefore, is a good solution for the remediation of waters with a circum-neutral pH values contaminated with arsenic.

Keywords: Abandoned mine, mine drainage, arsenic, remediation, *Corbicula fluminea*.

Índice

1	Introdução.....	1
2	Arsénio	1
2.1	Tecnologias de remoção de metais	3
2.2	Fatores que influenciam a adsorção	6
2.2.1	pH	6
2.2.2	Temperatura.....	7
2.2.3	Tempo de contacto.....	7
2.2.4	Razão líquido/sólido	7
2.2.5	Características do adsorvente	8
3	Enquadramento da zona de estudo	9
3.1	Localização geográfica e enquadramento geológico	9
3.2	Enquadramento topográfico, climático e hidrológico.....	11
4	Materiais e Técnicas analíticas.....	13
4.1	Amostragem e análises <i>in situ</i>	13
4.2	Técnicas analíticas	14
4.2.1	Cromatografia Iónica	14
4.2.2	Espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS).....	16
4.3	Testes de adsorção em descontínuo	18
4.3.1	Amostragem e preparação do agente adsorvente	18
4.3.2	Preparação das soluções de Arsénio	19
4.3.3	Ensaio de adsorção em <i>batch</i>	20
4.3.4	Ensaio com água de escorrência da antiga galeria de mina	20
4.4	Testes de adsorção em contínuo e avaliação da capacidade de regeneração do material	20
5	Resultados e discussão	22
5.1	Parâmetros físico-químicos.....	22
5.2	Análise química completa da água	22
5.3	Curva granulométrica da amostra de bioadsorvente.....	23
5.4	Testes de adsorção em descontínuo	24
5.4.1	Testes com solução sintética.....	24

5.4.2	Testes com a água recolhida na antiga galeria de mina.....	29
5.5	Isotérmicas de adsorção	33
6	Conclusão.....	41
6.1	Propostas para trabalhos futuros	41
7	Referências Bibliográficas	43

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama Eh-pH para espécies de As na fase aquosa do sistema As – O ₂ – H ₂ O (25°C e 1bar) (adaptado de Smedley e Kinniburgh, 2002).....	2
Figura 3.1 - Localização da área de estudo no mapa de Portugal.	10
Figura 3.2 - Extrato geológico relativo à localização da antiga galeria de mina de Escádia Grande (adaptado de Carvalho et al, 2017).	11
Figura 4.1- Antiga galeria de mina de Escádia Grande e sua escorrência.....	13
Figura 4.2- Cromatografia líquida de alta performance (HPLC) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.....	15
Figura 4.3- Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.	17
Figura 4.4- Esquema do sistema para os testes de adsorção em contínuo.	21
Figura 5.1 - Percentagem da massa cumulativa vs. diâmetro.....	24
Figura 5.2- Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e a concentração de arsénio para testes com solução de concentração de 500 µg/L de arsénio.	27
Figura 5.3- Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e a percentagem de remoção de arsénio para testes com solução de concentração de 500 µg/L de arsénio.	27
Figura 5.4- Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e o valor de q _e para testes com solução de concentração de 500 µg/L de arsénio.	28
Figura 5.5- Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e a concentração de arsénio para testes com água de escorrência da antiga galeria de mina.....	30
Figura 5.6- Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e a percentagem de remoção de arsénio para testes com água de escorrência da antiga galeria de mina.	30
Figura 5.7 Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e o valor de q _e para testes com água recolhida da antiga galeria de mina.	31
Figura 5.8- Modelos matemáticos associados à solução de concentração de 500 µg/L de arsénio ao fim de 1 dia.....	35

Figura 5.9- Modelos matemáticos associados à solução de concentração de 500 µg/L de arsénio ao fim de 2 dias.	36
Figura 5.10- Modelos matemáticos associados à água de escorrência da antiga galeria de mina ao fim de 1 dia.	37
Figura 5.11- Modelos matemáticos associados à água de escorrência da antiga galeria de mina ao fim de 2 dias.....	38

Índice de Quadros

Quadro 2.1 – Taxas de remoção de arsénio de águas poluídas utilizando vários bioadsorventes	5
Quadro 3.1- Valores de precipitação total e temperatura média para a estação meteorológica de Coimbra/Cernache correspondente ao ano hidrológico 2020-2021 (dados retirados do IPMA).....	12
Quadro 4.1- Limites de deteção (mg/L, à exceção do fosfato em µg/L) dos aniões analisados na água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande.....	16
Quadro 4.2- Limites de deteção dos elementos maiores (Na, K, Ca, Mg) (mg/L) e dos elementos traço (µg/L) na água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande	18
Quadro 4.3 - Concentrações para os elementos presentes no canal de Mira (adaptado de APA, 2018).....	19
Quadro 5.1- Propriedades físico-químicas da água de escorrência da antiga da galeria de mina de Escádia Grande (colheita de setembro de 2021).....	22
Quadro 5.2- Composição química da água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande	23
Quadro 5.3 - Percentagem cumulada relativas à análise do tamanho das partículas do bioadsorvente.....	24
Quadro 5.4 - Dados relativos aos testes de adsorção em descontínuo realizados com a solução a concentração de 500 µg/L.....	26
Quadro 5.5 - Dados relativos aos testes de adsorção em descontínuo realizados com a água recolhida na antiga galeria de mina	29
Quadro 5.6 Concentrações obtidas para os diferentes elementos químicos nos testes de adsorção com a água de escorrência da antiga galeria de mina.....	32
Quadro 5.7 - Parâmetros R_L	34
Quadro 5.8 - Valores das variáveis e dos erros associados a cada um dos modelos matemáticos relativamente à solução de concentração de 500 µg/L de arsénio.....	39
Quadro 5.9 - Valores das variáveis e dos erros associados a cada um dos modelos matemáticos relativamente à água recolhida na antiga galeria de mina.....	39

1 Introdução

A atividade mineira foi, em tempos, uma das principais atividades industriais em Portugal (Caxaria, 2012), pois daí eram extraídos vários recursos minerais, no entanto, a desativação não planeada ambientalmente de muitas minas resultou num grande passivo ambiental por todo o mundo (Ruiz-Mallén e Heras, 2020). Muitas minas são desativadas, deixando ao abandono as escombrelas e galerias de mina que libertam elementos potencialmente tóxicos para o meio ambiente (Carvalho et al., 2017) não sendo analisado de forma correta todos os problemas que podem advir dessa mesma mina. As águas de escorrência das galerias de mina e escombrelas são o principal condutor dos poluentes e metais para o meio ambiente (Gonçalves, 2014). Alguns dos metais que mais facilmente são encontrados nestas águas de escorrência são o arsénio (As), o chumbo (Pb), o mercúrio (Hg), zinco (Zn), ferro (Fe) e o cobre (Cu), e consequentemente a exposição a estes elementos acarreta vários problemas para a saúde humana (Gonçalves, 2014).

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) servem para definir as prioridades do desenvolvimento sustentável a nível global para o ano de 2030 e concentra-se em 17 objetivos, um deles a ODS 6 – água potável e saneamento, e a ODS 15 – proteger a vida terrestre, nos quais se torna fundamental garantir a qualidade da água e dos ecossistemas que lhes estão dependentes. Apesar de nenhuma das metas de ambos os ODS ser diretamente relacionado com a atividade mineira e minas abandonadas, há outras obrigações intrínsecas a terem de ser respeitada. Para isso é necessário que haja uma conservação e se possível, uma reciclagem da água desta atividade. Deve ser feito uma monitorização da qualidade da água não só à saída da galeria de mina, mas também ao redor da mesma e claro, um gestão desta água. No caso da proteção da vida terrestre (ODS 15) passa-se a mesma coisa, não há metas concretas que relacionem a atividade mineira, no entanto, prevê-se que exista uma preservação do ecossistema em redor das minas e necessidade de alcançar impactos positivos, tentando evitar impactos que possam ter um papel negativo no habitat em redor (World Economic Forum, 2016).

Em Portugal vigora a *Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de outubro de 2000* que tem como objetivos estabelecer um enquadramento para a proteção das massas de água, evitando a sua degradação e também promovendo um consumo de água sustentável, tentando assegurar a diminuição da poluição das águas de superfície interiores, das águas de transição, das costeiras e das águas subterrâneas. Esta mesma diretiva define massa de águas de superfície como sendo uma massa significativa e particular de uma água de superfície (rio ou canal, um troço de ribeiro) e também que o estado destas águas de superfície é definido em função do estado ecológico e químico destas águas podendo ser considerado um bom estado destas águas quando se encontra uma massa de águas de superfície em que os parâmetros anteriormente referidos sejam considerados no mínimo bons. Por isso, a composição química, em especial, a concentração de elementos traço permite conhecer a qualidade das massas de água.

Tendo em conta as alterações climáticas e a escassez de água é necessário que se promovam formas de aumentar a acessibilidade à água e torná-la potável. A descontaminação das águas tem sido investigada de diversas formas, incluindo o desenvolvimento de técnicas cada vez mais sustentáveis, para que cumpram os requisitos que se encontram nos decretos-lei referentes à qualidade da água. No decreto-Lei nº152/2017 de 7 de dezembro, este que tem como principal objetivo a proteção das pessoas dos efeitos nocivos associados a uma possível contaminação, contendo valores paramétricos para a água que tem como finalidade o consumo humano. No anexo I, parte II deste decreto-lei o valor paramétrico do arsénio é de 10 µg/l As.

A antiga mina de Escádia Grande mostra que apesar de estar desativada há várias décadas, continua a provocar contaminação nas águas, sedimentos e solos da área envolvente. A água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande encontra os efluentes a jusante e a praia fluvial na Roda Fundeira, Góis, provocando contaminação desta água que é usada para fins balneares, mas também é usada para rega pelas povoações próximas. A descontaminação das águas de antigas áreas mineiras é essencial não só pela saúde das populações envolventes, mas também pela proteção dos ecossistemas.

O objetivo desta dissertação é a descontaminação de água de escorrência da galeria da uma antiga mina de Escádia Grande, que apresenta valores de pH próximos de neutros, com recurso a técnicas de remediação com bivalves. Para tal utilizou-se uma espécie de bivalves, *Corbicula fluminea*, uma espécie invasora, com vista à utilização das suas conchas como adsorvente. Os principais objetivos específicos são: a) compreender a evolução na remoção de arsénio ao longo do tempo, com diferentes massas de adsorvente; b) avaliar a adsorção de outros metais, com diferentes massas de adsorvente e em diferentes tempos

2 Arsénio

O arsénio é um metalóide que em quantidades significativas torna-se perigoso não só para o ambiente, mas também para os seres vivos. Os metalóides e os metais não podem ser degradados quimicamente, nem biologicamente, o que faz com que acabem por se acumular nos organismos vivos, num processo designado de bioacumulação (Noman et al., 2022). Normalmente os metais pesados tendem a libertar-se de forma natural ou com a atividade humana através da incineração ou pesticidas e a maior forma de propagação destes metais é através do ar, mas também pode haver esta propagação através do solo ou da água. O arsénio não foge à exceção e também tem uma forte propagação a nível do ar e, portanto, tem de ser controlado seguindo o decreto-Lei nº102/2010 de 23 de setembro (APA, 2021).

Podemos encontrar o metalóide arsénio em vários depósitos minerais, nos sulfuretos arsenopirite e pirite arsenífera ou associado a outros sulfuretos. Este metal é o vigésimo elemento com maior quantidade dispersa na crosta terrestre, sendo a sua concentração na crosta terrestre entre 1 e 1,8 mg/kg (Masuda, 2018), porém a forma como ele é libertado pode ter várias fontes. Atividades como queima de combustível, atividade industrial, utilização de pesticidas, atividades vulcânicas, atividade mineira são exemplos de fontes de libertação deste metal para o meio ambiente (Vieira, 2016).

Existem diversas características físico-químicas, como o pH e o potencial de oxidação-redução que podem afetar a toxicidade, a solubilidade e também a mobilidade do arsénio (Simões, 2014). O arsénio pode formar diferentes espécies químicas. É na sua forma inorgânica que o arsénio tem maior grau de toxicidade, como por exemplo o arsénio trivalente, arsenito, bem mais tóxico que o arsénio pentavalente, arseniato. Mesmo assim, a arsina (AsH_3) é a forma mais tóxica que o metal arsénio pode tomar, mas como tem uma característica de volatilização, não consegue associar-se a concentrações capazes de contaminação (Barbosa, 2019).

A presença de As(III) e As(V) está relacionada a fatores físicos, químicos e biológicos, em que a nível biológico é possível que os microrganismos tenham um papel bastante importante já que existem diversas bactérias que conseguem ter a habilidade de transformar As(III) em As(V) e o inverso. Na figura 2.1 podemos ver a distribuição das espécies de arsénio face aos valores de pH e Eh. No entanto, nos ambientes mais redutores a forma de As(OH)_3 é a mais tóxica e difícil de eliminar. Por outro lado, o arseniato encontra-se na forma de H_3AsO_4 (ácido arsénico) e os seus produtos de dissociação são mais dominantes (H_2AsO_4^- ; HAsO_4^{2-} ; AsO_4^{3-}) nas condições opostas, ou seja, em condições oxidantes a um pH de valor ácido ($\text{pH} > 7$) e em ambientes aquosos (Montoya, 2015).

Conseguir compreender todo o comportamento geoquímico do arsénio e a forma como ele se mobiliza permite compreender como é adsorvido ou libertado em solução, permitindo desenvolver técnicas capazes da sua remoção dos sistemas aquáticos e solos contaminados. A carga química é importante quando conjugada com o pH, por exemplo, sendo a carga do

arsenito neutra para um pH igual a 7, esta já não será removida com tanta facilidade, noutra perspetiva, o arseniato tem uma carga negativa que por sua vez facilita a remoção tendo esta uma elevada eficiência (Gomes, 2011).

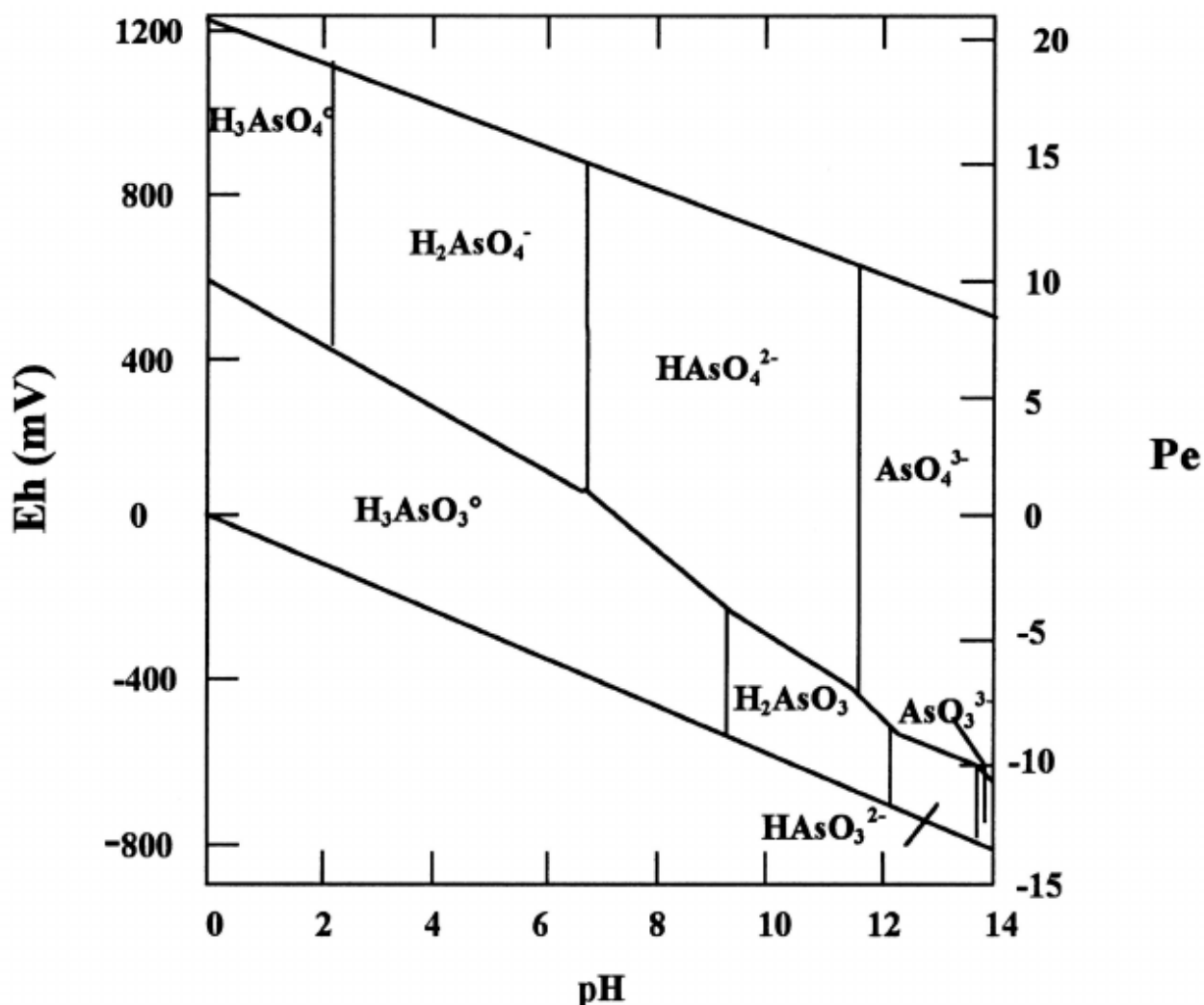


Figura 2.1 – Diagrama Eh-pH para espécies de As na fase aquosa do sistema As – O₂ – H₂O (25°C e 1bar) (adaptado de Smedley e Kinniburgh, 2002).

Alertas criados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) revelam que países como a Argentina, China, México e Estados Unidos estão a ser afetados por grandes quantidades de arsénio, principalmente referente às águas subterrâneas, sendo que por vezes este metalóide também pode ser encontrado em peixes, mariscos, carne, frango e cereais. Também pode haver perigo para pessoas que fumam, pois, por vezes as plantações de tabaco podem ter algum tipo

de contacto se a plantação for feita em solo que possa conter este metal (ONU, 2013), no entanto, isto pode acontecer com todas as outras plantas devido à bioacumulação típica dos metais. As doenças associadas a esta exposição, se prolongada, são o cancro, lesões na pele, problemas no desenvolvimento, doenças cardiovasculares, diabetes e possíveis danos a nível do sistema nervoso (Navas-Acien et al., 2006). Devido a toda esta problemática, a OMS considera que o arsénio pertence aos 10 elementos químicos que geram uma maior preocupação a nível da saúde pública (ONU, 2013).

Sendo o arsénio e vários outros metais pesados, um grande problema para saúde humana e para o ambiente, tem sido necessário que sejam aplicadas formas de tratar da descontaminação dos locais afetados. A biorremediação é uma forma de fazer esta descontaminação que utiliza normalmente bactérias, mas também fungos, algas e plantas, no entanto tem sido posta em prática o uso de bivalves com esta finalidade (Catarino, 2016). A biorremediação traz vários aspetos positivos quanto à sua utilização isto porque se trata de um processo natural e acaba por descontaminar águas e solos sem ter que ser necessário a mobilização dos poluentes (Catarino, 2016). Outra vantagem associada à biorremediação é o facto de ser um método baixo custo (Alexander, 2016).

Por outro lado, também existem limitações relativamente a este processo, como o facto de este estar limitada aos compostos biodegradáveis e nem todos têm esta capacidade de terem uma rápida e completa degradação. Outro problema que pode estar associado é a questão de que, por vezes, a quantidade de poluente ser baixo o que faz com que os microrganismos não tenham a capacidade de produção de enzimas necessárias e, por outro lado, quando as quantidades são altas estes mesmos microrganismos podem acabar por não conseguir qualquer tipo de influência (Catarino, 2016).

2.1 Tecnologias de remoção de metais

Algumas tecnologias de remoção de arsénio que já foram estudadas e postas em prática em alguns casos são: oxidação, oxidação química in situ, adsorção, troca iónica e filtração por membrana, biorremediação e fitorremediação.

O Bangladesh é um país fortemente afetado por esta problemática sendo que dados da ONG HRW (Organização Não Governamental Human Rights Watch) estimam que a água contaminada neste país chega a matar cerca de 43 mil pessoas por ano principalmente em zonas rurais (Globo, 2016). A concha de ostra foi utilizada com vista a adsorção de As (III), tendo ocorrido a remoção de As na ordem dos 93% (Rahamn et al., 2008) (Quadro 2.1).

A planta, *Fístula Cassia*, também conhecida por “chuva-de-ouro”, foi utilizada para remover As (III) e As (V). O máximo de taxa de remoção alcançado para o As (III) foi de 78,1% para um valor de pH igual a 6 e no caso do As (V) foi alcançada uma remoção de 84,8% para um

valor de pH igual a 2. Conseguiram provar com estas experiências que a *Fístula Cassia* pode realmente funcionar bem como adsorvente na questão de remoção de arsénio (Alam et al., 2018) (Quadro 2.1).

Outros estudos utilizam como adsorventes, espiga de milho, casca de castanha, semente de ameixa java, resíduos de chá, casca de ovo e casca de romã na remoção de arsénio (Shakoor et al., 2019). Todos estes adsorventes foram lavados, secos e por fim moídos e peneirados para que fosse possível uma homogeneidade do adsorvente (< 250µm) (Shakoor et al., 2019). A casca de ovo e a semente de ameixa são os melhores adsorventes neste estudo, visto que conseguiram atingir taxas de redução entre 85% e 87% para o As (III) e valores de taxa de remoção entre 67% e 71% para o As (V). Bastou assim 1 g de um destes dois adsorventes para chegar a valores mais baixos que 10µg/L para 1L de água contaminada com As. Qualquer um destes adsorventes pode no final da sua utilização ser queimado fazendo com que haja uma redução da volatilização de As e mais tarde serem depositados num aterro adequado (Shakoor et al., 2019) (Quadro 2.1).

A concha de ostra e o mexilhão foram testados na remoção de arsénio, crómio e mercúrio de águas (Seco-Reigosa et al., 2012). Foi testada a taxa de remoção usando como adsorvente casca de mexilhão calcinada e também uma mistura de resíduos (47% de casca de mexilhão calcinada, 47% de lodo de esgoto e 6% de cinza de madeira). Os resultados obtidos com esta experiência foram positivos, tendo sido possível uma taxa de remoção de As (V) de cerca de 97%-99% com a casca de mexilhão calcinada como adsorvente e de 88%-99% com a mistura de resíduos como adsorvente. No caso do Cr (VI) também há valores mais motivadores com a mistura de resíduos como adsorvente sendo que conseguiram uma percentagem de remoção entre 30% e 88%, enquanto com a casca de amêijoia calcinada os valores já rondaram entre 11% e 30%. Relativamente ao mercúrio também foi nítido que a maior adsorção deste composto ocorreu com a mistura de resíduos, tendo alcançado valores de remoção sempre superiores a 98%. Conclui-se neste estudo que a mistura de resíduos é a melhor opção para adsorvente (Seco-Reigosa et al., 2012) (Quadro 2.1).

As conchas de sílica diatomácea têm também um grande potencial adsorvente, sendo um adsorvente natural, mas também, de baixo custo. Estudos desenvolvidos indicam que o adsorvente bruto e modificado (1g/L), este último modificado quimicamente com 3-Mercaptopropyl-thimethoxysilane (MPTMS) e 3-Aminopropyl-trimethoxysilane (APTMS) possuem a capacidade máxima de adsorção de 3,53 mg/g e de 10,99 mg/g (Zhang et al., 2015) (Quadro 2.1).

Quadro 2.1 – Taxas de remoção de arsénio de águas poluídas utilizando vários bioadsorventes

Adsorvente	Condições do teste	Condições ótimas	Resultados	Referências
Concha de ostra	Dimensão da concha: (600-425) μm , (425-355) μm e <355 μm	< 355 μm	Para as condições ótimas foi atingido uma taxa de remoção de As(III) de 93%	(Rahman et al., 2008)
	Quantidade de adsorvente: 2g - 8g	6g		
	Taxa de fluxo: 1,7mL/min - 6,7mL/min	1,7 mL/min		
	Concentração inicial de As (III): 50 $\mu\text{g/L}$ - 500 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$		
	pH: 2 - 14	pH: 6,5		
Fistula Cassia	Dimensão do adsorvente: <250 μm	<250 μm	Para as condições ótimas conseguiu-se uma taxa de remoção entre: Para As(III): 70,5% - 78,1% Para As(V): 78,6% - 84,8%	(Alam et al., 2018)
	Quantidade de adsorvente: 1g/L - 8g/L	Para As (III): 6g/L Para As (V): 4g/L		
	Agitação: 100rpm - 450rpm	Para As (III): 400rpm Para As (V): 350rpm		
	Tempo de contacto: 10min - 90min	Retiradas amostras ao longo do tempo		
	Concentração inicial de As: 0,5mg/L - 5mg/L	Para As (III): 4mg/L Para As (V): 2mg/L		
	pH: 1-10	Para As (III): 6 Para As(V): 2		
	Temperatura: 27°C - 80°C	27°C		
Casca de ovo	Quantidade de adsorvente: 1g/L - 16g/L	1g/L	Para as condições ótimas conseguiu-se uma taxa de remoção de: Para As (III): 85% Para As (V): 67%	(Shakoor et al., 2018)
	pH: 3-10	Para As (III): 7 Para As(V): 6,5		
	Concentração inicial de As: 0,01mg/L - 7mg/L	5mg/L		
	Tempo de contacto: \approx 1min - 24h	Retiradas amostras ao longo do tempo		
Semente de ameixa	Quantidade de adsorvente: 1g/L - 16g/L	1g/L	Para as condições ótimas conseguiu-se uma taxa de remoção de: Para As (III): 87% Para As (V): 71%	(Shakoor et al., 2018)
	pH: 3-10	Para As (III): 7 Para As(V): 4-5,3		
	Concentração inicial de As: 0,01mg/L - 7mg/L	5mg/L		
	Tempo de contacto: \approx 1min - 24h	Retiradas amostras ao longo do tempo		
Concha de sílica diatomácea modificada	pH: 2 - 10	4	Para as condições ótimas conseguiu-se uma capacidade máxima de remoção de 10,99mg/g	(Zhang et al., 2015)
	Concentração inicial de As: 0,75mg/L - 22,5mg/L	12mg/L		
	Tempo de contacto: indefinido	1h		
	Temperatura: 25°C - 55°C	25°C		
	Quantidade de adsorvente: 1g/L	1g/L		

Para além da adsorção, existem outros métodos de remoção de arsénio de um meio líquido, tal como processos de precipitação, eletrodialise e separação por membrana. Os processos de precipitação ou co-precipitação baseiam-se na mistura de compostos químicos à água contaminada para que se formem assim precipitados (ou co-precipitados), e os contaminantes deixem estar em solução. No caso específico do arsénio, não há formação de precipitado, mas sim absorvido pelos precipitados, sendo que, mais tarde pode então ser filtrado ou sedimentado (Vilar, 2006). Quando precipitam sulfuretos têm uma solubilidade inferior ao de hidróxidos e carbonatos, permitindo uma maior retenção de contaminantes no precipitado. A dissolução normalmente é uma reação que ocorre mais facilmente a valores de pH baixos (Vilar, 2006).

A separação por membrana é um processo de remoção de metais pesados que exige que seja utilizada a pressão, mas nem sempre pode ser feita a utilização deste processo sendo que, é preciso avaliar sempre que contaminantes e quais as características da água para saber que restrições pode haver relativamente a este processo. Basicamente este processo utiliza uma membrana que funcionará como uma barreira deixando que haja passagem de certos compostos, mas não permitindo a passagem a todos e neste procedimento vigora a regra de gradiente de pressão (diferentes pressões entre os dois lados da barreira) (Sousa, 2013). Dentro deste procedimento pode haver outras vertentes: microfiltração e ultrafiltração utilizam uma membrana de baixa pressão, o que no caso do arsénio, se torna pouco eficiente pois como os poros destas membranas são relativamente grandes deixa que passe arsénio; na nanofiltração utiliza-se uma membrana de alta pressão, o que faz com que haja uma maior remoção de arsénio dissolvido, no entanto, o custo desta operação já é mais elevado; na osmose inversa utiliza-se uma membrana de alta pressão, no entanto, é necessária uma corrente de alimentação de alta qualidade (Sousa, 2013).

Eletrodialise é também uma separação por membranas, mas em vez de ser utilizada a diferença de pressão, produz-se um campo elétrico que atrai os iões para a membrana. Este processo acaba por ser mais eficaz para o As(V) do que para o As(III).

2.2 Fatores que influenciam a adsorção

A adsorção tem diversos fatores que podem prejudicar ou favorecer a sua atuação, sendo que a temperatura, o pH da solução, o tempo de contacto e a razão líquido/sólido são as de maior relevância (Macena, 2021). Também as propriedades do adsorvente que vai ser utilizado no processo são cruciais para o bom desenvolvimento do processo, tais como, a porosidade, tamanho e distribuição dos poros, área superficial específica e também os tipos de grupo que existem na sua superfície (Luís, 2009).

2.2.1 pH

Um dos parâmetros com maior importância na adsorção é o valor de pH da solução inicial, isto porque pode afetar o grau de ionização e também a solubilidade do metal na solução (Marto, 2013). Quando a solução é ácida, é natural que exista uma grande concentração de iões H^+ ,

estes acabam por começar uma chamada “competição” com os iões do adsorvente que pode ser representado pela seguinte fórmula (Zhang, 2011).



Sendo que, o metal é representado pela letra M, a carga do catião pela letra n , e a letra A corresponde ao centro ativo do adsorvente para a adsorção (Zhang, 2011). Quando o pH é mais baixo, os grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente vão se associar em grande parte aos iões H^+ , o que acaba por não ser favorável no processo de retenção. Assim sendo, e contrariamente, com pH mais alto (soluções básicas) há um favorecimento do processo de adsorção (Macena, 2021). No entanto, no caso do arsénio ele é adsorvido a valores de pH mais baixos (Figura 2.1).

2.2.2 Temperatura

A temperatura influencia bastante no processo de adsorção, sendo que, existe uma temperatura adequada para diferentes sistemas e também é necessário ter em consideração se a adsorção que ocorre é química ou física (Marto, 2013). No caso da adsorção física é um processo exotérmico, por isso acaba por ser mais favorecida com a diminuição da temperatura, pelo contrário, a adsorção química trata-se de um processo endotérmico, ou seja, é mais favorecida quando as temperaturas são mais elevadas (Luís, 2009).

Quando há um aumento da temperatura pode significar um aumento da capacidade de remoção dos metais, isto porque também é aumentada a energia cinética. Existem inclusive estudos que afirmam que ao atingir uma temperatura máxima (onde a capacidade de adsorção também será máxima) a partir desse momento o aumento da temperatura já não se torna assim tão favorável (Marto, 2013).

2.2.3 Tempo de contacto

A percentagem de remoção aumenta à medida que o tempo de contacto aumenta também, mas apenas até ser atingido um ponto de estagnação (Marto, 2013).

2.2.4 Razão líquido/sólido

Para qualquer concentração de metal existe sempre um momento chamado de “ponto de saturação” em que, apesar de se aumentar a quantidade de adsorvente, deixa de ser removido o metal (Marto, 2013). Havendo um aumento da quantidade de sólido faz com que haja um aumento de centros ativos para que o metal da solução se ligue (Marto, 2013).

2.2.5 Características do adsorvente

Tal como dito anteriormente, a porosidade, o tamanho e distribuição dos poros, a área superficial específica e o tipo de grupos existentes são as características relacionadas ao adsorvente que também influenciam o processo de adsorção. Assim sendo, um adsorvente com mais poros, acaba por consequentemente, ter uma maior área de contacto e também uma maior diversidade de poros, já um adsorvente com menor dimensão, traz para o adsorvente uma maior área de superfície específica e faz com que haja um acesso mais fácil do metal ao centro ativo do adsorvente e isso faz com que se atinja uma maior taxa de remoção de metais (Marto, 2013).

3 Enquadramento da zona de estudo

3.1 Localização geográfica e enquadramento geológico

A mina de Escádia Grande localiza-se a 11 km de Góis, pertence ao concelho de Góis, distrito de Coimbra (Figura 3.1) e localiza-se na Zona Centro Ibérica. Esta área é caracterizada principalmente por uma alternância de metapelitos e metagrauvaques de idade pré-Ordovícica. Em discordância assentam os quartzitos de idade Ordovícica (Meireles et al., 2013). A sequência pré-Ordovícica que pertence ao Grupo das Beiras é constituída por diferentes formações.

A Formação de Caneiro é uma unidade da base da sequência e principalmente constituída por grauvaque grosseiro intercalado (pontualmente) com pelitos. No topo desta formação existe alternância entre filitos grafitosos e argilo-siltitos, com disseminações de pirite (Meireles et al., 2013)

A Formação de Boque-Serpins inclui xistos argilosos laminados cinzento-escuro com intercalações de siltitos. Ocorreram igualmente grauvacóides semelhantes aos da Formação de Caneiro e também podemos ainda realçar a existência de níveis intra-formacionais de conglomerados polimíticos suportados por matriz areno-siltítica (Meireles et al., 2013).

Por último, a Formação de Colmeal trata-se da unidade mais recente e o contacto entre esta formação e a anterior é principalmente marcado pela presença de níveis quartzíticos. E formação é caracterizada pela intercalação entre estes níveis e xistos argilosos. É, de forma geral, constituída por arenitos finos, de cor cinzento-claro, de matriz siliciosa e com pontuações de óxidos (Meireles et al., 2013).

A antiga galeria de mina de Escádia Grande pertence à faixa auro-argentífera (faixa Au-Ag) Góis-Segura da Zona Centro-Ibérica, uma zona rica em recursos minerais metálicos, onde existiram várias explorações mineiras. Esta faixa ocupa um cisalhamento esquerdo com orientação NW-SE e é composto essencialmente por filões quartzosos (Pereira, 1984)

Na mina de Escádia Grande, o principal jazigo explorado (Figura 3.2) corresponde a uma estrutura tabular correspondente a um filão com direção N30-W; 45-SW e tem aproximadamente 70cm de espessura e 300m de comprimento (Pereira, 1984). Este jazigo é caracterizado por ter valores médios em ouro e prata de 8g/t e 33g/t, respetivamente (Manuel, 2015). A atividade mineira neste local ocorreu desde a época romana até aproximadamente aos finais de 1950 e era considerada a mais importante mina de ouro da região. Durante este período foram tratadas cerca de 42,878 toneladas de material (Pereira, 1984).

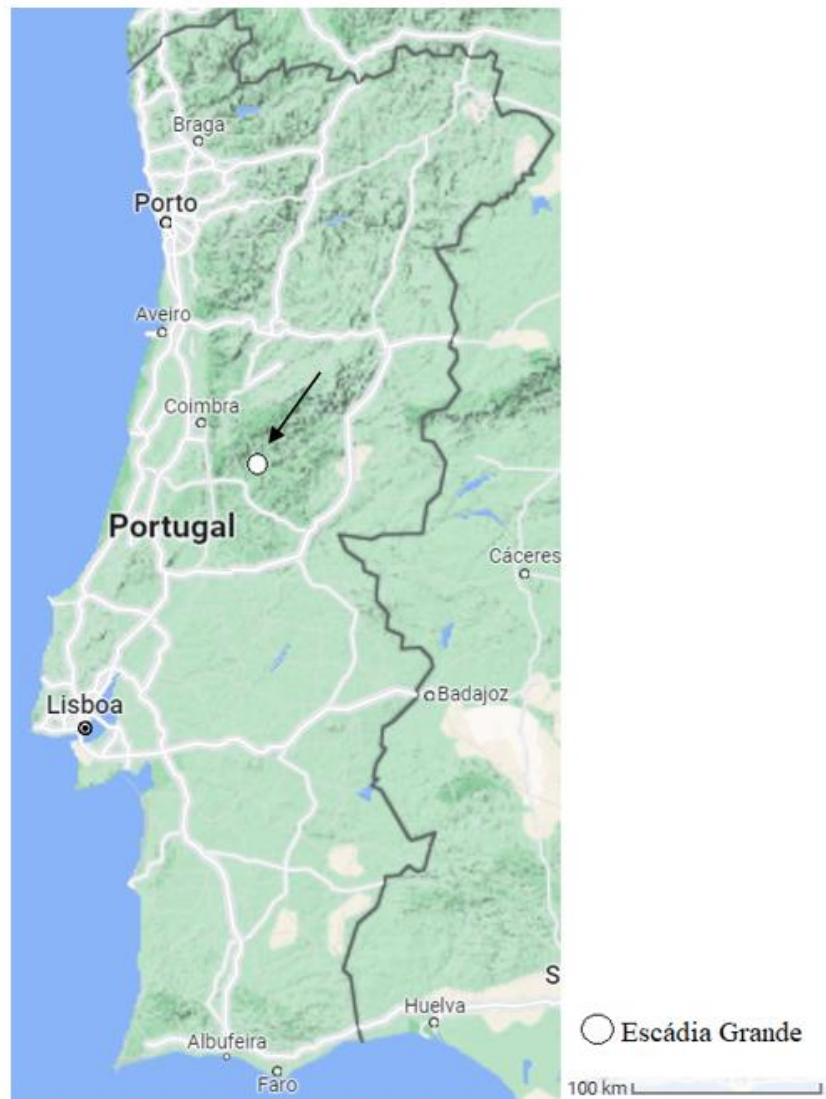


Figura 3.1 – Localização da área de estudo no mapa de Portugal.

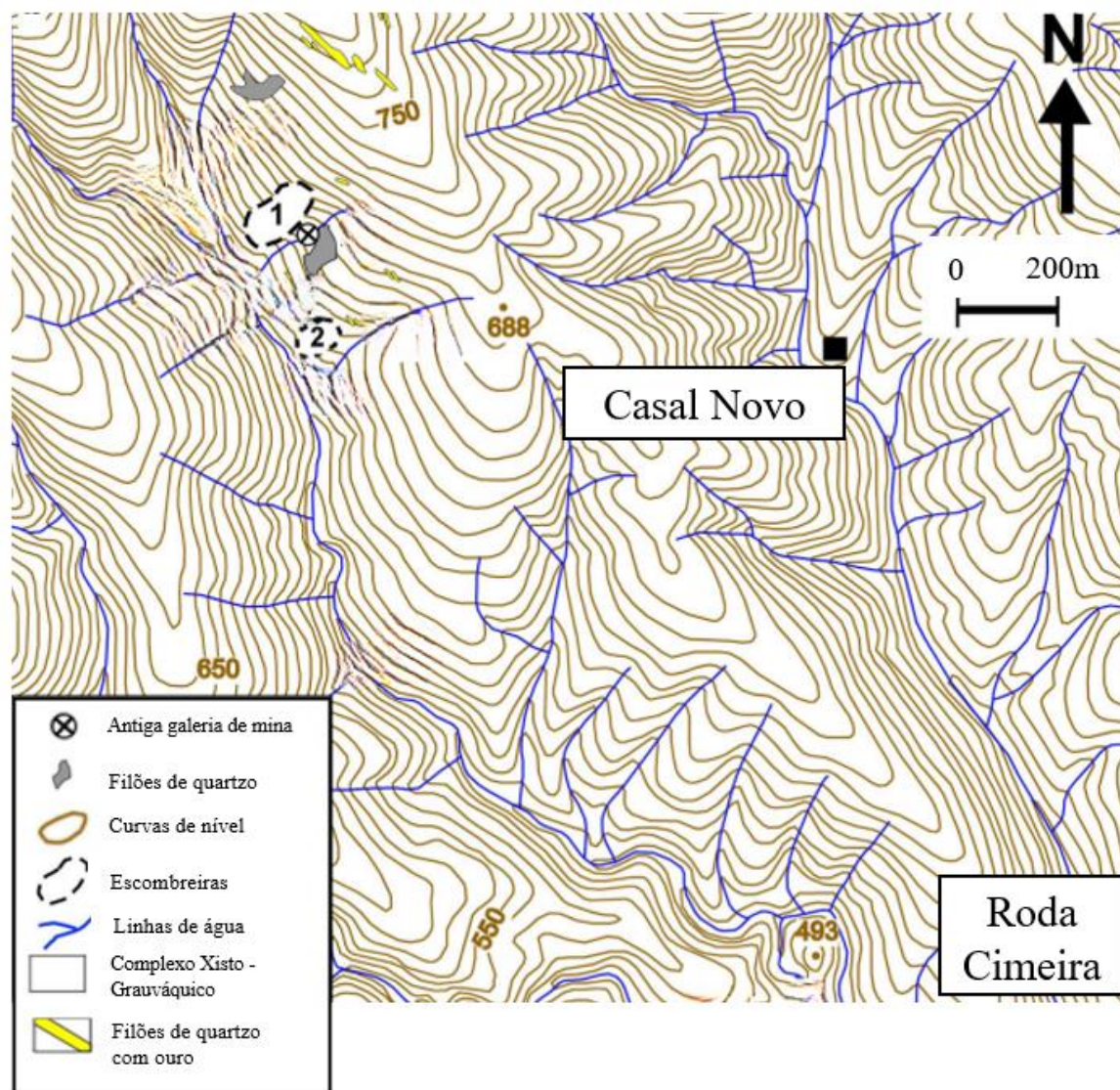


Figura 3.2 – Extrato geológico relativo à localização da antiga galeria de mina de Escádia Grande (adaptado de Carvalho et al., 2017).

3.2 Enquadramento topográfico, climático e hidrológico

A antiga galeria de mina de Escádia Grande fica localizada numa zona caracterizada por um relevo bastante acidentado, sendo que, as altitudes podem variar entre 200 m (rio Ceira) e mais de 1000 m (Penedos de Góis). Como a maioria das linhas de água existentes encontram-se profundamente encaixadas, muitas delas só têm água durante o período de Inverno. Na parte norte desta área (Escádia Grande), os cursos de água existentes desaguam no rio Ceira que pertence à bacia do rio Mondego. Na zona sul desta área, os cursos de água existentes desaguam no rio Unhais que é um afluente do rio Zêzere que pertence a uma das sub-bacias do rio Tejo.

Com recurso aos boletins climatológicos do IPMA (Instituto Português do Mar e da Atmosfera), e considerando o ano hidrológico (1 de outubro de 2020 a 30 de setembro de 2021), uma vez que a recolha da água da antiga galeria de mina foi feita em setembro de 2021, valor de precipitação média anual é de 92,01 mm e temperatura média anual de 15,77 °C, segundo os dados da estação meteorológica mais próxima, a estação de Coimbra/Cernache (Quadro 3.1).

Quadro 3.1 – Valores de precipitação total e temperatura média para a estação meteorológica de Coimbra/Cernache correspondente ao ano hidrológico 2020-2021 (dados retirados do IPMA)

Mês	Precipitação total (mm)	Temperatura média (°C)
out/20	158,4	15,75
nov/20	89,4	14,8
dez/20	167,4	10,55
jan/21	105,6	8,95
fev/21	167,6	12,75
mar/21	16	13,7
abr/21	113,6	15,7
mai/21	71,3	15,7
jun/21	28,7	18,95
jul/21	6,1	20,45
ago/21	7,3	21,4
set/21	172,7	20,55
média anual	92,01	15,77

4 Materiais e Técnicas analíticas

4.1 Amostragem e análises *in situ*

Em setembro de 2021 (colheita de Verão) foi colhida uma amostra de água da escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande (Figura 4.1), com o objetivo de obter cerca de 25 L de amostra suficiente para os testes de adsorção. Simultaneamente foi colhida e filtrada com filtro de acetato de celulose de 0,45 μ m uma amostra de água para análise química completa no laboratório que foi acidificada a 1% com HNO₃ ultrapuro.

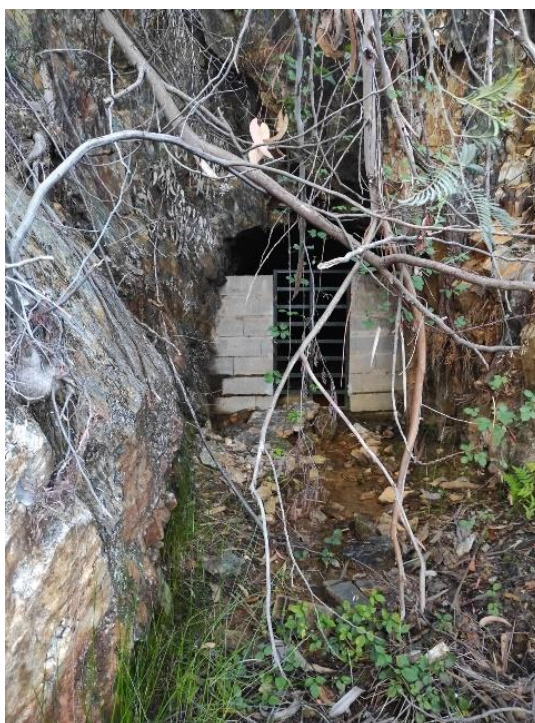


Figura 4.1 – Antiga galeria de mina de Escádia Grande e sua escorrência.

As amostras foram transportadas para o laboratório em arcas térmicas e a temperatura baixa para evitar alteração da sua composição química. No campo foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas: temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), alcalinidade, potencial de oxidação-redução (ORP) e total de sólidos dissolvidos (TDS), com recurso ao multiparâmetros HANNA-HI9828 (Quadro 4.1). Todas estas características são suscetíveis de se alterarem com facilidade, por isso devem ser determinados *in situ*. No campo foi determinada a alcalinidade, expressa pela concentração de bicarbonatos, através de dois métodos: método da titulação ácido-base e o método do potenciómetro.

A titulação é uma técnica que permite determinar a concentração de uma solução (titulado), à qual se adiciona um indicador ácido-base apropriado (foram adicionadas 2/3 gotas de vermelho-metil) para perceber exatamente em que momento a reação química entre o titulado e o titulante ocorre por completo.

No método do potenciómetro é utilizado um potenciómetro, que é usado para medir a diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um de referência, quando ambos se encontram imersos numa solução em que se deseja determinar a sua acidez ou basicidade, expressando isso como pH. Antes da adição do ácido sulfúrico e com recurso ao potenciómetro, obtivemos um valor de pH igual a 7,03 e uma temperatura igual a 17,4°C. Os dois métodos descritos acima foram utilizados na determinação da concentração de bicarbonatos *in situ* para determinar se ambos os métodos dão valores aproximados.

4.2 Técnicas analíticas

4.2.1 Cromatografia Iónica

A técnica de High Performance Liquid Chromatography (HPLC) permite várias aplicações, incluindo separação, identificação, purificação e quantificação de vários compostos e no caso de estudo foi utilizado a HPLC do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Figura 4.2)

Ao longo de vários anos foram desenvolvidos vários métodos cromatográficos. Os diversos processos são classificados consoante o estado físico da fase móvel e da fase estacionária e subdivididos segundo o mecanismo de separação do método cromatográfico.

A Cromatografia de troca iónica foi a aplicada no caso de estudo e esta permite separar os iões existentes numa solução (fase móvel) e por troca de iões do mesmo sinal de grupos funcionais iónicos, em geral, numa matriz sólida (fase estacionária).

A separação dos analitos por cromatografia de troca iónica baseia-se na incorporação de grupos funcionais na coluna de cromatografia de cargas opostas às cargas a separar, de maneira que os componentes sejam seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os componentes são depois eluídos por deslocamento de outros iões com o mesmo tipo de carga, mas com maior força de interação com a fase estacionária. Pode-se controlar esta afinidade entre a fase móvel e a matriz tendo em consideração o pH, força iónica, temperatura ou concentração dos compostos (Rodrigues, 2011).

A cromatografia iónica foi utilizada na análise dos aniões de fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{2-}) da água colhida na galeria de mina de

Escádia Grande. No quadro 4.1 estão os limites de deteção para estes aniões. Existiram amostras com repetibilidade e o erro da análise foi inferior a 10%.



Figura 4.2 – Cromatografia líquida de alta performance (HPLC) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Quadro 4.1 – Limites de deteção (mg/L, à exceção do fosfato em µg/L) dos aniões analisados na água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande

Unidades	Elemento Químico	Limite de Deteção
mg/L	F ⁻	0,5
	Cl ⁻	0,5
	SO ₄ ²⁻	1,0
	Br ⁻	0,5
	NO ₃ ⁻	1,0
µg/L	PO ₄ ²⁻	0,5

4.2.2 Espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)

Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS) trata-se de uma técnica analítica multi-elementar, visto que, se consegue analisar em simultâneo cerca de 20 a 30 elementos numa amostra, de forma rápida, precisa e exata para a quantificação de elementos traço em amostras líquidas e sólidas.

Em comparação com a técnica de Espectroscopia de absorção atómica (AAS) ou até mesmo com a espectrometria de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) podemos concluir que o ICP-MS tem as vantagens de ter limites de deteção bastante baixos, podendo chegar à gama de ppt (partes por trilhão), tem uma grande faixa linear e tem a possibilidade de detetar a composição isotópica de elementos. O ICP-MS foi utilizado para analisar os cátions na água colhida na galeria de mina de Escádia Grande, bem como na obtenção da concentração de metais e do metalóide arsénio nas soluções resultantes dos testes de adsorção em descontínuo e em contínuo.

A análise ICP-MS foi realizada nos laboratórios do GeoBioTec, pertencente ao Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e com recurso a um ICP-MS Agilent 7700 (Figura 4.3) que está equipado com uma célula de colisão/reacção do sistema de reacção octopole (ORS) de modo que sejam minimizadas as interferências espectrais.

Os elementos analisados foram: lítio (Li), boro (B), sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), potássio (K), cálcio (Ca), crómio (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), arsénio (As), estrôncio (Sr), cádmio (Ca), bário (Ba) e chumbo (Pb). Os limites de deteção dos metais e metalóide arsénio são apresentados no Quadro 4.2. Existiram

amostras com repetibilidade e o desvio entre as determinações das réplicas foi em todas, inferior a 10%.

Foram estabelecidas 7 soluções padrão e um padrão de verificação que foi executado a cada 15 amostras, com recuperações entre 85% e 110%, para a calibração do equipamento. Para além disto, também foi validada a calibração com um padrão independente.

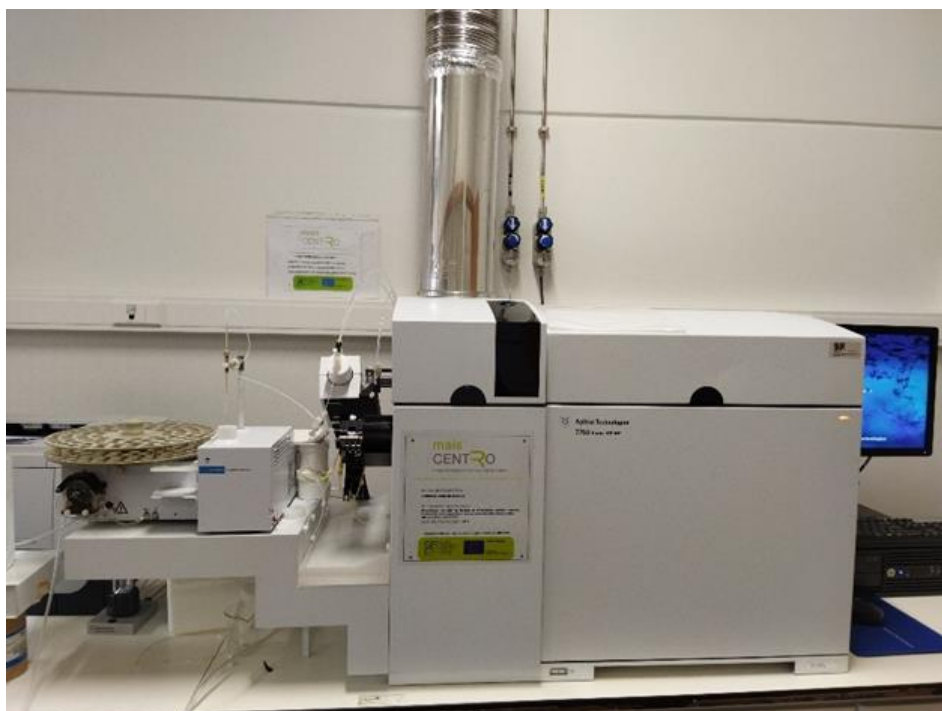


Figura 4.3 – Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Quadro 4.2 – Limites de deteção dos elementos maiores (Na, K, Ca, Mg) (mg/L) e dos elementos traço ($\mu\text{g/L}$) na água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande

Unidades	Elemento Químico	Limite de Deteção
mg/L	Na	0,05
	K	0,05
	Ca	0,05
	Mg	0,05
$\mu\text{g/L}$	As	0,25
	Li	1,50
	B	10,00
	Al	5,00
	Cr	0,10
	Mn	0,50
	Fe	5,00
	Co	0,25
	Ni	0,10
	Cu	0,10
	Zn	2,50
	Sr	0,50
	Cd	0,10
	Ba	0,25
Pb	0,20	

4.3 Testes de adsorção em descontínuo

4.3.1 Amostragem e preparação do agente adsorvente

No campo foi necessário colher 25 L de água com o objetivo de realizar os testes de adsorção de metais. O recipiente usado foi lavado com uma solução de ácido nítrico a 10%. Foi então necessário 3,85L de ácido nítrico a 65% (Carlos Erba) e o restante, 21,15L de água destilada.

Como adsorvente utilizaram-se cascas de moluscos, neste caso de amêijoas asiáticas, *Corbicula fluminea*. Os bivalves foram recolhidos de um canal de Mira (N40°25'06.90''/W8°44'13.18''), onde se pode encontrar uma população de amêijoas com uma densidade de cerca de 2000 amêijoas/m². Neste canal a água é parada e por isso, há uma grande acumulação de matéria orgânica e também de patógenos entéricos. Esta condição fez com que fosse necessária uma

biodepuração para que não estes compostos não prejudicassem o desempenho que a amêijoa terá no tratamento da água (Domingues et al., 2020). As cascas de amêijoa foram secas e moídas num moinho de aço, modelo RetschMuhlr. Com base num relatório disponibilizado pela Agência Portuguesa do Ambiente, conseguimos também perceber com mais precisão quais os elementos químicos com que estas amêijoas estiveram em contacto e qual o ambiente em que estavam inseridas, sendo os valores para concentrações de metais presentes no canal de Mira apresentados no Quadro 4.3 (APA, 2018). Portanto, as concentrações de As, Cu, Pb, Zn estão abaixo do limite de deteção e por isso são concentrações baixas que estão presentes nas águas.

Quadro 4.3 – Concentrações para os elementos presentes no canal de Mira (adaptado de APA, 2018)

Unidades	Parâmetro	Concentração
mg/L	Nitratos	<10
	Nitritos	0,02
µg/L	Arsénio	<3
	Cobre	<10
	Crómio	<2
	Zinco	<50

O tamanho das partículas das conchas moídas foi obtido com recurso ao equipamento SediGraph III Plus X-ray grain size analyzer (Micromeritics® Instrument Corp., Norcross, GA, USA) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Este utiliza um feixe de raios-X horizontais, com o objetivo de medir de forma direta a massa relativa de partículas num meio líquido. Isto permite-nos conseguir obter a distribuição granulométrica para estas conchas que foram moídas a uma granulometria <420 µm.

4.3.2 Preparação das soluções de Arsénio

Tendo em conta a concentração de As (234 µg/L) na água colhida na antiga galeria de mina de Escádia Grande, foi preparada uma solução sintética em laboratório com a concentração 500 µg/L de arsénio (1L de água ultrapura e 0,5mL de arsénio de uma solução padrão de 1000 ppm, Sigma-Aldrich), para efetuar os testes de adsorção em descontínuo no laboratório.

Os testes com a solução sintética de As, foram efetuados primeiramente com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção de As pela casca de amêijoa. A água colhida no campo foi conservada para utilização posterior nos testes em descontínuo.

4.3.3 Ensaios de adsorção em *batch*

A casca de ameijoia foi pesada (Mettler Toledo, $\pm 0,02$ g) e posteriormente colocadas em vários frascos escuros de 50 mL para evitar que haja alterações na composição das soluções devido à luz solar. Nestes frascos adicionou-se a solução de 500 $\mu\text{g/L}$ de As feita em laboratório e levados para um banho, tendo ficado submersas em água com uma temperatura de cerca de 25°C e sujeitas a uma agitação constante de cerca de 0,20 U/min (velocidade de rotação por minuto).

Ao longo do tempo, foram recolhidas diversas amostras do banho. Através de um filtro de membrana de celulose de 0,45 μm (micrómetro) da marca Filter-Lab efetuou-se a filtração das amostras retiradas do banho, a parte sólida retida no filtro foi seca numa estufa a 40°C para posterior análise. A parte líquida das amostras, depois de ser lido o pH, foram acidificadas a 1% com ácido nítrico a 65% (Carlo Erba) e armazenadas no frio para mais tarde serem analisadas por ICP-MS.

4.3.4 Ensaios com água de escorrência da antiga galeria de mina

Para a água de escorrência na antiga galeria de mina de Escádia Grande, o processo repete-se, como acima descrito.

4.4 Testes de adsorção em contínuo e avaliação da capacidade de regeneração do material

Os testes de adsorção em contínuo foram realizados com a água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande e com casca de amêijoia de maior granulometria para diminuir a perda de carga através do leito fixo (Figura 4.4).

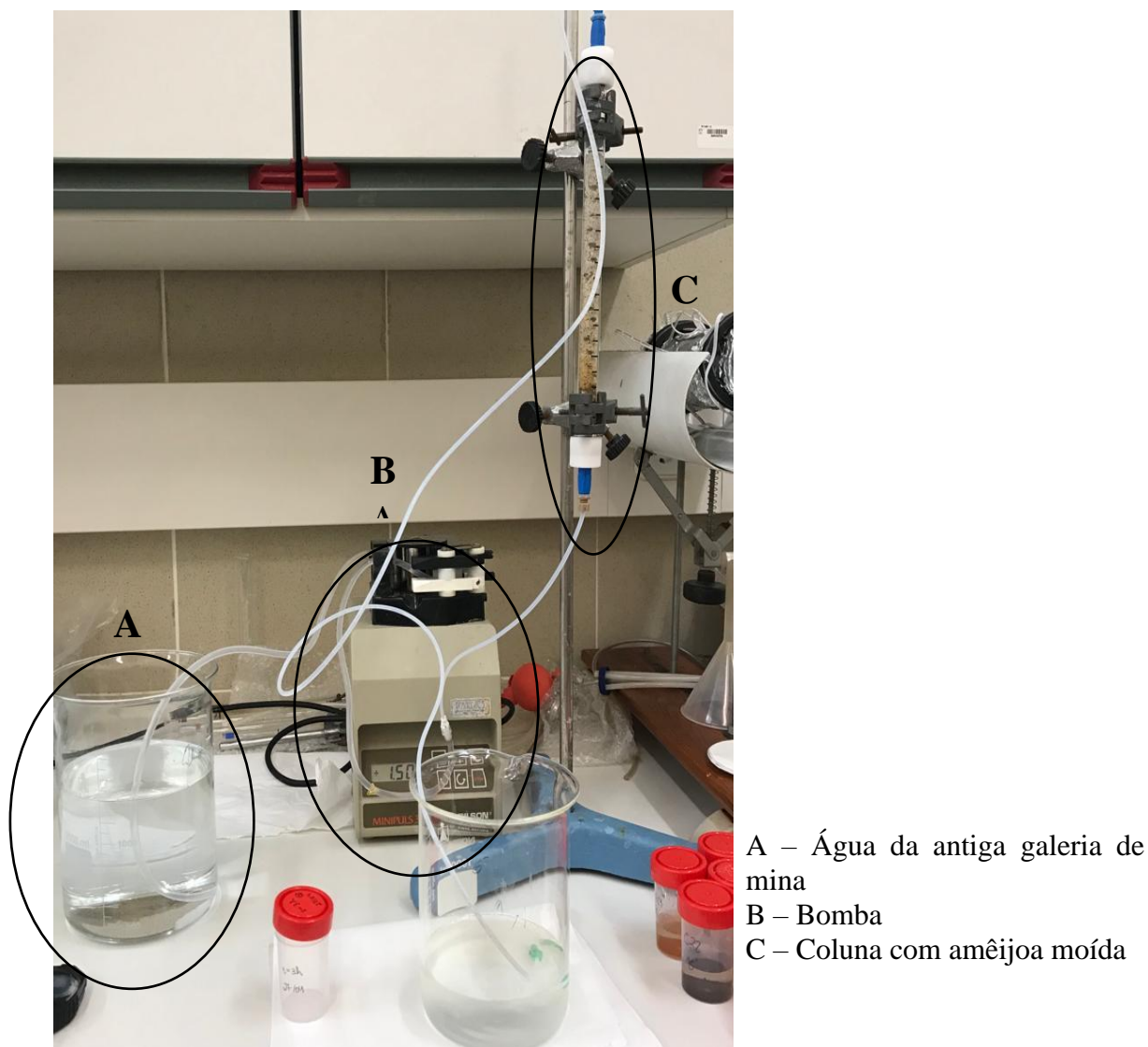


Figura 4.4 – Esquema do sistema para os testes de adsorção em contínuo.

Para a realização destes testes foi necessária uma bomba (Minipuls 3, da marca Gilson) e utilizou-se a velocidade de 1,50 r.p.m. (rotações por minuto) para simular as condições físicas em campo, pois é uma escorrência com pouco caudal. Na coluna (identificada com a letra C na Figura 3.4) colocou-se a casca de amêijoas e também algumas esferas de vidro para que fosse menos provável o entupimento da coluna ao longo do tempo. Ao fim de cada hora retirou-se uma amostra da água para mais tarde ser analisada a concentração de arsénio. Os resultados dos testes em contínuo não serão apresentados, devido a uma avaria do ICP-MS que ocorreu em maio e que não foi possível solucionar a tempo de finalizar esta dissertação de mestrado.

5 Resultados e discussão

5.1 Parâmetros físico-químicos

Os resultados dos parâmetros físico-químicos da água de escorrência da galeria de mina são apresentados no Quadro 5.1. O pH é muito próximo a valores neutros (6,88), sendo que a condutividade de 117 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o valor de TDS (59 ppm) indicam ser uma água pouco mineralizada.

Quadro 5.1 – Propriedades físico-químicas da água de escorrência da antiga da galeria de mina de Escádia Grande (colheita de setembro de 2021)

Parâmetros	Valores
pH	6,88
T (°C)	16,78
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	117
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a 25°C	99
TDS (ppm)	59
ORP (mV)	103,7

5.2 Análise química completa da água

Para a água de escorrência da antiga galeria de mina foi obtida a análise completa (Quadro 5.2). Na obtenção da concentração de bicarbonatos, foi utilizada em campo o método da titulação e o método do potenciômetro. Durante a titulação, o titulante utilizado foi ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 0,01M), e foi necessário adicionar cerca de 1,75mL deste ácido a 50mL da água recolhida para atingirmos o chamado “ponto de equivalência”. Já em relação ao método do potenciômetro e a fim de alcançar o ponto de equivalência, utilizou-se 50mL da amostra aos quais se foi adicionando ácido sulfúrico, sendo para isso necessário acrescer um volume de 1,85mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 0,01M).

Quadro 5.2 – Composição química da água de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande

Unidades	Elemento Químico	Concentrações
mg/L	HCO ₃	32,32
	F ⁻	<L.D.
	Cl ⁻	6,9
	SO ₄ ²⁻	27,1
	Br ⁻	<L.D.
	NO ₃ ⁻	<L.D.
µg/L	PO ₄ ²⁻	<L.D.
mg/L	Na	7,2
	K	1,32
	Ca	5,7
	Mg	11,5
µg/L	As	234
	Li	3,9
	B	<L.D.
	Al	25,9
	Cr	7,4
	Mn	151
	Fe	1769
	Co	3,0
	Ni	13,7
	Cu	7,0
	Zn	119
	Sr	40,5
	Cd	0,19
	Ba	3,2
Pb	0,34	

<L.D. – inferior ao limite de deteção

5.3 Curva granulométrica da amostra de bioadsorvente

O Quadro 5.3 e a Figura 5.1 mostram a distribuição granulométrica da casca de amêijoia moída utilizada nos testes de adsorção. Nos testes de adsorção foi utilizada a fração completa.

Quadro 5.3 – Percentagem cumulada relativas à análise do tamanho das partículas do bioadsorvente

Diâmetro baixo (μm)	Massa cumulativa (%)
63	100,6
50	99,4
25	85,1
10	56,2
5	40,2

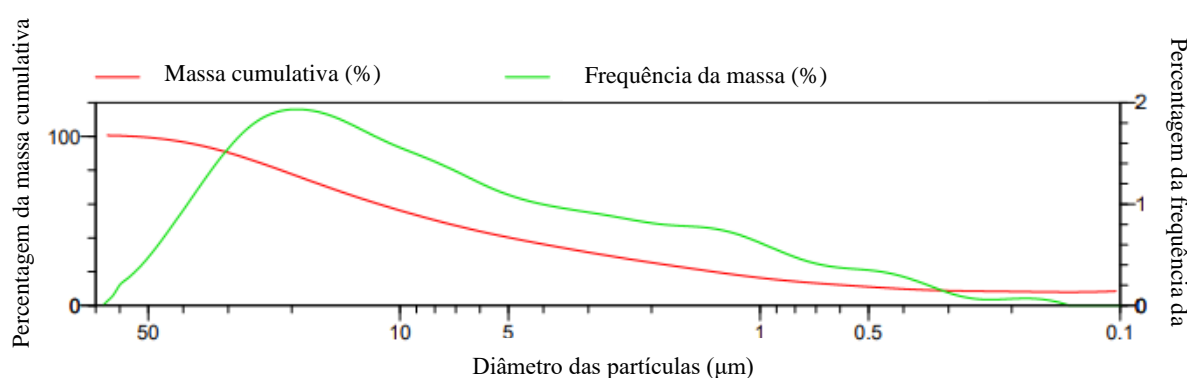


Figura 5.1 – Percentagem da massa cumulativa vs. diâmetro.

5.4 Testes de adsorção em descontínuo

O teste em descontínuo foram realizados para um máximo de 48 horas num banho de água a 25°C. Primeiramente foram realizados testes utilizando uma solução com concentração de 500 $\mu\text{g/L}$ de arsênio e posteriormente já foi utilizado a água da escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande.

5.4.1 Testes com solução sintética

Os primeiros testes realizados foram feitos utilizando a solução preparada de concentração 500 $\mu\text{g/L}$ de arsênio. No Quadro 5.4 podemos observar as quantidades de amêijoia, a concentração de arsênio ($\mu\text{g/L}$) e a percentagem de remoção de arsênio. O valor de q_e (mg/g), que também

está presente no Quadro 5.4, representa a massa de arsênio que é absorvido pela massa de amêijoa utilizada por unidade de massa de adsorvente e foi calculado tendo em consideração a seguinte fórmula:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

Onde, C_0 e C_e representam as concentrações de arsênio no início e na fase de equilíbrio, respetivamente (mg/L), V corresponde à quantidade de solução (L) e por fim, m é a massa de casca de amêijoa utilizada (g). A carga de amêijoa utilizada corresponde à massa de casca de amêijoa (g) relacionado com o volume efetivo de solução, em litros (L_{ef}).

A percentagem de remoção de arsênio foi calculada tendo em conta a seguinte fórmula:

$$\% \text{ remoção de As} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Sendo que, C_0 e C_e correspondem às concentrações de arsênio no início e na fase de equilíbrio respetivamente ($\mu\text{g/L}$).

Quadro 5.4 – Dados relativos aos testes de adsorção em descontínuo realizados com a solução de concentração de 500 µg/L

	Nº Amostra	Quantidade de amêijoa (g)	As [µg/L]	% remoção	q _e (mg As/g amêijoa)	[amêijoa] (g amêijoa/L _{ef})
1 dia	Branco (1)	0,000	522,8	0,0		0,0
	1	0,050	480,9	8,0	0,019	1,0
	2	0,075	472,9	9,5	0,018	1,5
	3	0,100	448,4	14,2	0,026	2,0
	4	0,255	385,7	19,3	0,022	5,1
	5	0,384	294,1	38,4	0,027	7,7
	6	0,514	245,3	48,7	0,025	10,3
	7	1,001	178,2	64,2	0,016	20,0
	8	1,504	115,5	76,8	0,013	30,1
2 dias	9	2,006	118,4	76,2	0,010	40,1
	Branco (2)	0,000	513,6	0,0		0,0
	10	0,253	299,9	41,6	0,040	5,1
	11	0,383	214,7	58,2	0,037	7,7
	12	0,51	180,4	64,9	0,031	10,2
	13	1,505	147,1	69,8	0,012	30,1
	14	2,012	68,4	85,9	0,011	40,2

Nas figuras seguintes (5.2, 5.3 e 5.4) está representado em forma de gráfico a relação entre a carga de amêijoa e a concentração de arsénio em equilíbrio no líquido ao fim de 48h de adsorção, percentagem de remoção de arsénio e o valor de q_e, respetivamente.

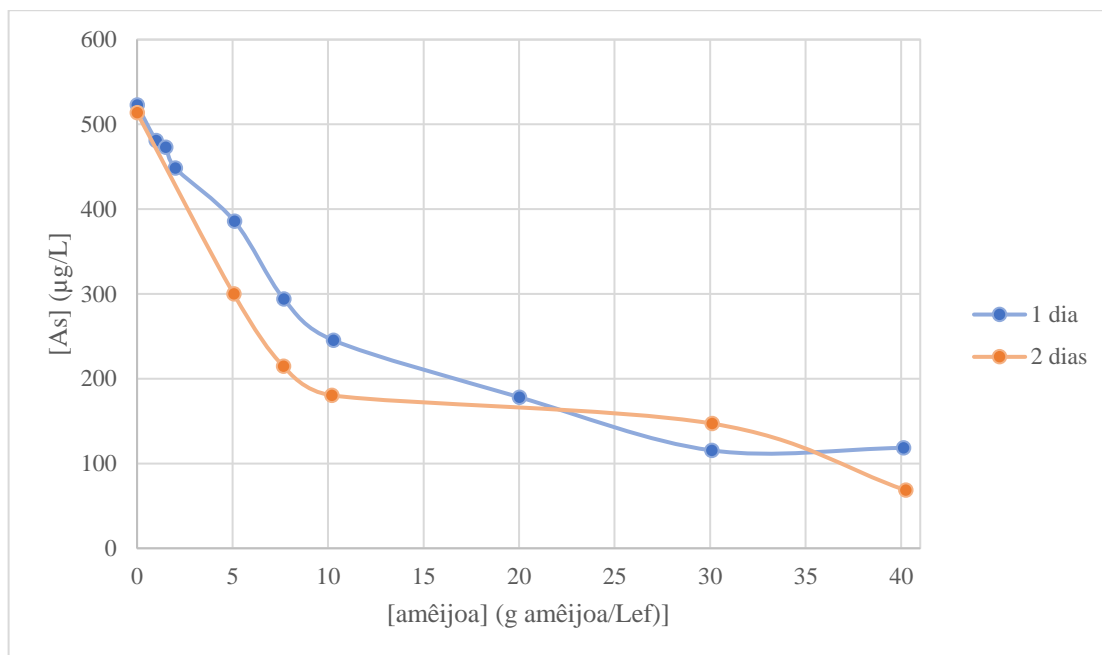


Figura 5.2 – Relação entre a quantidade de amêijoas efetiva e a concentração de arsênio para testes com solução de concentração de 500 µg/L de arsênio.

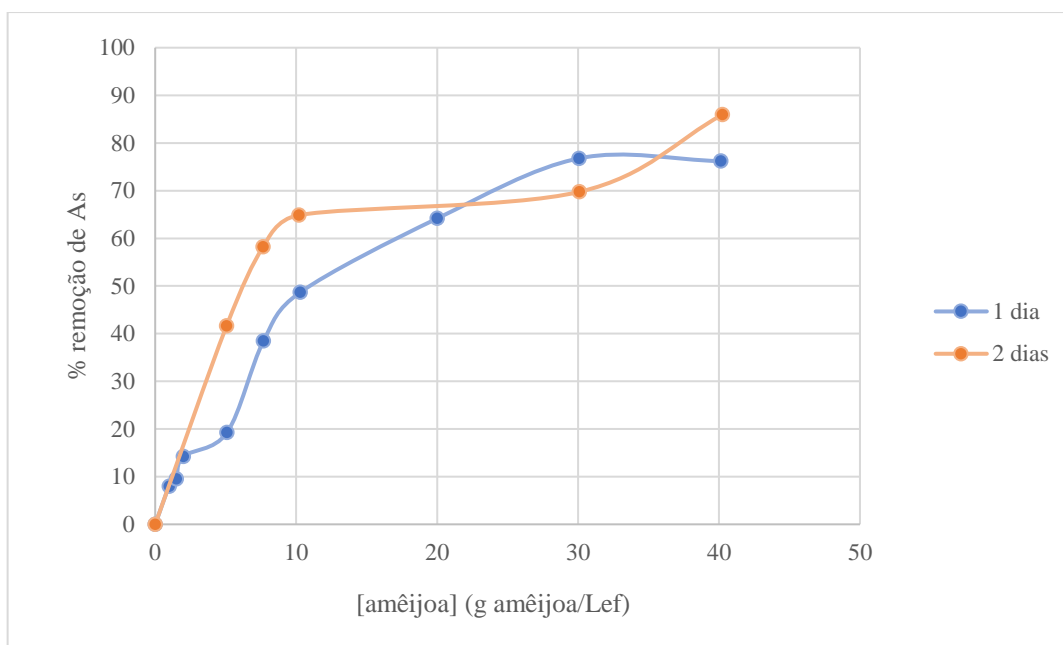


Figura 5.3 – Relação entre a quantidade de amêijoas efetiva e a porcentagem de remoção de arsênio para testes com solução de concentração de 500 µg/L de arsênio.

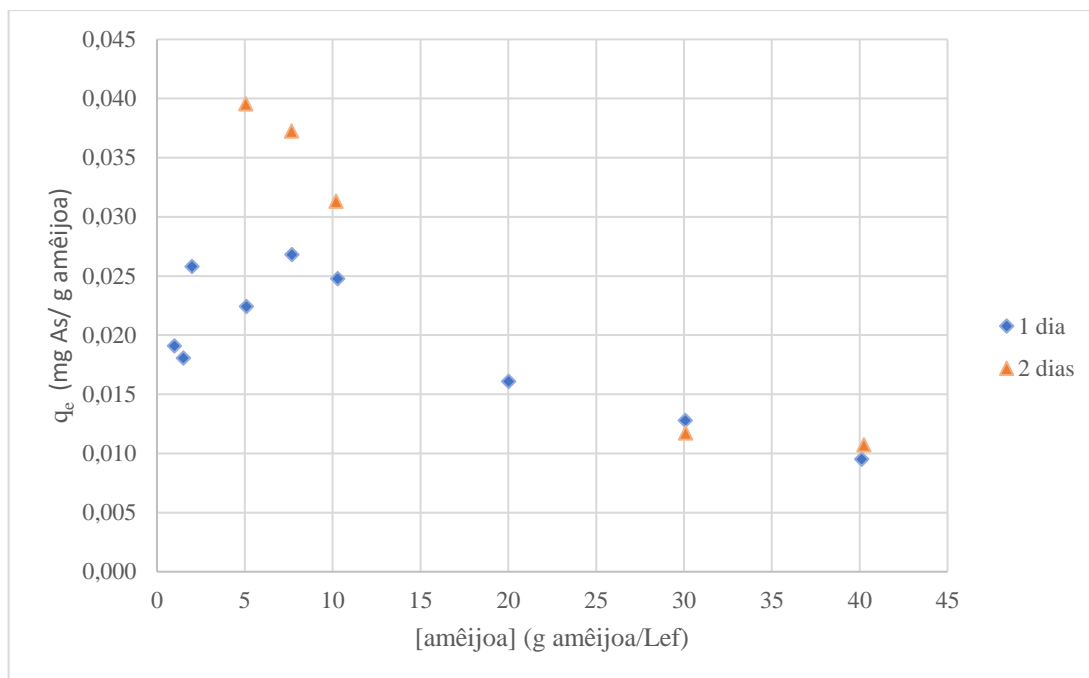


Figura 4«5.4 – Relação entre a quantidade de amêijoas efetivas e o valor de q_e para testes com solução inicial de concentração de 500 $\mu\text{g/L}$ de arsénio.

Para as cargas mais elevadas de casca de amêijoas é notório a diminuição da concentração de arsénio na solução e na Figura 5.3 é também perceptível que se está a alcançar um ponto de estagnação. Foram também realizados testes para um tempo no banho mais longo, mas as diferenças observadas nas curvas desenhadas graficamente não se tornaram relevantes levando a crer que o período de 2 dias de banho será o ideal. Conseguimos desta forma atingir uma taxa de remoção de arsénio de cerca de 85,4% para uma massa de bioadsorvente de 2,012g e para um tempo de contacto de 2 dias, o que nos pode já dar a entender que será a massa de bioadsorvente mais apropriada a testar com a água recolhida na antiga galeria de mina de Escádia Grande, no entanto, tal como vamos poder analisar mais à frente, também as outras massas de bioadsorvente foram testadas para conseguirmos fazer uma avaliação gradual.

Estes primeiros testes realizados com uma solução com uma concentração de arsénio igual a 500 $\mu\text{g/L}$ e permitiu que conseguíssemos o perceber melhor quais os valores que seriam mais interessantes de avaliar com a água recolhida na antiga galeria de mina.

5.4.2 Testes com a água recolhida na antiga galeria de mina

Está representado no Quadro 5.5 os dados relativos às quantidades de amêijoa utilizadas, o valor de pH, a concentração de arsénio ($\mu\text{g/L}$) e a percentagem de remoção de arsénio no caso dos testes com a água recolhida da antiga galeria de mina.

Quadro 5.5 – Dados relativos aos testes de adsorção em descontínuo realizados com a água recolhida na antiga galeria de mina

	Nº Amostra	Quantidade de amêijoa (g)	As [$\mu\text{g/L}$]	% remoção	pH	q_e (mg As/g amêijoa)	[amêijoa] (g amêijoa/ L_{ef})
1 dia	Branco (1)	0,000	75,9	0	0,7		0,0
	1	0,255	68,0	10,3	1,4	0,0015	5,1
	2	0,385	59,1	22,1	1,7	0,0022	7,7
	3	0,510	56,9	25,1	1,7	0,0019	10,2
	4	1,004	19,7	74,0	6,4	0,0028	20,1
	5	1,502	22,1	70,8	6,5	0,0018	30,0
	6	2,004	12,5	83,5	6,3	0,0016	40,1
2 dias	Branco (2)	0,000	79,0	0,0	1,0		0,0
	7	0,254	61,7	21,9	1,6	0,0034	5,1
	8	0,383	48,6	38,5	2,3	0,0040	7,7
	9	0,510	29,4	62,8	5,2	0,0049	10,2
	10	1,002	16,6	79,0	6,0	0,0031	20,0
	11	1,505	10,7	86,5	6,1	0,0023	30,1
	12	2,005	7,9	90,0	6,2	0,0018	40,1

Nas figuras seguintes (5.5, 5.6 e 5.7) está representado em forma de gráfico a relação entre a quantidade de amêijoa e a concentração de arsénio, percentagem de remoção de arsénio e o valor de q_e , respetivamente.

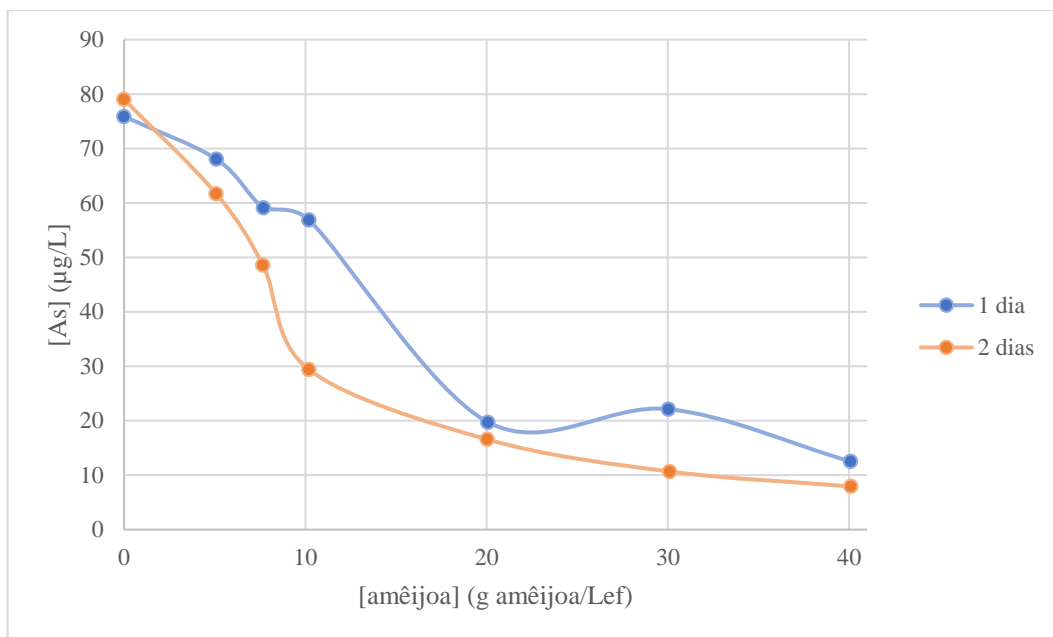


Figura 5.5 – Relação entre a quantidade de amêijoas efetiva e a concentração de arsénio para testes com água de escorrência da antiga galeria de mina.

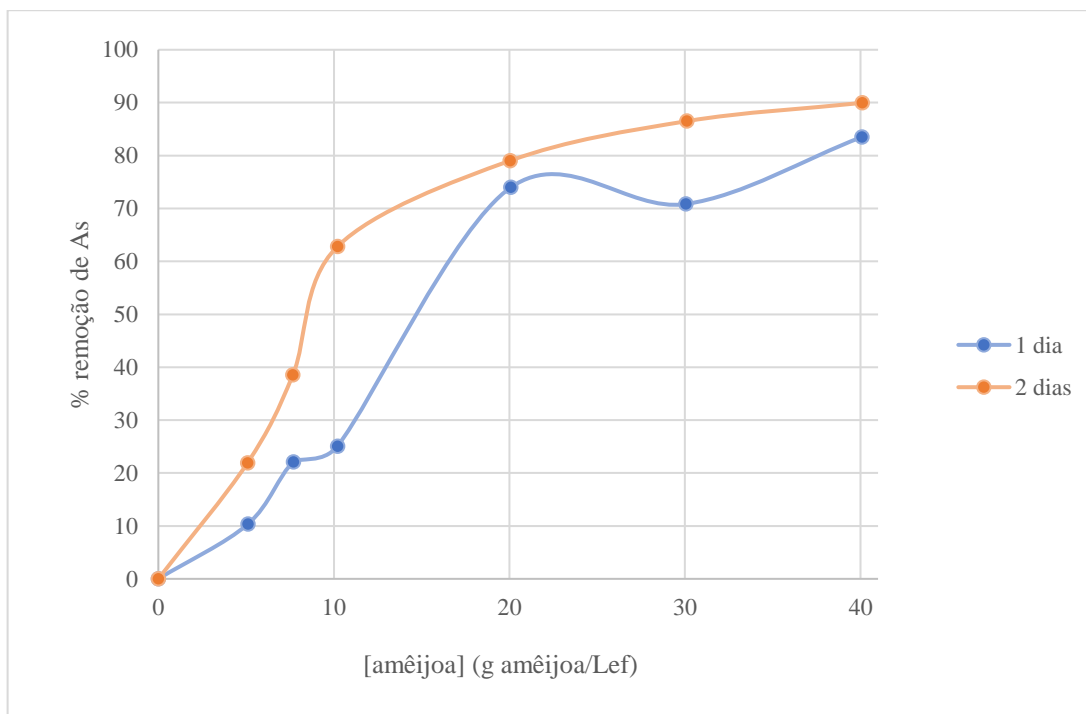


Figura 5.6 – Relação entre a quantidade de amêijoas efetiva e a percentagem de remoção de arsénio para testes com água de escorrência da antiga galeria de mina.

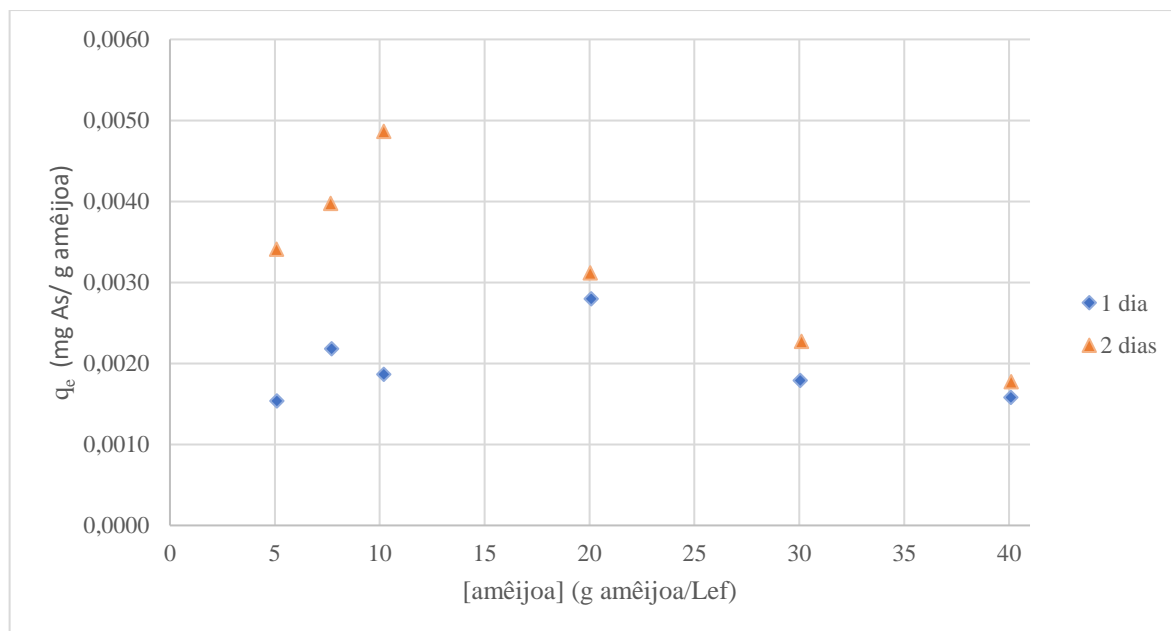


Figura 5.7 – Relação entre a quantidade de amêijoa efetiva e o valor de q_e para testes com água de escorrência da antiga galeria de mina.

Com a água de escorrência da antiga galeria de mina, atingiu-se o valor mais favorável de remoção de arsénio para um tempo de contacto de 2 dias e uma massa de bioadsorvente de 2,005g. Conseguimos uma taxa de remoção de cerca de 90%, conseguindo assim reduzir a concentração de arsénio presente na água recolhida de $79\mu\text{g/L}$ para $7,9\mu\text{g/L}$. Seria de esperar, uma vez que foi onde se conseguiu os valores mais favoráveis para a solução de arsénio de $500\mu\text{g/L}$.

Também é importante notar no aumento do pH da solução, com o aumento da carga de bioadsorvente, uma vez que o pH é um dos principais fatores de interferência na adsorção, isto porque, há uma competição entre os iões do arsénio e os iões de H^+ que se encontram na solução (Macena, 2021). Por outro lado, as cascas de amêijoa são constituídas, essencialmente, por carbonato de cálcio que, ao solubilizar, promove o aumento do pH da solução.

No caso da água recolhida no campo, existem outros elementos químicos envolvidos para além do arsénio. Podemos observar (Quadro 5.6) que existem aumentos e diminuições das suas concentrações ao longo destes testes.

Quadro 5.6 – Concentrações obtidas para os diferentes elementos químicos nos testes de adsorção com a água de escorrência da antiga galeria de mina

Nº Amostra	Quantidade de ameijôa (g)	Li [ug/L]	B[ug/L]	Na [mg/L]	Mg [mg/L]	Al [ug/L]	K [mg/L]	Ca [mg/L]	Cr [ug/L]	Mn [ug/L]
Branco (1)	0	7,28	22,7	6,35	13,11	28,2	0,79	6,45	2,5	9,4
1	0,255	5,24	<L.D.	29,98	14,33	328,9	1,83	1975,9	3,11	399,73
2	0,385	5,24	<L.D.	21,62	12,69	282,7	1,18	2211,34	2,77	602,24
3	0,385	3,49	<L.D.	21,47	12,52	287,8	1,31	2198,77	2,73	601,28
4	0,51	4,19	<L.D.	21,43	12,29	149,1	1,09	2205,39	2,77	702,26
5	1,004	3,27	<L.D.	20,37	9,54	26,7	1,04	2008,2	0,96	799,7
6	1,502	5,89	<L.D.	27,4	11,54	33,5	1,04	2246,78	0,88	1075,47
7	1,502	5,75	<L.D.	27,51	11,64	45	1,4	2455,41	1,07	1237,51
8	2,004	2,97	<L.D.	26,32	8,4	89	1,13	1742,95	1,02	1105,07
Branco (2)	0	5,55	20,9	6,25	13,14	31,6	0,57	6,06	8,23	10,47
9	0,254	5,42	10,3	28,46	13,95	236,5	1,11	1951,42	3,42	424,68
10	0,383	4,48	13,6	29,71	13,15	137,8	1,19	2150,62	4,36	546,26
11	0,383	5,25	15,4	30,32	13,33	150,5	1,12	2201,76	4,43	554,97
12	0,51	4,92	12,8	30,81	12,95	103,9	1,36	2291,21	6,71	668,99
13	1,002	3,24	14,9	34,22	13,05	28,6	1,06	2431,09	1,14	995,87
14	1,505	3,4	13,8	30,36	9,91	28,7	0,95	1976,58	0,73	1078,35
15	1,505	4,01	15,3	37,3	12,95	34,8	1,29	2433,44	1,01	1439,74
16	2,005	3,83	14,1	41,33	13,2	20,3	1,61	2547,2	0,72	1868,75

<L.D. – inferior ao limite de deteção

Quadro 5.6 (continuação) – Concentrações obtidas para os diferentes elementos químicos nos testes de adsorção com a água de escorrência da antiga galeria de mina

Nº Amostra	Quantidade de ameijôa (g)	Fe [ug/L]	Co [ug/L]	Ni [ug/L]	Cu [ug/L]	Zn [ug/L]	Sr [ug/L]	Cd [ug/L]	Ba [ug/L]	Pb [ug/L]
Branco (1)	0	364,81	0,32	9,6	6,04	183,71	41,02	0,31	2,98	0,78
1	0,255	4189,03	2,25	15,54	32,34	219,11	2379,7	0,34	177,24	3,14
2	0,385	5383,95	3,15	12,42	19,68	231,16	2663,21	0,29	205,08	2,4
3	0,385	5379,79	3,11	11,94	19,53	182,18	2694,15	0,28	207,56	2,46
4	0,51	5928,36	3,6	14,13	17,69	219,73	2766,15	0,67	212,18	2,31
5	1,004	5332,74	3,99	10,89	4,38	438,16	2548,1	0,58	200,04	0,27
6	1,502	7358,81	5,77	15,76	6,76	251,37	2873,82	0,29	210,48	0,36
7	1,502	7740,85	6,25	14,83	6,99	219,49	3184,47	0,32	251,92	0,39
8	2,004	7082,09	5,34	11,47	11,49	209,22	2313,98	0,57	187,54	0,46
Branco (2)	0	440,67	0,28	10,2	4,37	177,87	40,51	0,24	3,11	0,97
9	0,254	4175,38	2,31	11,44	26,85	186,85	2601,16	0,3	198,08	2,36
10	0,383	4927,48	3,06	17,84	25,36	237,73	2916,58	0,29	223,69	2,35
11	0,383	5048,4	3,08	17,77	26,68	195,67	3021,24	0,3	229,59	2,38
12	0,51	5173,58	3,62	15,63	12,57	222,27	3166,22	0,34	264,24	2,5
13	1,002	6662,85	5,33	17,37	8,71	190,51	3379,38	0,39	289,12	0,56
14	1,505	7009,36	5,98	15	7,79	136,88	2777,52	0,26	240,33	0,6
15	1,505	8584,72	7,16	20,58	9,39	177,42	3420,3	0,33	302,28	0,64
16	2,005	8607,8	8,7	20,18	8,61	185,41	3631,7	0,3	323,07	0,58

Como é possível observar há um aumento de cálcio e sódio que está relacionado com a composição das amêijoas, mas também é perceptível uma diminuição de outro metal pesado, lítio. No entanto, seria esperado também uma diminuição de outros metais como o ferro, níquel, cobalto. Ponderou-se que a razão fosse disto acontecer fosse o facto das amêijoas já virem com uma certa contaminação do canal de Mira, mas ao recorrer a um relatório sobre a monitorização daquela zona (Quadro 4.3), percebeu-se que não podia ser, uma vez que não apresenta valores elevados de contaminação. Consideramos então que a razão de ter ocorrido um aumento significativo de vários metais, esteja relacionado com moinho com o qual a amêijoa foi moída, um moinho de aço podendo contaminar a amostra de adsorvente. Eram para ser realizados testes com amêijoa calcinada e com amêijoa moída em moinho de ágata, uma vez que, este não transmite contaminação destes metais. No entanto, a avaria do ICP-MS em maio de 2022 inviabilizou a repetição dos últimos testes efetuados com a amêijoa moída em moinho de ágata.

5.5 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção estabelecem um equilíbrio entre a quantidade de arsénio na água em estudo e na quantidade que adsorvida pela amêijoa, esta análise ajuda a determinar a capacidade que o nosso adsorvente em estudo tem para adsorver o arsénio (neste caso de estudo) (Marques, 2011). As isotérmicas de adsorção consistem em representar o estado de equilíbrio, ou seja, dar-nos a conhecer a quantidade máxima suscetível de ser adsorvida pela amêijoa para uma dada concentração de arsénio em solução (Pires, 2009).

O modelo de Langmuir baseia-se na convicção de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezáveis e também de que cada espaço só pode ser ocupado por uma molécula, monocamada (Canelo, 2009). Este modelo considera que a superfície do adsorvente é homogénea, sendo que todos os locais de adsorção são equivalentes a nível energético (Marques, 2011). A equação que expressa o seguinte modelo encontra-se abaixo e tal como já tinha sido referido anteriormente, os valores de q_e e C_e correspondem à quantidade de arsénio que é absorvido pela amêijoa (mg/g) e à concentração de arsénio na fase de equilíbrio (mg/L), respetivamente. O valor de $q_{máx}$ (mg/g) corresponde à capacidade máxima de absorção das amêijoas e o valor de K_L (L/mg) representa a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (Domingues, 2022).

$$q_e = q_{máx} \times \left(\frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \right) \quad (4)$$

Uma forma de analisar este modelo é recorrendo ao parâmetro de equilíbrio adimensional, R_L , tendo em consideração que o processo de adsorção pode ser classificado conforme se encontra no quadro 5.7. A fórmula para o cálculo deste parâmetro encontra-se abaixo e é importante ressaltar que o valor de C_0 corresponde à concentração inicial de arsénio (mg/L) (Canelo, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L \times C_0)} \quad (5)$$

Quadro 5.7 – Parâmetros R_L

Valores de R_L	Tipo de isotérmica
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Ao contrário do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich não considera que a superfície do adsorvente seja homogénea e também que a interação entre moléculas não deve ser desprezada (Marques, 2011). Abaixo encontra-se a expressão matemática para este modelo, sendo que a constante de Freundlich é descrita por K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) e a constante de equilíbrio que sugere a intensidade de adsorção, n_F também descreve a heterogeneidade da superfície adsorvente (Domingues, 2022).

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

Este modelo classifica o processo de adsorção como favorável ou desfavorável consoante o valor de n_F . Se este valor for maior que 1, então é um processo desfavorável, se for menor que 1, será então um processo de adsorção favorável (Abreu, 2017).

O último modelo utilizado foi o modelo de Temkin e é normalmente usado para superfícies heterogéneas e tem em consideração o efeito que existe nas interações durante o processo de adsorção, neste caso entre a amêijoia (adsorvente) e o arsénio (adsorvido) e sendo assim, B (J/mol) é a constante de Temkin que se encontra relacionada com o calor da adsorção, já o parâmetro A (L/mg) corresponde à constante de ligação de equilíbrio (Domingues, 2022). A equação que retrata este modelo é a seguinte:

$$q_e = B \ln(A \times C_e) \quad (7)$$

Nas figuras 5.8 e 5.9 podemos ver a junção de todos os modelos aplicados às soluções resultantes da adsorção durante para 1 e 2 dias, respetivamente.

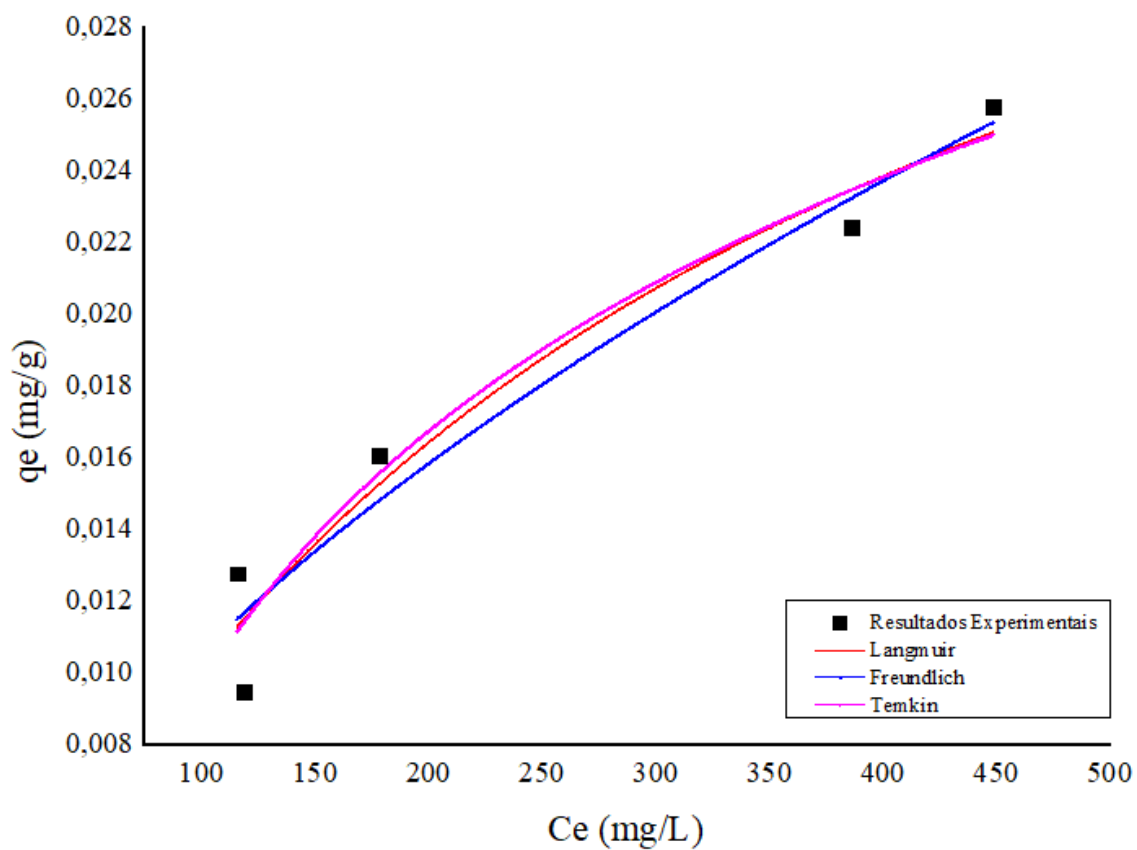


Figura 5.8 – Modelos matemáticos associados à solução de concentração de 500 $\mu\text{g/L}$ de arsénio ao fim de 1 dia.

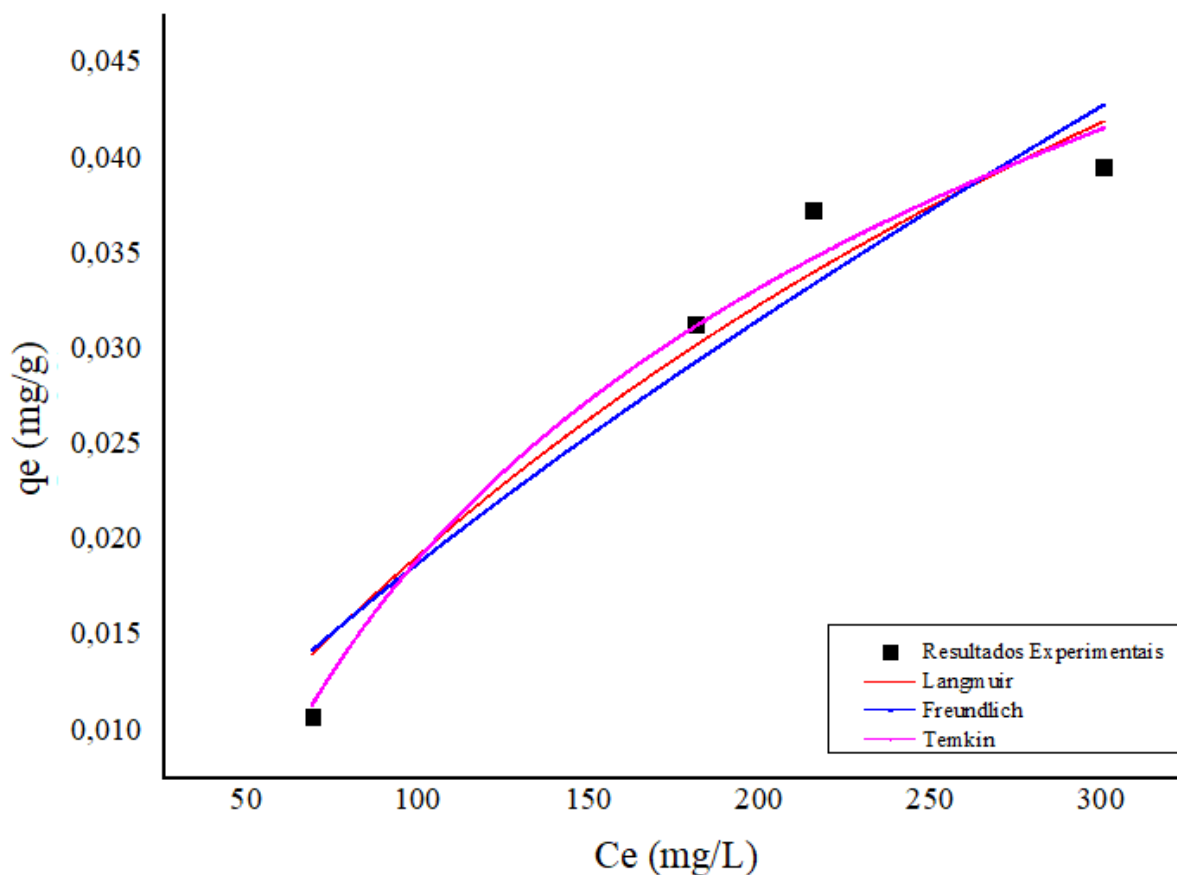


Figura 5.9 – Modelos matemáticos associados à solução de concentração de 500 $\mu\text{g/L}$ de arsénio ao fim de 2 dias.

Nas figuras 5.10 e 5.11 encontramos novamente a junção dos modelos matemáticos utilizados, mas para o caso da água de escorrência da antiga galeria de mina.

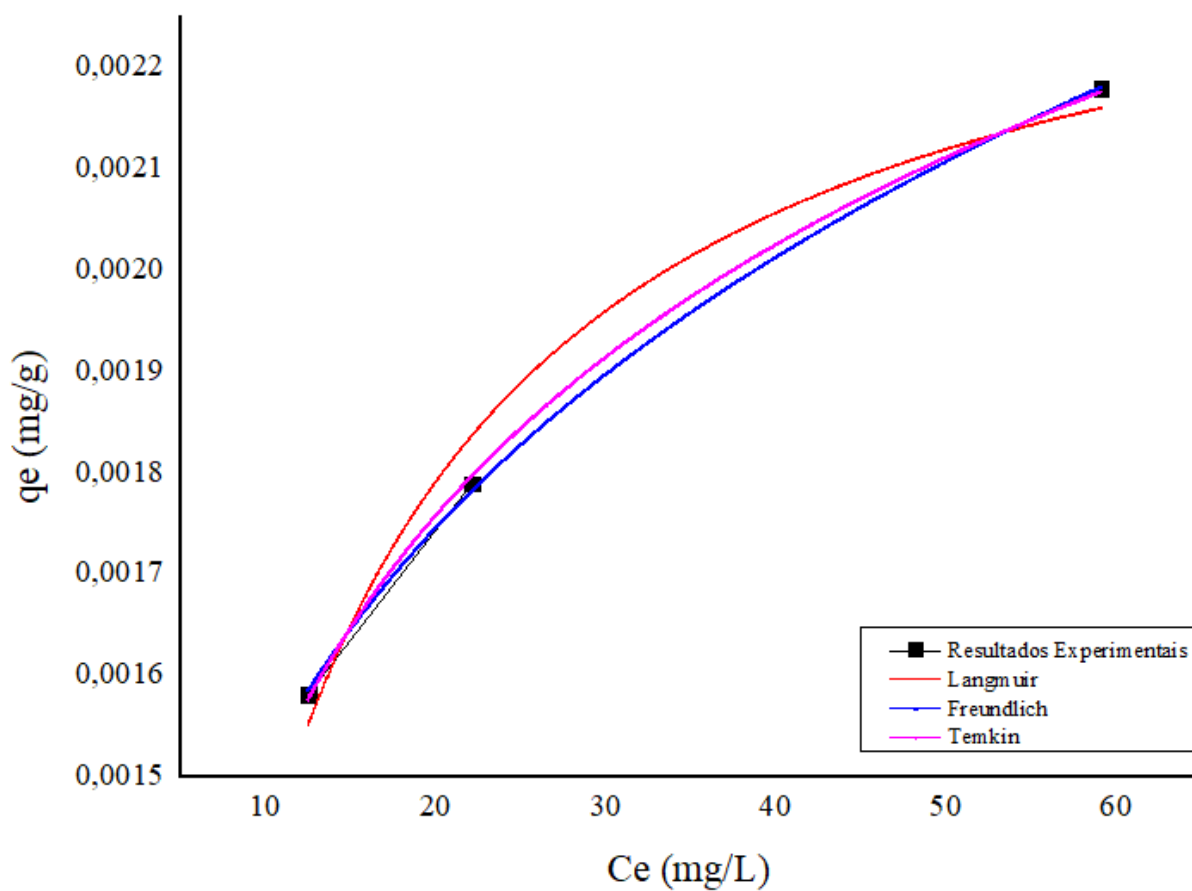


Figura 5.10 – Modelos matemáticos associados à água de escorrência da antiga galeria de mina ao fim de 1 dia.

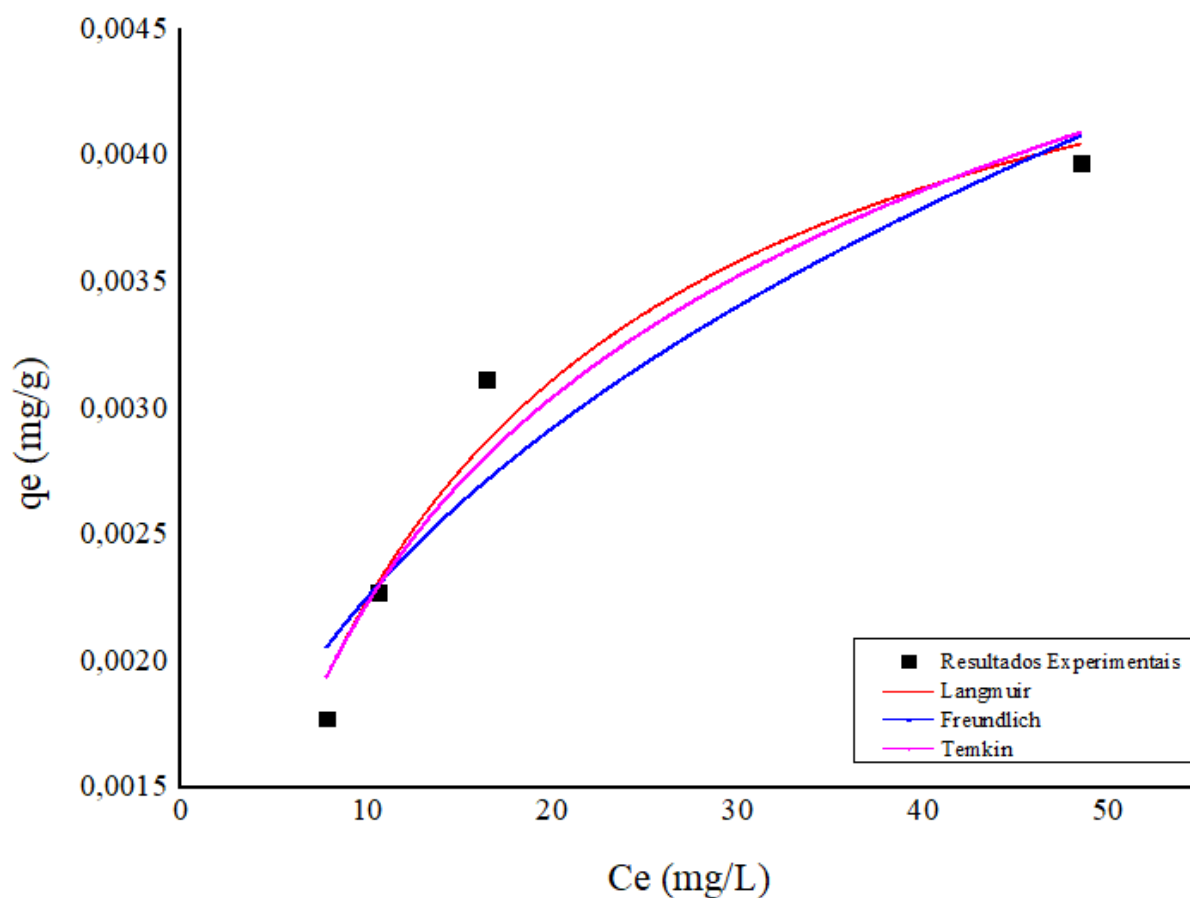


Figura 5.11 – Modelos matemáticos associados à água de escorrência da antiga galeria de mina ao fim de 2 dias.

Nos quadros 5.8 e 5.9 podemos observar e perceber de forma sintetizada quais os valores que obtivemos para as variáveis dos modelos matemáticos utilizados e também para os valores de erro associados a cada um deles. Estes valores foram possíveis de prever através de um método de regressão não linear.

Quadro 5.8 – Valores das variáveis e dos erros associados a cada um dos modelos matemáticos relativamente à solução de concentração de 500 µg/L de arsénio

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L (L/mg)	$q_{máx}$ (mg/g)	R^2	K_F ($mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1}$)	n_F	R^2	A (L/g)	B (J/mol)	R^2
1 dia	0,00305	0,04342	0,93755	0,00073	0,58123	0,93526	0,02581	0,01021	0,93916
2 dias	0,00234	0,10175	0,91707	0,00061	0,74514	0,87762	0,02544	0,2047	0,96843

Quadro 5.9 – Valores das variáveis e dos erros associados a cada um dos modelos matemáticos relativamente à água recolhida na antiga galeria de mina

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L (L/mg)	$q_{máx}$ (mg/g)	R^2	K_F ($mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1}$)	n_F	R^2	A (L/g)	B (J/mol)	R^2
1 dia	0,14362	0,00241	0,9623	0,00094	0,20524	0,99922	4,72932	0,0039	0,99911
2 dias	0,07651	0,00514	0,94931	0,00094	0,37747	0,8652	0,6423	0,00119	0,92867

Considerando a informação apresentada no quadro 5.7 e comparando a mesma com os resultados obtidos (quadros 5.8 e 5.9), podemos de forma clara, analisando o valor de K_L , considerar que o processo de adsorção, para ambas as amostras de água, é um processo favorável, sendo que o valor de ajuste do modelo de Langmuir (R^2 , coeficiente de correlação), variando entre 0,93755 e 0,91707 para amostra da solução preparada e entre 0,9623 e 0,94931 para amostra de água recolhida, também demonstra que este pode ser um modelo apropriado para o estudo.

O modelo de Freundlich indica que a adsorção é favorável tendo em conta o valor de n_F , sendo que, quando este é menor que 1 consideramos que se trata de um processo de adsorção favorável. Nos quadros 4.8 e 4.9 é nítido que os valores se encontram abaixo de 1, logo podemos afirmar que se trata de um processo de adsorção favorável. Também o coeficiente de correlação, varia entre 0,93526 e 0,87762 para a amostra de solução preparada e entre 0,99922 e 0,8652 para a amostra recolhida na antiga galeria de mina, sendo estes, valores positivos ao processo.

No caso do modelo de Temkin conseguimos para ambas as amostras valores do coeficiente de correlação maiores que 0,90 o que demonstra que também houve um bom ajuste a este modelo. No entanto, o modelo de Freundlich para a amostra de água recolhida na antiga galeria de mina foi o modelo que melhor se ajustou, apresentando um valor de R^2 de 0,99922.

Comparando os valores de taxa de remoção obtidos com o valores de taxa de remoção de arsénio atingidos por outros autores (Quadro 2.1), conseguimos analisar que tirando os testes com a casca de concha de ostra (Rahman et al., 2008), em que houve uma taxa de remoção de 93%, o nosso estudo conseguiu valores de remoção mais elevados que os restantes estudos. No entanto, é de referir que o facto deste valor de remoção ser mais elevado que o obtido no nosso estudo com casca de amêijoia, pode estar relacionado com as condições ótimas utilizadas, uma vez que a massa do bioadsorvente utilizado é 3 vezes superior para uma concentração menor de arsénio (50 μ g/L).

6 Conclusão

A aplicação da espécie *Corbicula fluminea* na remoção de arsénio em águas de escorrência da antiga galeria de mina de Escádia Grande permitiu-nos atingir o resultado pretendido que passava por alcançar valores de arsénio inferiores a 10µg/L. Para um tempo de contacto entre o bioadsorvente e a água contaminada (com concentração inicial de arsénio de 79,0µg/L) de 2 dias e uma massa de bioadsorvente de cerca de 2g, conseguimos atingir uma taxa de remoção de 90% e desta forma, chegar a um valor de arsénio na água recolhida na antiga galeria de mina de Escádia Grande de 7,9 µg/L.

Com a água preparada em laboratório de concentração de 500 µg/L de arsénio, a taxa de remoção mais elevada foi para um tempo de contacto entre o bioadsorvente e a solução de 2 dias e para uma massa de bioadsorvente de cerca de 2g e concentração inicial de arsénio de 513,6 µg/L. Atingiu-se assim uma taxa de remoção de 85,9%, alcançando uma concentração final de arsénio de cerca de 68,4 µg/L. Comparando com a taxa de remoção alcançada para a água recolhida na antiga galeria de mina podemos afirmar que a existência de outros metais não fez com que a adsorção fosse mais lenta, uma vez que até se conseguiu atingir um valor mais alto de taxa de remoção para a água recolhida na antiga galeria de mina.

Segundo vários estudos da literatura (Quadro 2.1), em que o só no caso da concha de ostra (Rahman et al., 2008) é que se atingiu um valor superior ao alcançado com a aplicação das conchas de *Corbicula fluminea*, podemos concluir que outros metais parecem não ter afetado o processo de adsorção. Esta análise vem reforçar a grande capacidade de adsorção das conchas da espécie *Corbicula fluminea* como agente biorremediador de águas contaminadas por arsénio.

Podemos concluir assim que, o sistema descontínuo desenvolvido foi um sucesso face ao objetivo desta dissertação pois conseguiram-se atingir valores bastante favoráveis, no entanto, há outras componentes que têm de ser aperfeiçoadas em trabalhos futuros. Pode-se concluir que a espécie *Corbicula fluminea*, uma espécie de amêijoia invasora e de baixo custo é uma solução de remediação sustentável e eficiente na remoção do arsénio em águas contaminadas.

No entanto, é também importante pensar o que fazer com este bioadsorvente, que são as amêijoas de espécie *Corbicula fluminea*, pois se encontram contaminadas e não devem ser deixadas sem destino. Apesar de não ter sido posta em prática durante esta dissertação, com base em vária bibliografia consultada pode deixar-se como nota de sugestão o facto de se poder realizar uma dessorção, ou seja, uma recuperação do material adsorvido e uma regeneração do adsorvente (Rahman et al., 2008). A dessorção do arsénio é possível, portanto não se prevê problemas de poluição secundários.

6.1 Propostas para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros consideramos que seria importante que fosse realizado testes com concha de amêijoia, mas moídas com recurso ao moinho de ágata, uma vez que este é um moinho de

sílica e não contamina com metais o bioadsorvente. Poderiam também ser realizados testes de adsorção com recurso às conchas calcinadas. Seria importante que fosse testada a água colhida na antiga galeria de mina através dos testes em contínuo.

Outra sugestão é que seja avaliada a adsorção dos metais variando o valor do pH, quer para um pH mais elevado, quer para um pH mais baixo, para percebermos como seria o comportamento deste bioadsorvente nestes meios e também qual a viabilidade dele para diferentes águas de escorrência. Seria igualmente interessante perceber qual é a influência dos aniões que avaliámos na análise completa da água colhida na antiga galeria de mina, na adsorção dos metais.

7 Referências Bibliográficas

- Abreu, D. (2017). "Remoção de poluentes de águas residuais usando resíduos da indústria alimentar". Tese de mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 1 vol..
- Alam, M., Shaikh, W. A., Alam, M., Bhattacharya, T., Chakraborty, S., Show, B., and Saha, I. (2018). "Adsorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by modified Cassia fistula (golden shower) biochar". *Applied Water Science*, vol.8, 198.
- Albuquerque, F. (2019). "Secas e precipitações em Portugal Continental a diferentes escalas temporais: intensidade, magnitude, duração e frequência das secas e tendências em séries de precipitação". Tese de mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 1 vol..
- Alexander, T. C., Gullidge, E., and Han, F. (2016). "Asenic Occurrence, Ecotoxicity and its Potential Remediation." *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, vol.7, pp.143-170.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), (2018). "Monitorização da Qualidade da Água Superficial (MA rio)", APA, Portugal.
- APA@ (2021). <https://apambiente.pt/ar-e-ruído/metais-pesados> [12 /06/ 2022]. APA - agência portuguesa do ambiente (página internet oficial), Portugal.
- Barbosa, V. (2019). "Avaliação do risco de consumo de água contaminada por arsénio: Estudo de caso em Portugal". Tese de mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1 vol..
- Bari, A. F., Lamb, D., Choppala, G., Seshadri, B., Islam, M., Sanderson, P., and Rahman, M. (2021). "Arsenic bioaccessibility and fractionation in abandoned mine soils from selected sites in New South Wales, Australia and human health risk assessment". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 223.
- Canelo, L. I. (2009). "Utilização de bagaço de uva na remoção da cor em soluções aquosas". Tese de mestrado, Universidade da Beira Interior, 1 vol..
- Carvalho, P., Neiva, A., and Silva, M. (2009). "Geochemistry of soils, stream sediments and waters close to abandoned W–Au–Sb mines at Sarzedas, Castelo Branco, central Portugal". *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, vol. 9, pp.341-352.
- Carvalho, P., Neiva, A., Silva, M., and Santos, A. (2017). "Human health risks in an old gold mining area with circum-neutral drainage, central Portugal". *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 39, pp. 43-62.
- Catarino, S. (2016). "Biorremediação". Tese de mestrado, Universidade de Coimbra, 1 vol..
- Caxaria, C. (2012). "Recursos Naturais". Ingenium.

- Chen, X., Hossain, M., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y., Islam, M., and Zhou, Y. (2022). "Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review". *Chemosphere*, vol. 307, Parte1, 135545.
- Correia, C. (2008). "Contribuição para a análise da presença de arsénio em águas de abastecimento e a sua remoção por precipitação química". Tese de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 1vol..
- Costa, H. (2015). "Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa". Tese de mestrado, Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, 1vol..
- Costa, W. D., Bento, A. d., Araújo, J. S., Menezes, J. C., Costa, J. M., Cunha, F. B., and Teixeira, R. P. (2020). "Removal of copper(II) ions and lead(II) from aqueous solutions using seeds of *Azadirachta indica* A. Juss as bioadsorbent". *Environmental Research*, vol.183, 109213.
- Cunha, P., and Duarte, A. (2008). "Remoção de arsénio em águas para consumo humano". Tese de mestrado, Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, 1vol..
- Domingues, E., Fernandes, E., Gomes, J., and Martins, R. C. (2021). "Swine wastewater treatment by Fenton's process and integrated methodologies involving coagulation and biofiltration". *Journal of Cleaner Production*, vol.293, 126105.
- Domingues, E., Fernandes, E., Vaz, T., Gomes, J., Castro-Silva, S., Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R., and Ferreira, L.M. (2022). "Ion Exchange to Capture Iron after Real Effluent Treatment by Fenton's Process". *Water (Switzerland)*, vol. 14, 706.
- Duarte, A., Cardoso, S. J., and Alçada, A. (2009). "Remoção de Arsénio em sistemas de abastecimento de água, um caso de estudo". Tese de mestrado, 1vol..
- Elbasiouny, H., Darwesh, M., Elbeltagy, H., Abo-alhamd, F., Amer, A., Elsegaiy, M., and Brevik, E. (2021). "Ecofriendly remediation technologies for wastewater contaminated with heavy metals with special focus on using water hyacinth and black tea wastes: a review". *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 193, 449.
- Freitas, A. (2015). "Redução de Poluentes no Efluente Gasoso emitido pelo processo de desengorduramento com solvente". Tese de mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 1vol..
- Gomes, A. (outubro de 2011). "Mitigação do Arsénio em Águas Subterrâneas Utilizando SBF". Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1vol..
- Gonçalves, A. (2014). "Alterações ambientais e riscos associados à exploração mineira no médio curso do rio Zêzere. O caso das minas da Panasqueira". Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, 1vol..

- Gonçalves, M. (2014). "Exploração de jazigos pequenos ou complexos. Estudo de viabilidade técnico-económica de um estabelecimento extrativo". Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1vol..
- Guerra, D., Airoidi, C., Lemos, V., Angélica, R. S., and Viana, R. R. (2009). "Aplicação de Zr/To-PILC no processo de adsorção de Cu (II), Co (II) e Ni (II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo". Química Nova, vol. 38, pp.353-359.
- Instituto Português do Mar e Atmosfera (IPMA), (2022). "Boletim Seca Meteorológica - 15 Março 2022", IPMA, Portugal.
- IPMA@ (2021).
<https://www.ipma.pt/pt/publicacoes/boletins.jsp?cmbDep=cli&cmbTema=pcl&cmbAno=2021&idDep=cli&idTema=pcl&curAno=2021> [05/09/2022]. Instituto Português do Mar e Atmosfera (página internet oficial), Portugal.
- Luís, P. (2009). "Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural". Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1vol..
- Macena, M. W. (2021). "Análise do potencial de adsorção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos lenhocelulósicos". Tese de mestrado, Instituto Politécnico de Viseu, 1vol..
- Magalhães, S. (2010). "Educar Para a Gestão Sustentável da Água em Portugal". Tese de mestrado, Universidade da Beira Interior, 1vol..
- Manuel, R. (2015). "Contribuição da detecção remota para a prospecção de jazigos de Sn, W e Au na região de Góis". Tese de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 1vol..
- Marques, S. C. (2011). "Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões activados". Tese de mestrado, Universidade de Lisboa, 1vol..
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M., and Pérez-Sirvent, C. (2021). "Do Old Mining Areas Represent an Environmental Problem and Health Risk? A Critical Discussion through a Particular Case". Minerals, vol.11, 594.
- Martins, F. (2017). "Indicadores geoquímicos na prospecção de W e Sn: Estudo aplicado à mina de Vale Pião, Góis". Tese de mestrado, Universidade de Lisboa, 1vol..
- Marto, S. C. (2013). "Avaliação da capacidade de adsorção de compostos enriquecidos com casca de ovo para remover chumbo de soluções aquosas". Tese de mestrado, Universidade de Coimbra, 1vol..
- Masuda, H. (2018). "Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities". Progress in Earth and Planetary Science, vol. 5.

- Merritt, P., and Power, C. (2022). "Assessing the long-term evolution of mine water quality in abandoned underground mine workings using first-flush based models". *Science of The Total Environment*, vol. 846, 157390.
- Montoya, E., Hernández, L., Escareño, M., and Balagurusamy, N. (2015). "Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos". *Terra Latinoamericana*, vol. 33.
- Navarro, M., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M., Vidal, J., Tovar, P., and Bech, J. (2007). "Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone". *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 96.
- Noman, M.A., Feng, W., Zhu, G., Hossain, M.B., Chen, Y., Zhang, H., and Sun, J. (2022). "Bioaccumulation and potential human health risks of metals in commercially important fishes and shellfishes from Hangzhou Bay, China". *Scientific Reports*, vol. 12, 4634.
- Navas-Acien, A., Silbergeld, E., Streeter, R. A., Clark, J. M., Burke, T. A., and Guallar, E. (2006). "Arsenic Exposure and Type 2 Diabetes: A Systematic Review of the Experimental and Epidemiologic Evidence". *Environmental Health Perspectives*, vol. 114.
- Oliveira, J. R. (2011). "Remoção de mercúrio (II) de soluções aquosas utilizando cortiça". Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 1vol..
- Oliveira, M. F. (2016). "Avaliação da Utilização de Cinzas de Bagaço de Cana na Remoção de Corantes Turquesa Reativo QG 125% e Amarelo Reativo BF-3R 200% em Soluções Aquosas pelo Processo de Adsorção". Tese de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1vol..
- ONU@ (2013). <https://news.un.org/pt/story/2013/01/1424711-exposicao-prolongada-ao-arsenio-pode-causar-cancer-alerta-oms> [30/05/2022]. Organização das Nações Unidas (página internet oficial), Bélgica.
- ONU@ (2022a). <https://unric.org/pt/agua/> [28/05/2022]. Organização das Nações Unidas (página internet oficial), Bélgica.
- ONU@ (2022b). <https://unric.org/pt/objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel/> [15/06/2022]. Organização das Nações Unidas (página internet oficial), Bélgica.
- Pereira, V. (1984). "Projecto Góis" Cartografia Geológica. Divisão de Prospeção de Minérios Metálicos. Direção-Geral de Geologia e Minas. Serviços de Fomento Mineiro e Indústria Extractiva. LNEG. Lisboa.
- Pina, M. (2014). "Desenvolvimento de processos de adsorção molecular para remoção de impurezas genotóxicas de ingredientes farmacêuticos ativos". Tese de mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 1vol..

- Pinto, L. D. (2009). "Arsénio em águas subterrâneas em Portugal". Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, 1vol..
- Pires, A. I. (2009). "Adsorção de Atenolol em carvão activado, nanofibras e nanotubos de carbono". Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1vol..
- Polya, D. A., and Middleton, D. R. (2017). "Arsenic in drinking water: source & human exposure". Best Practice Guide on the Control of Arsenic in drinking water.
- Rahman, M., Rahman, M., Samad, A., and Alam, A. (2008). "Removal of Arsenic with Oyster Shell: Experimental Measurements". *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, vol. 9, pp. 69-77.
- Raju, N. J. (2021). "Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies". *Environmental Research*, vol. 203.
- REA@ (2021). <https://rea.apambiente.pt/content/%C3%A1gua-para-consumo-humano> [15/05/2022]. Relatório do Estado do Ambiente (página internet oficial), Portugal.
- Ribeiro, D. (2019). "Critérios mineralógicos e microestruturais aplicados à determinação de pathfinders para prospeção aurífera (Mina de Escádia Grande, Góis)". Tese de mestrado, Universidade de Lisboa, 1vol..
- Rocha, T. (2015). "Desenvolvimento e validação de um método de HPLC-DAD-FLD para a determinação de inibidores da enzima fosfodiesterase tipo-5 (PDE-5) em suplementos alimentares à base de plantas". Tese de mestrado, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 1vol..
- Rodrigues, A. (2011). "Desenvolvimento e aplicações de métodos cromatográficos no estudo de aglutinantes em pintura". Tese de mestrado, Universidade de Lisboa, 1vol..
- Rosa, C. E. (2014). "Estudo da Aplicação de Diversos Modelos e Metodologias na Análise de Adsorção em Fase Líquida". Tese de mestrado, Universidade de Évora, 1vol..
- Ruiz-Mallén, I., and Heras, M. (2020). "What Sustainability? Higher Education Institutions' Pathways to Reach the Agenda 2030 Goals". *Sustainability*, vol. 12.
- Salom, A., and Kivinen, S. (2019). "Closed and abandoned mines in Namibia: a critical review of environmental impacts and constraints to rehabilitation". *South African Geographical Journal*, vol. 102.
- Seco-Reigosa, N., Peña-Rodríguez, S., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., and Avelino, N.-D. (2012). "Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or sludge/ashes waste mixture". *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, pp. 2670-2678.
- Shakoor, M. B., Niazi, N. K., Bibi, I., Shahid, M., Saqib, Z. A., Nawaz, M. F., and Rinklebe, J. (2019). "Exploring the arsenic removal potencial of various bisorbents from water". *Environment International*, vol. 123, pp. 567-579.

- Simões, A. C. (2014). "Avaliação da presença de arsénio em arroz e produtos derivados de arroz". Tese de mestrado, Universidade de Lisboa, 1 vol..
- Smedley, P., and Kinniburgh, D. (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry*, vol. 17, Issue 5, pp. 517-568.
- Sousa, P. (2013). "Remoção de Arsénio de Ferro e por Ferro Nanoparticulado". Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1 vol..
- Tavares, D. (2010). "Remoção de arsénio de águas usando bioresíduo como adsorvente". Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 1 vol..
- UNDP@ (2016). https://www.undp.org/publications/mapping-mining-sdgs-atlas?utm_source=EN&utm_medium=GSR&utm_content=US_UNDP_PaidSearch_Brand_English&utm_campaign=CENTRAL&c_src=CENTRAL&c_src2=GSR&gclid=Cj0KCQjw39uYBhCLARIsAD_SzMSys3VhwGp5ty5rAtVby1zII3PG_21fPy3shJSEx1nk74krCBGAub0aAoqhEALw_wcB [30/08/2022]. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (página internet oficial), Nova York.
- Uzcátegui, L. U., Vergara, K., and Bordes, G. (2021). "Sustainable alternatives for by-products derived from industrial mussel processing: A critical review". *Waste Management & Research*, vol. 40, Issue 2.
- Veneu, D., Yokoyama, L., Cunha, O., Schneider, C., and Monte, M. (2016). "Estudos de Equilíbrio na sorção de Cr (III) por Granulados Bioclásticos". *HOLOS*, vol.7.
- Vieira, B. (2016). "Remoção de arsénio de águas contaminadas por adsorção na Alga *Sargassum Muticum* Revestida de Ferro". Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1 vol..
- Vieira, M. F. (2016). "Arsenito oxidase bacteriana: caracterização a nível molecular". Tese de mestrado, Universidade de Lisboa, 1 vol..
- Vilar, V. (2006). "Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar". Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1 vol..
- VV@ (2021). https://visao.sapo.pt/visao_verde/ambiente/2021-05-28-portugal-e-o-segundo-pais-europeu-com-maior-consumo-de-agua-per-capita/ [22/07/2022]. *Visão Verde* (página internet oficial), Portugal.
- Zhang, J., Ding, T., Zhang, Z., Xu, L., and Zhang, C. (2015). "Enhanced Adsorption of Trivalent Arsenic from Water by Functionalized Diatom Silica Shells". *PLoS ONE*, vol. 10.
- Zhang, M. (2011). "Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost". *Chemical Engineering Journal*, vol.172, Issue 1, pp. 361-368.