

**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Ana Sofia Ribeiro de Castro **Desenvolvimento de membranas sustentáveis para remediação ambiental**

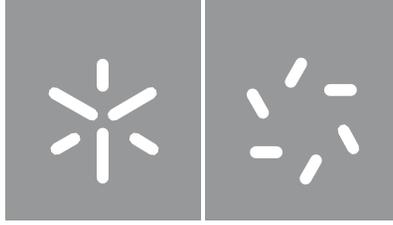
Ana Sofia Ribeiro de Castro

**Desenvolvimento de membranas sustentáveis para remediação ambiental**

UMinho | 2022

outubro de 2022





Universidade do Minho

Escola de Ciências

Ana Sofia Ribeiro de Castro

**Desenvolvimento de membranas sustentáveis  
para remediação ambiental**

Dissertação de Mestrado

Ciências e Tecnologias do Ambiente

Energia

Trabalho efetuado sob a orientação do(a)

**Doutora Daniela Correia**

**Doutor Pedro Martins**

outubro de 2022

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho.



Atribuição

CC BY

## AGRADECIMENTOS

Com o desenrolar deste trabalho surgiram vários obstáculos, os quais consegui ultrapassar não só pelo meu empenho, mas também pelo apoio e contributo de várias pessoas que passarei a mencionar. Vocês foram essenciais nesta jornada!

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez pela oportunidade de realizar esta dissertação em cooperação com Nanopaint Lda., bem como por me integrar no seu grupo.

À Doutora Juliana, da empresa Nanopaint, pela disponibilidade e integração.

Um MUITO especial agradecimento aos meus orientadores, os meus “mestres”, pela dedicação, disponibilidade e, essencialmente, pela partilha do vosso conhecimento e gosto pela ciência. À Doutora Daniela pelo carinho demonstrado e motivação. Ao Doutor Pedro, um sincero obrigado pelo discurso constantemente motivador e positivo, pela tranquilização nos momentos menos bons e por acreditar nas minhas capacidades. Aos meus “mestres”, um sincero obrigado.

Aos elementos dos grupos ESM por me proporcionarem bons momentos e por estarem sempre disponíveis a ajudar. Especialmente, à Joana Queirós e ao João Teixeira que me acompanharam, ajudaram em vários processos e partilharam vários conhecimentos.

Um agradecimento a todos os meus amigos, Amanda, Mariana, Nuno, Gonçalo, Adriana, Nuno Costa e à Ana, pela motivação, preocupação e pelos encontros “terapêuticos”. Em especial à minha “amiga, mesmo”, Paula, que me tens vindo a acompanhar, pela tua dedicação e amizade, e, indispensavelmente, por me apoiares em todos os momentos, bons e maus.

Ao Rui, meu namorado, pelo amor, carinho, presença, ajuda, paciência, pelo discurso sempre motivador e positivo, pela companhia e pelos vídeos engraçados. A ti, os obrigados nunca chegarão.

À minha família, por todo o carinho, compreensão e motivação. Obrigada por me incentivarem.

Uma vez que os agradecimentos nunca serão de mais, a todos vós que fizeram parte desta jornada, um sincero obrigada!

## Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 4

### **Declaração de Integridade**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## RESUMO

A poluição dos ambientes aquáticos é uma problemática que tem vindo a acompanhar a evolução do ser humano, nomeadamente, o crescimento populacional e suas múltiplas atividades, cada vez mais intensivas. Esta poluição é também causada pelos chamados poluentes emergentes, ou micropoluentes, com putativos impactos nocivos na saúde humana e meio ambiente. Estes impactos ainda não são totalmente conhecidos uma vez que a sua libertação para o ambiente não é legislada e monitorizada. Entre vários poluentes, os metais pesados, nomeadamente o crómio (Cr), apresentam vários impactos na saúde humana e nos organismos aquáticos. Com a crescente preocupação ambiental, as sustentabilidades dos materiais usados são levadas em consideração. Como tal, este trabalho propõe a utilização de materiais de origem natural aliado com a técnica de adsorção, também ela sustentável, como uma alternativa de remoção de Cr(VI), sendo o estado oxidativo de crómio com efeitos mais nocivos para o humano e organismos aquáticos. Neste estudo foram desenvolvidas membranas à base de quitosano e quitosano/lenhina por *solvent casting*, sem e com reticulação. Em seguida, realizaram-se as caracterizações físico-químicas destas membranas, onde se observaram estruturas não porosas e boa homogeneidade entre todas as amostras. Para além disto, verificou-se que a lenhina e a reticulação não alteram a estabilidade química e térmica da estrutura de quitosano. Neste contexto, as membranas de quitosano apresentam um comportamento hidrofóbico, contrariamente, as membranas de quitosano-lenhina, bem como as reticuladas revelaram um comportamento hidrofílico. Posteriormente, foram realizados testes de adsorção de Cr(VI) com as membranas desenvolvidas. Concluiu-se que as todas as membranas apresentavam uma eficiência de remoção > 90%. Estes resultados comprovam que as membranas desenvolvidas são capazes de remover Cr(VI) em águas preparadas em laboratório. Adicionalmente, comprovou-se também neste trabalho, que estas membranas podem igualmente ser processadas por *screen printing*. Desta forma, as membranas de quitosano apresentam versatilidade interessante, apresentando propriedades físico-químicas e de adsorção excecionais. A introdução de lenhina e modificação por a reticulação visaram reforçar as propriedades mecânicas e de adsorção. Tendo tudo em consideração, as membranas de quitosano provam ser um excelente material “amigo do ambiente”.

**Palavras-chave:** adsorção, crómio, membranas, remediação ambiental, *screen printing*, *solvente casting* e sustentável.

## ABSTRACT

The pollution of aquatic environments is a problem that has been growing along with Human evolution, specifically population growth and the multiple human activities, which are getting increasingly intense and out of control. This pollution is caused by emergent pollutants, also known as micropollutants, which have putative impacts on human health and the environment. The specific impacts aren't known yet, since its release to the environment is neither legislated nor monitored. Within the broad selection of pollutants, heavy metals, namely chromium, show multiple impacts on human health and aquatic organisms. With the growing environmental uneasiness, the sustainability of the used materials is greatly considered. Hence, this work proposes using materials of natural origin allied with an adsorption technique, which is also sustainable, as an alternative for the removal of Cr(VI), the oxidative chromium state with the worst effects for the different organisms.

In this study, chitosan and chitosan/lignin-based membranes were produced through *solvent casting* with and without reticulation. It was also possible to modify these membranes by reticulation. The physicochemical characteristics of all the developed materials presented a non-porous structure and homogeneity. It was confirmed that the lignin and the reticulation don't affect the chemical and thermic stability of the chitosan structure. Following the line of thought, the chitosan membranes present a hydrophobic behavior; on the other hand, the chitosan-lignin sample and the reticulated ones present hydrophilic behavior. Thereupon, Cr(VI) adsorption tests were realized with the developed membranes. It was possible to conclude that the developed membranes presented a remarkable removal efficiency around 90%. These results prove that the developed membranes can successfully remove the Cr(VI) in water medium. In addition, these membranes can be processed by *screen printing*. Considering all these factors, the chitosan membranes have exciting versatility, proving to have exceptional physicochemical properties and an excellent adsorption capacity. The introduction of lignin and the modification by reticulation have proven to be an excellent reinforcement for the mechanical and adsorption properties.

**Key-words:** adsorption, chromium, membranes, *screen printing*, *solvent casting*, and sustainable.

## Índice

1.	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	A Problemática: Poluição da água.....	1
1.2	Contaminação de águas por metais pesados .....	4
1.3	Crómio.....	5
1.3.1	Propriedades físico-químicas.....	5
1.3.2	Fonte de ocorrência de crómio.....	7
1.3.3	Impactos na saúde humana e organismos aquáticos.....	10
2.	OBJETIVOS.....	13
3.	ESTADO DA ARTE .....	14
3.1	Remoção de crómio da água: técnicas convencionais e não convencionais .....	14
3.2	Adsorção.....	19
3.3	Fatores que influenciam a adsorção .....	20
3.4	Materiais adsorventes.....	21
3.5	Membranas Poliméricas.....	23
3.5.1	Quitossano.....	25
3.5.2	Lenhina .....	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
4.1	Materiais e Reagentes .....	30
4.2	Preparação de membranas poliméricas .....	30
4.3	Modificação das membranas por reticulação .....	31
4.4	Caracterização de materiais.....	32
4.3.1	Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	32
4.3.2	Técnica de Espectroscopia de Infravermelho em Modo Refletância Total Atenuada	
	34	
4.3.3	Difração Raio-X .....	35

4.3.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	36
4.3.5	Ângulo de Contacto.....	37
4.5	Testes de adsorção de Cr(VI) .....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Caracterização das membranas poliméricas .....	41
5.1.1	Microscopia eletrónica de varrimento .....	41
5.1.1.1	Técnica de Espectroscopia de Infravermelho em Modo Refletância total Atenuada 42	
5.1.1.2	Difração raio-X .....	43
5.1.2	Calorimetria diferencial de varrimento .....	45
5.1.3	Ângulo de contacto .....	46
5.2	Ensaio de adsorção de Cr(VI) .....	47
6.	ESCALABILIDADE .....	50
7.	CONCLUSÕES .....	52
8.	PERSPETIVAS FUTURAS .....	53
9.	BIBLIOGRAFIA .....	54
10.	ANEXO I – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO COLORIMÉTRICO E DADOS RELATIVOS 84	

## Índice de figuras

Figura 1.1. Percentagem de número de pessoas no mundo que não tem acesso a água potável [3]. .....	1
Figura 1.2. Percentagens do número total de mortes causadas por consumo de água insegura como fator de risco [3]. .....	2
Figura 1.3. Produção anual de poluentes emergentes (PEPs) totais, com impacto ambiental e impacto ambiental severo, entre os anos 2004 e 2013 [7]. .....	3
Figura 1.4. Espécies químicas do crómio em função do pH e potencial redox [48]. .....	7
Figura 1.5. Percentagem de crómio nas águas da UE emitido no setor industrial. Dados divulgados pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico, adaptado [57]. .....	9
Figura 1.6. Evolução das emissões de crómio libertados para água do setor industrial do ano 2008 a 2017 na EU [57]. .....	9
Figura 3.1. Estrutura da quitina e o produto de desacetilação, quitosano [205]. .....	26
Figura 3.2. Esquema representativo da estrutura química da lenhina [226]. .....	28
Figura 4.1. Etapas do método de preparação das amostras pelo método de <i>Solvent Casting</i> . ..	31
Figura 4.2. Processo de reticulação utilizado. ....	32
Figura 4.3. Representação esquemática dos principais componentes do SEM. Adaptado de [239]. .....	33
Figura 4.4. Esquema de funcionamento de espectroscopia de FTIR-ATR [244]. .....	34
Figura 4.5. Esquema representativo de difração de um feixe segundo a lei de Bragg. Adaptado de [248]. .....	36
Figura 4.6. Ilustração de uma curva DSC. Adaptado de [252]. .....	37
Figura 4.7. Esquema de medição do ângulo de contacto ( $\alpha$ ). .....	38
Figura 4.8. Visão frontal (esquerda) e superior (direita) da membrana colocada no interior do gobelé para ensaios de remoção de Cr(VI). .....	39
Figura 4.9. Resultado final, após o teste colorimétrico de adsorção de Cr(VI) e do teste colorimétrico. ....	39
Figura 5.1. Imagens SEM da secção lateral das membranas: a) quitosano, b) quitosano reticulado, c) quitosano + 0.01g lenhina, d) quitosano + 0.025g lenhina, e) quitosano + 0.025g lenhina reticulado e f) quitosano + 0.05g lenhina. No canto superior esquerdo está ilustrada uma fotografia representativa do aspeto visual de cada membrana .....	41

Figura 5.2. Espectros de FTIR-ATR da membrana de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R.....	42
Figura 5.3. Difractogramas de raios-X da membrana de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R.....	44
Figura 5.4. Curvas de DSC das membranas de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R.....	45
Figura 5.5. Ângulo de contacto obtido nas amostras de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,01g L, quitosano + 0,01g L R, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R (Condições experimentais: T=25°C, V=5µL de água UP).....	46
Figura 5.6. Percentagem de adsorção de Cr(VI) realizada por cada membrana ao longo de 300 minutos.....	48
Figura 5.7. Capacidade de adsorção de Cr(VI) das membranas desenvolvidas (condições experimentais: tempo de contacto= 300 min; <b>C<sub>i</sub></b> =5 mg/L).....	49
Figura 6.1. Esquema representativo do processo realizado na produção de membranas por Screen printig. a) preparação da amostra, b) membranas impressas por Screen printig, c) caracterização das membranas em SEM e d) caracterização das membranas em FTIR-ATR.....	50
Figura 10.1. Curva de calibração traçada para a faixa de concentração de Cr(VI) entre 0,1 e 10 mg/L.....	84

## Índice de tabelas

Tabela 1.1. Metais pesados mais comuns, valor de referência em água potável problema de saúde associados [21,28,29] .....	4
Tabela 3.1. Comparação das técnicas convencionais e não convencionais no tratamento de metais pesados, identificando as vantagens e desvantagens e as respectivas referências.....	17
Tabela 3.2. Tipos de adsorventes utilizados para remoção de Cr(VI) em solução aquosa.....	22
Tabela 3.3. Materiais à base de polímeros natural com capacidade de adsorção de crômio, apresentando o material, grupo funcional, método de processamento, capacidade de adsorção ou eficiência de remoção e respetiva eficiência.....	25
Tabela 4.1. Reagentes e solventes utilizados ao longo das 3 etapas referidas. ....	30
Tabela 4.2. Representação das gramas de polímero usadas em cada membrana e o respetivo volume de solvente. ....	31
Tabela 10.1. Dados relativos à curva de calibração. ....	84

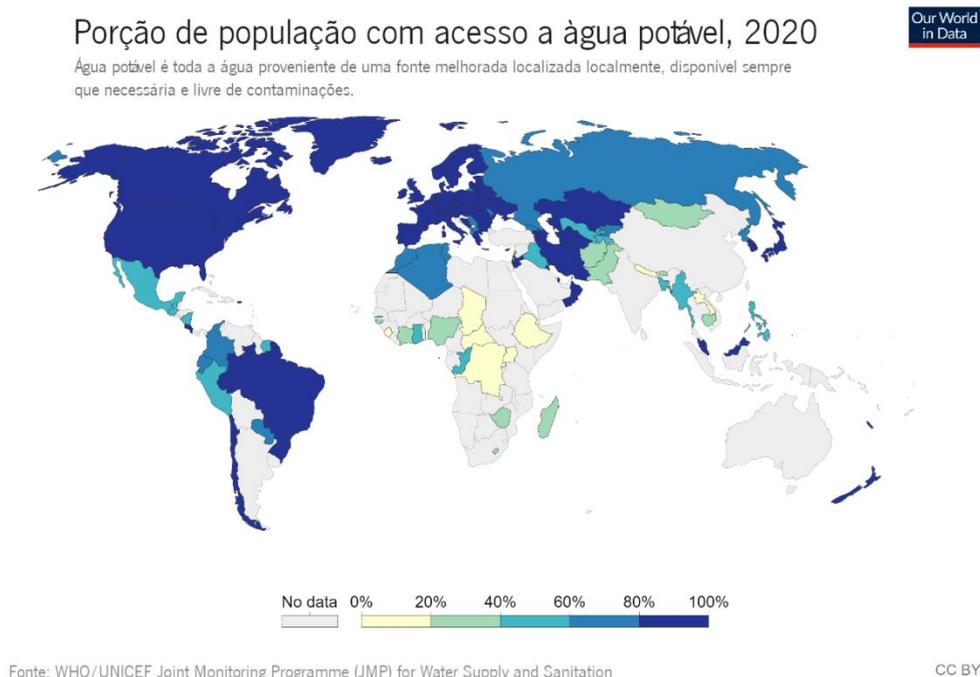
## ABREVIATURAS

- DSC** *Differential Scanning Calorimetry*, Calorimetria diferencial de varrimento
- FTIR-ATR** *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*, Espetroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada
- IV** Infravermelho
- L** Lenhina
- NIPS** *Non-solvent Induced Phase Separation*, Separação de Fases Induzida por Não Solvente
- OMS** Organização Mundial de Saúde
- PANI** *Polyaniline*, Polianilina
- PEI** Polietilenimina
- PES** *Polysulfone*, Polietersulfona
- PET** Polietileno tereftalato
- PVA** *Polyvinyl alcohol*, Poli (álcool vinílico)
- PVDF** *Poly (vinylidene fluoride)*, Poli (fluoreto de vinilideno)
- R** Reticulação
- TIPS** *Thermally Induced Phase Separation*, Separação de Fases Induzida Termicamente
- UV** Ultravioleta
- VIS** Visível
- UP** Ultrapura
- XRD** *X-ray diffraction*, Difração Raios-X

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 A Problemática: Poluição da água

A água doce corresponde a cerca de 3% do total da água disponível no planeta terra, mas apenas uma pequena percentagem,  $\approx 0.01\%$ , de água doce está disponível para consumo [1]. A qualidade desta água afeta diretamente a saúde e o bem-estar do ser humano [2]. Em 2020, várias regiões do globo apresentaram um escaço acesso a água potável, como podemos verificar através da figura 1.1.



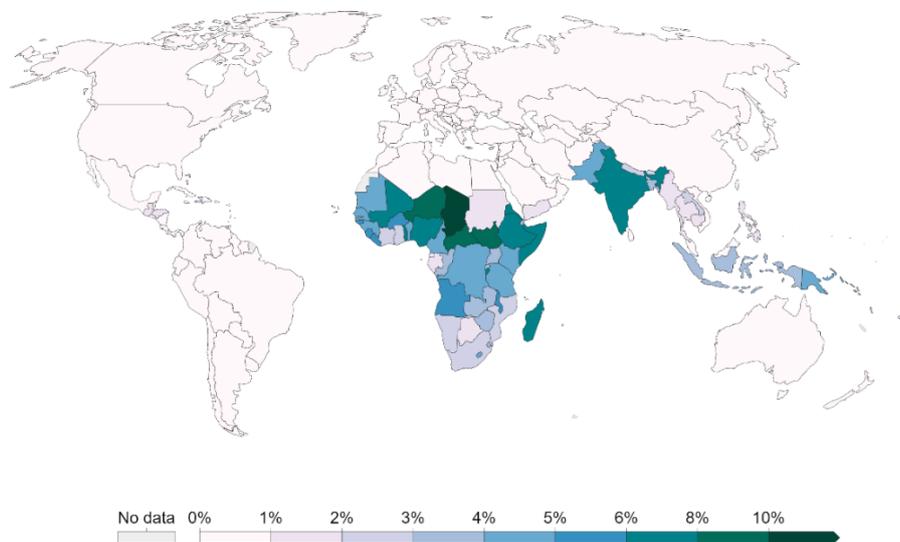
**Figura 1.1.** Percentagem de número de pessoas no mundo que não tem acesso a água potável [3].

Segundo a *Global Change Data Lab* em 2019 [3], globalmente, morreram cerca de 1,23 milhões de pessoas devido a problemas relacionados com o consumo de água imprópria. Na figura 1.2, estão ilustradas com diferentes cores as regiões com mortes anuais causadas pelo consumo de água imprópria para consumo. Em países em desenvolvimento, consumo de água imprópria é responsável por aproximadamente 6% das mortes [3].

## Porção de mortes com consumo de água imprópria associado, 2019

Our World  
in Data

Porção de mortes total, por qualquer causa, com o consumo de água imprópria como fator de risco associado.

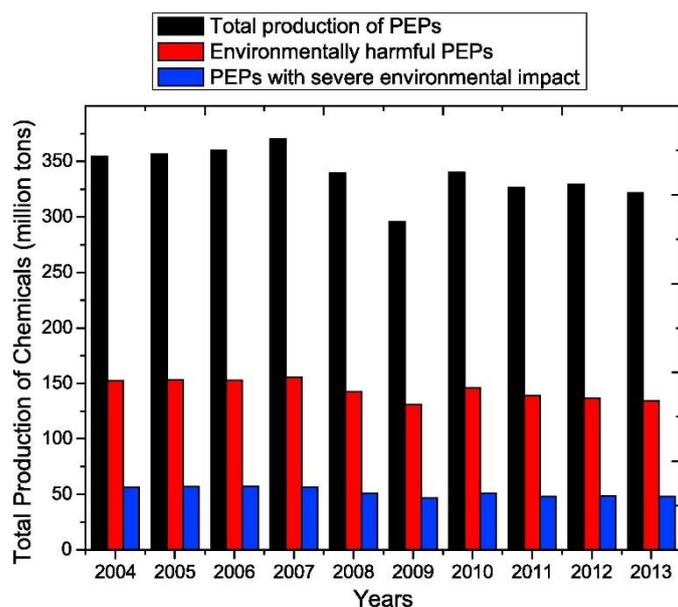


Fonte: IHMN, Global Burden of Disease (2019)

OurWorldInData.org/water-access • CC BY

**Figura 1.2.** Percentagens do número total de mortes causadas por consumo de água insegura como fator de risco [3].

A poluição aquática está, nas últimas décadas, associada ao crescimento populacional e às múltiplas atividades humanas, cada vez mais intensivas e descontroladas, tais como a indústria, transportes, agricultura e urbanização [4]. O aumento da industrialização, desenvolvimento tecnológico, crescimento populacional, aumento da exploração de recursos e de consumo, impulsionaram a contaminação de água, provocando problemas na saúde humana e ambiente aquático [5]. As principais causas de poluição são a descarga de efluentes domésticos e industriais, uso de pesticidas e fertilizantes, resíduos radioativos e deposição de partículas atmosféricas [5,6]. Na figura 1.3, está representada a produção anual de poluentes emergentes no mundo.



**Figura 1.3.** Produção anual de poluentes emergentes (PEPs) totais, com impacto ambiental e impacto ambiental severo, entre os anos 2004 e 2013 [7].

Poluentes emergentes, também chamados de micropoluentes, são químicos cujo impacto a médio e longo prazo na saúde humana, meio ambiente e ambientes aquáticos não são ainda totalmente conhecidos, uma vez que a sua libertação para o ambiente não é monitorizada [4,8]. Estes poluentes têm apresentado um problema acrescido, pelo facto de serem persistentes, potencialmente bioacumuláveis e tóxicos [9]. Estes podem ser divididos entre orgânicos (e.g., fármacos, pesticidas e produtos de higiene pessoal) e compostos inorgânicos (e.g., metais pesados), presentes em águas doces (superficiais e subterrâneas) em baixas concentrações no meio ambiente (mg/L até  $\mu\text{g/L}$ ) [4,10]. Neste caso, a sua deteção e remoção torna-se difícil, mas muito importante, pois colocam em risco o reaproveitamento de águas residuais tratadas, bem como a sustentabilidade da gestão do ciclo da água [4].

Neste contexto, a remoção de poluentes orgânicos na água é uma preocupação urgente à escala global [11]. Poluentes orgânicos são considerados fármacos (e.g., antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios) [12] produtos de cuidado pessoal (e.g., desinfetantes, fragâncias) [13], reguladores de hormonas [14], pesticidas (Inseticidas, herbicidas, fungicidas) [15], e outros produtos industriais como ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), bifenilpoliclorado (PCBs, do Inglês, *polychlorinated biphenyl*) e Bisfenol A [7] são alguns dos micropoluentes mais comuns em águas residuais [16,17].

Relativamente aos poluentes inorgânicos, estes não se degradam facilmente e persistem por mais tempo em sistemas aquosos [9]. Esta persistência está, principalmente, associada a uma potencial elevada (bio)acumulação e a uma alta toxicidade para organismos vivos [18–20]. Os metais pesados, haletos, oxianíons e catiões, e materiais radioativos são exemplos de poluentes inorgânicos. Os metais pesados são os principais constituintes dos poluentes inorgânicos, os quais estão associados a processos como atividade mineira e queima de combustíveis fósseis, resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais e fertilizantes [21]. Metais com densidade  $>4\pm 1\text{g/cm}^3$  são considerados metais pesados; como por exemplo, cádmio, cobre, mercúrio, níquel, chumbo, estanho, zinco e crómio [22,23].

## 1.2 Contaminação de águas por metais pesados

A contaminação da água com metais pesados pode provir de duas fontes distintas, natural e/ ou antropogénica. As contaminações de origem natural incluem vulcões, erosão do solo e desintegração de rochas, já as de origem antropogénica referem-se à combustão de petróleo, extração de minerais, aterros sanitários, descarga de produtos industriais, refino de metal, entre outros [24].

A contaminação de ecossistemas aquáticos e terrestres com metais pesados tóxicos é um problema ambiental com preocupação direcionada para a saúde pública, ambiental e animal, mesmo em concentrações muito baixas [21]. Sendo estes poluentes persistentes, acumulam-se no meio ambiente, e conseqüentemente, contaminam as cadeias alimentares. Esta acumulação causa uma ameaça potencial à saúde dos seus consumidores, incluindo humanos [25,26]. Para além disto, os metais pesados podem agregar-se a outros compostos nocivos, como microplásticos, aumentando a sua toxicidade [27]. Alguns metais pesados comuns e problemas de saúde associados estão descritos na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Metais pesados mais comuns, valor de referência em água potável e problemas de saúde associados [21,28,29]

Metais pesados	Origem antropogénica	Valor de referência em água potável definida pela <i>World Health Organization</i> (mg/L)	Problemas de saúde
Arsénio	Descargas industriais	0.01	Doenças de pele e cancerígenas

<b>Cadmio</b>	Processos de metalurgia e descarga de baterias	0.003	Doenças renais
<b>Crómio</b>	Fabricas de aço e cromagem	0.05	Inflamações de pele, úlceras e cancro
<b>Cobre</b>	Produtos químicos usados na preservação de madeiras e corrosão de tubos	2.0	Problemas de estomago, figado e rins
<b>Chumbo</b>	Corrosão de tubos	0.01	Retarda o crescimento físico e mental, distúrbios renais, pressão alta e anemia
<b>Mercúrio</b>	Descargas de refinarias	0.006	Distúrbios renais e da coluna vertebral

Após a análise da tabela 1.1 verificou-se que os metais pesados apresentam diferentes fontes e diferentes concentrações na água potável. Em acréscimo, apresentam possíveis danos na saúde humana, podendo ocorrer a exposição por três vias: ingestão direta, inalação ou por absorção dérmica [30].

### 1.3 Crómio

Em 1798, o crómio foi descoberto pela primeira vez pelo químico francês, Louis Nicholas Vauquelin, numas amostras de mineral vermelho-alaranjado, intitulado de “chumbo vermelho da Sibéria”. Posteriormente, verificaram que este mineral se tratava de cromato de chumbo, sendo este um dos vários minerais que se pode encontrar associado ao crómio [31,32].

#### 1.3.1 Propriedades físico-químicas

O crómio apresenta-se na tabela periódica como Cr, com um número atómico de 24 e massa atómica de 51.996 g/mol [33]. Para além disto, possui uma densidade de 7.19 g/ cm<sup>3</sup>, um ponto de fusão de 1907 °C e de ebulição de 267°C [33,34]. Posto isto, o crómio é um

elemento metálico cinza-aço, brilhante, duro e quebradiço ocorrendo no estado sólido na crosta terrestre. Apresenta uma grande distribuição, e é relativamente abundante no planeta [33,35,36].

Este metal, em contacto com a água, poderá apresentar-se em vários estados de oxidação, de 0 a +6, ou seja Cr(0), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) e Cr(VI) [37]. Entre os estados de oxidação apresentados, os mais estáveis em condições ambientais são os trivalentes (III) e hexavalentes (VI), que diferem em propriedades físico-químicas e toxicidade [36,38]. Para além disto, Cr(III) é a forma mais estável em corpos de água [39].

O crómio é considerado um micronutriente essencial para os animais e humanos, pois desempenha um papel importante na regulação do fator de tolerância à glicose, e é indispensável para o normal funcionamento de algumas proteínas necessárias para todas as funções fisiológicas [40]. Por outro lado, não há conhecimento de nenhum efeito positivo do crómio em plantas e microrganismos [40,41]. O composto Cr(III) é essencial em quantidades vestigiais na dieta de animais e humanos, surge naturalmente na natureza em minérios (como ferrocromite,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), e está principalmente presente como ião livre [42,43]. Pelo contrário, o Cr(VI) é tóxico e cancerígeno, sendo produzido geralmente por processos indústrias (usados para cromagem, corantes e pigmentos, curtimento de couro e preservação de madeira). No entanto, só ocorre naturalmente em raros minerais como o cromato de chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ) [36,38,43,44]. Em geral, os iões de Cr(VI) são mais solúveis do que os do Cr(III), tornando os iões de Cr(VI) mais móveis [45].

Os estados de oxidação do crómio são controlados por vários fatores, incluindo o potencial redox, pH, presença de oxidantes ou redutores, presença de matéria orgânica ou a presença de condições favoráveis à formação de complexos ou de sais insolúveis de crómio trivalente, temperatura ambiente e luz [46,47].

De acordo com cálculos termodinâmicos, Cr(III) inorgânico pode existir em solução aquosa como espécies hidroxilo, incluindo  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  e um complexo de ligantes mistos, tal como  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^+$  e  $\text{Cr}(\text{SO}_4)^+$  [36,46]. Genericamente, o pH da água subterrânea varia de 6 a 8, predominando o ião  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ . Num pH ligeiramente mais ácido, o Cr(III) pode precipitar rapidamente e originar hidróxido de crómio amorfo  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Posto isto, espera-se que a mobilidade do Cr(III) no ambiente aquático seja reduzida devido à baixa solubilidade dos compostos precipitados em meios ligeiramente ácidos e básicos, tais como  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  e  $(\text{Cr, Fe}) (\text{OH})_3(\text{s})$  [36]. Na figura 1.4, estão representados os estados de oxidação do crómio em função do pH e potencial redox.

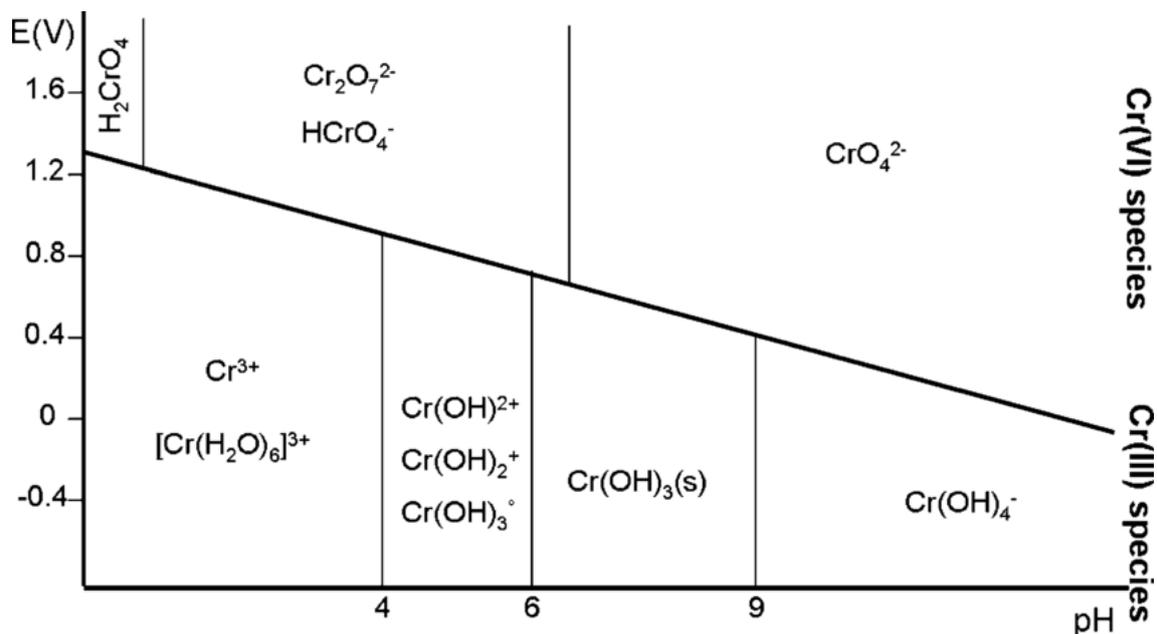


Figura 1.4. Espécies químicas do cromo em função do pH e potencial redox [48].

O Cr(VI) é dominante sob condições oxidantes, ao contrário do Cr(III) que predomina em condições redutoras [47]. Em condições aquosas, o Cr(VI) pode formar várias espécies, tais como  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2CrO_4$  e  $HCrO_4^-$  que dependem do pH da solução, da concentração de Cr(VI) e do potencial redox [49,50]. Em ambientes com pH entre 1 e 6 a espécie  $H_2CrO_4$  predomina, em pH 7 apenas o  $CrO_4^{2-}$  prevalece independente da concentração de Cr(VI). Relativamente a um pH superior a 7, a espécie  $HCrO_4^-$  predomina no ambiente [42,51].

### 1.3.2 Fonte de ocorrência de cromo

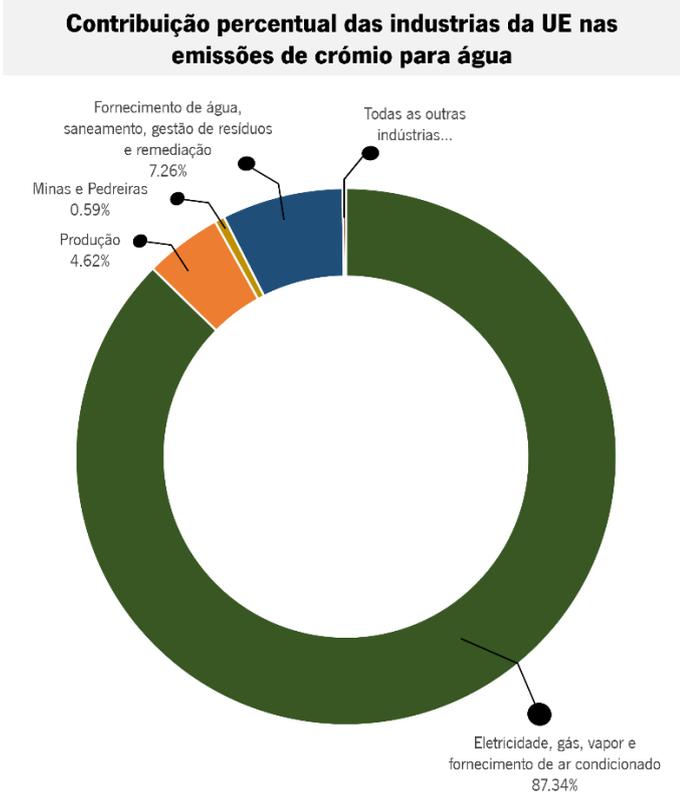
O cromo é o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre, cerca de 100ppm [52]. Este metal pode ter origem natural ou antropogénica, ocorrendo em vários ambientes como em águas superficiais, subterrâneas, águas salinas, solo e sedimentos, rochas, ar e biota [53].

As fontes naturais responsáveis por grande parte da contaminação de cromo no meio ambiente são materiais de origem geológica ou afloramentos rochosos [54]. Este metal está naturalmente representado no solo pelo mineral cromite ( $FeCr_2O_4$ ), geralmente, quimicamente inerte e insolúvel em água mas com o desempenho da atividade microbiana aliado com outros processos geoquímicos poderá promover a libertação de Cr(III) no meio e potenciar a possibilidade de oxidação e transformar-se em Cr(VI) [55]. Assim, a composição e a concentração do metal cromo depende da natureza das rochas, condições ambientais, processo de meteorização,

erosão, lixiviação e atividade vulcânica. Estes fenómenos potenciam a distribuição deste metal percorrendo todos os ambientes (água, solo e ar) [54,56]. Contudo, as concentrações de crómio por ocorrência natural apresentam valores baixos, como por exemplo em águas subterrâneas,  $\approx$  2 mg/L [42].

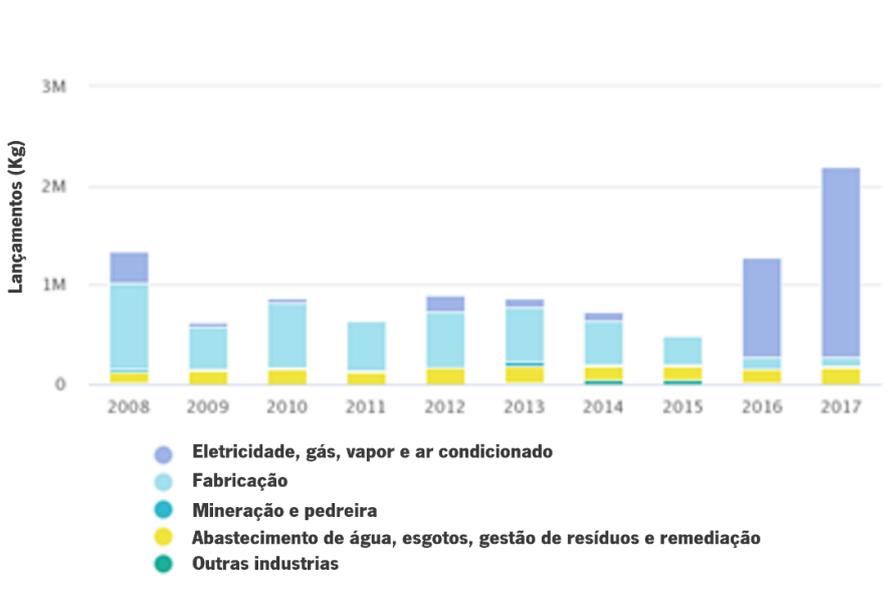
O crómio e os seus compostos são muitos úteis, apresentando uma ampla utilização no setor industrial. Na indústria metalúrgica, cerca de 90% da produção do minério é utilizada nesta indústria, para ligas de crómio, produção de metal e em cromagem. Os restantes 10% da utilização de minérios produzidos estão divididos pelas indústrias refratária e químicas. A indústria refratária é utilizada para produção de ferro e aço, cimento, vidro, cerâmica e maquinaria, já na indústria química é utilizada para curtimento de couro, chapeamento, prevenção de madeira e pigmentos [38]. Desta forma, as maiores fontes antropogénicas de emissões de Cr(VI) são: (1) mineração e processamento de cromite, (2) cromagem, (3) fabricação química de crómio e (4) torres de resfriamento por evaporação [43]. Os compostos de Cr(VI) são bastante utilizados, principalmente na indústria metalúrgica, ao passo que os compostos de Cr(III) são amplamente menos utilizados, sendo aplicados no tingimento têxtil, na cerâmica e indústria do vidro e fotografia [38].

De acordo com a última atualização dos registos divulgados pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico, no ano 2017, verificaram que na união europeia, cerca de 87% das emissões de crómio do setor industrial para a água deve-se ao setor da energia. Estes resultados estão identificados na figura 1.5, representando as percentagens de contribuição do setor industrial para emissão de crómio para as águas [57].



**Figura 1.5.** Percentagem de crómio nas águas da UE emitido no setor industrial. Dados divulgados pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Economico, adaptado [57].

Na figura 1.6, está presente a evolução da quantidade (Kg) de crómio libertado para a água por vários setores industriais, entre os anos de 2008 a 2017.



**Figura 1.6.** Evolução das emissões de crómio libertados para água do setor industrial do ano 2008 a 2017 na UE [57].

Através da análise deste gráfico, verificamos uma grande alteração do setor industrial, o qual era dominante na libertação de crómio para a água, e na indústria metalúrgica, dos anos 2008 a 2015 para uma redução drástica nos dois anos seguintes (2016 e 2017), passando o setor energético a emitir mais compostos de crómio para a água.

### **1.3.3 Impactos na saúde humana e organismos aquáticos**

Os compostos mais estáveis de crómio na água são Cr(III) e Cr(VI) e apresentam diferentes riscos para a saúde humana e ambiente aquático. O Cr(III) destaca-se como sendo um oligoelemento essencial para o metabolismo dos humanos, desempenhando um papel significativo na manutenção dos níveis de açúcar no sangue, tal como a insulina [58]. Também ajuda na redução dos níveis de colesterol no sangue, controlando “LDLs” (Lipoproteínas de baixa densidade) e o desenvolvimento muscular. Este composto encontra-se numa variedade de alimentos, variando de 20 a 500 µg/Kg, como as leveduras de cerveja, fígado, queijo, pães e cereais integrais, e brócolos [59,60]. Pelo contrário, o Cr(VI) é tóxico e cancerígeno causando danos no fígado e nos rins, hemorragias internas e alterações no sistema respiratório [38]. Foi definida carcinogénica para os humanos (Grupo I) pela Agência Internacional de pesquisa sobre o Cancro [61]. O Cr(IV) apresenta uma LD50 (causa a morte de 50% de uma população animal definida) por ingestão em ratos de 50 a 100 mg Kg<sup>-1</sup>, já para o Cr(III) é de 300 a 1900 mg Kg<sup>-1</sup> [62].

A toxicidade do Cr(VI) é explicada pela fácil difusão na membrana celular, seguido pela redução do Cr(VI) nas células dando origem a radicais livres que podem causar diretamente alterações no DNA e outros efeitos tóxicos [63]. Já o Cr(III) não é tóxico pelo facto de as membranas celulares serem relativamente impermeáveis (difusão passiva ou fagocitose) a este composto [38,63].

Os efeitos nocivos do crómio na saúde humana dependem essencialmente da forma do crómio, concentração, duração e via de exposição [38,64]. A duração da exposição está dividida em aguda (14 dias ou menos), intermediário (75-364 dias) e crónica (365 dias ou mais) [60]. Uma exposição única ao Cr(VI) pode causar irritação do nariz e do trato respiratório superior, irritação, queimaduras ou úlceras na pele [65]. A exposição repetida ou prolongada a compostos de Cr(VI) aumentará o risco de cancro do pulmão, bem como de cancro do nariz e dos seios nasais, lesões no nariz, inflamação dos pulmões, dermatite alérgica de contacto (DAC), problemas

no trato respiratório (por exemplo, asma, tosse, pieira, rinite), dermatite de contacto, lesões renais, lesões no sistema reprodutivo, danos no ADN e mutação genética [65]

Relativamente às vias de exposição, podem ocorrer a exposição através da ingestão, inalação e contacto dérmico [64]. A Organização Mundial da Saúde (OMS) (2000) estimou que a ingestão diária de crómio por humanos é de 200 µg de alimentos, 0,8-16 µg de água potável e 1 µg de ar ambiente [66].

A ingestão de Cr(VI) através de alimentos contaminados e água pode produzir efeitos no fígado, rins, sistema gastrointestinal, sistema imunológico e distúrbios respiratórios [38]. Referindo que uma ingestão de grandes concentrações de Cr(VI) (>200 mg/L) por um ser humano resultará em gastrite, nefrotoxicidade e hepatotoxicidade [64]. Perante a hesitação de algumas agências reguladoras e órgãos científicos, o escritório de avaliação de risco à saúde ambiental (OEHHA, 1999) definiu que o Cr(VI) “pode” representar um risco de cancro após a ingestão. Contudo, muito do Cr(VI) é reduzido a Cr(III) pela ação da saliva e assim não apresenta toxicidade [34,38].

A exposição ao Cr(VI) ocorre principalmente através da inalação de poeiras, fumos ou vapores contaminados com Cr(VI) em locais de trabalho ou através de ar contaminado [65]. Este tipo de via de exposição está associada a taxas significativas de cancro de pulmão e nasal, dado que em contraste com a exposição oral, o trato respiratório tem menor capacidade de reduzir o Cr(VI) a Cr(III) produzindo, assim, efeitos cancerígenos [64,67]. Segundo o estudo de Deng et al [68], que teve como objetivo avaliar a relação entre exposição ao Cr(VI) e a mortalidade, bem como a incidência de cancros nos humanos, concluíram que existe um padrão das taxas de mortalidade, padrão este que se refere a trabalhadores de envolvidos na produção de crómio, cromadores e pedreiros, essencialmente trabalhadores do sexo masculino. Estes apresentam um maior risco de morte por cancro de pulmão, laringe, bexiga, rim, testículos, osso e tiroide [43,68].

Alguns compostos de crómio (VI), como óxido de crómio dicromato de potássio, cromato de potássio, dicromato de sódio e cromato de sódio, são ácidos fortes e podem causar queimaduras e reações alérgicas quando estão em contato dérmico [64]. Essas queimaduras podem facilitar a absorção do composto e posteriormente tornar-se tóxico e provocar danos nos órgãos. O Cr(VI) pode estar em contacto dérmico, por exemplo, através de poeiras, materiais de revestimento, cimentos e tintas com composição de crómio [64,69]. Efeitos sistémicos devido ao contato dérmico com Cr(III) ou Cr(VI) são praticamente inexistente, exceto em casos raros de intoxicação aguda [64].

A nível dos ecossistemas aquáticos, a ecotoxicologia do Cr(VI) neste meio está associada à sua persistência no meio ambiente, bem como à capacidade de provocar consequências adversas na flora e fauna. O crómio é bioacumulado em espécies aquáticas como por exemplo microbiana, plantas e invertebrados [70]. Nos peixes verificou-se uma maior concentração nas branquias, rins e fígado [71]. A toxicidade do crómio no ambiente aquático depende de dois fatores, biótico e abiótico. Os fatores bióticos referem-se à idade, fase de desenvolvimento e espécie. Os fatores abióticos estão direcionados para a concentração, estado de oxidação do crómio, temperatura, pH, alcalinidade e dureza da água. Para além disto, a toxicidade está diretamente relacionada com a concentração e a temperatura, na qual o aumento destes fatores, aumentará por consequência a toxicidade [71].

Os efeitos tóxicos do Cr(VI) nas algas são relativamente baixos, mas descobriu-se que reduz o crescimento e taxa de fotossíntese de outras plantas aquáticas [72]. Qian et al [73] avaliou a toxicidade de crómio numa alga de água doce, *Chlorella vulgaris*. Verificou que o crómio inibe o crescimento da alga, estando relacionada com a concentração de fosfato. Ou seja, o crómio foi absorvido pela alga e rompeu a estrutura dos cloroplastos, diminuindo o conteúdo de clorofila.

Chen et al [74] apresentou um estudo sobre a acumulação e os efeitos crónicos do crómio (IV) em *Oryzias latipes*. Os resultados deste estudo demonstraram uma rápida bioacumulação do poluente na exposição inicial e depois estagnou. Além disso, houve um claro impacto do poluente no peso e no comprimento do peixe.

Relativamente às comunidades microbianas, provoca a diminuição do número de microrganismos e inibe o crescimento destes [70]. Segundo Zheng et al [75], o Cr(VI) tem impacto significativo no metabolismo. Com apenas uma concentração de 5 mg/L reduziram a taxa absorção de amónia heterotrófica e nitrato, ao passo que a concentrações mais baixas há aumento transitório na taxa de absorção de nitrato.

Athanassios Kungolos e Isao Aoyama [76] investigaram a possível relação entre a bioacumulação e toxicidade de dois metais pesados, um deles o crómio, nos organismos *Daphnia Magna* e *Chlorella ellipsoidea*. *Chlorella ellipsoidea* é uma espécie do fitoplâncton, usada como alimento de *Daphnia Magna*. Inicialmente foi testado a toxicidade do crómio na espécie *Chlorella ellipsoidea*, verificando-se que após um dia de exposição a mortalidade aumentou. Posteriormente, num meio com crómio foi avaliado as interações de *Chlorella ellipsoidea* - *Daphnia Magna* e *Daphnia Magna* - meio. Verificaram que o maior fator de contaminação de *Daphnia* é a água, e o

menor, a ingestão de *Chlorella ellipsoidea* contaminada. Posto isto, verificaram que após dois dias de exposição, *Daphnia* apresentava o metal pesado no seu corpo e constataram que a bioacumulação levou à morte deste organismo.

## 2. OBJETIVOS

Dado o problema da contaminação aquática, e nomeadamente de contaminantes emergentes, tal como os metais pesados (e.g., crómio), torna-se necessário o desenvolvimento de materiais que aliem à sua elevada eficiência, um reduzido impacto ambiental. Assim, os polímeros de origem natural, como o quitosano e carragenina, adquirem um interesse particular, dentro de um paradigma sustentável e de economia circular.

Neste contexto, os principais objetivos deste trabalho centram-se no desenvolvimento, otimização e caracterização de membranas de quitosano e quitosano/lenhina, para remoção de Cr(VI) de água.

### 3. ESTADO DA ARTE

#### 3.1 Remoção de crómio da água: técnicas convencionais e não convencionais

Atualmente, existe uma variedade de técnicas capazes de remover metais pesados em meios aquosos de modo eficaz, tais como precipitação química [77], troca iónica [78], filtração por membranas [79], coagulação [80], floculação [81], osmose reversa [82], processos biológicos [83] e adsorção [84]. A seleção da técnica a usar para a remoção de um ou vários tipos de metais pesados baseia-se geralmente em: e.g. custos, eficiência, confiabilidade, viabilidade, impacto ambiental, praticidade e dificuldades na aplicação [85]. A tabela 3.1 apresenta uma análise mais detalhada de alguns métodos, divididos em técnicas convencionais e não convencionais, vantagens e desvantagens.

Existem vários métodos eficientes que são utilizados para remoção de crómio da água. Geralmente, a remoção de Cr(III) da água é relativamente mais fácil do que a remoção de Cr(VI). Os dois tipos de tratamento químico usados para remoção de Cr(VI) são: 1) remoção direta de aniões de Cr(VI); 2) Remoção a partir da redução de Cr(VI) a Cr(III)[36]. Segundo o estudo de Qin et al [86] a partir da redução de Cr(VI) a Cr(III) usando sulfato ferroso seguido de coagulação e filtração, é possível atingir uma taxa de redução de 95% (concentração a baixo dos níveis detetáveis de Cr(VI):100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) num período de tempo de 23 a 46 horas.

Entre os métodos existentes de remoção de crómio, o método convencional mais usado é a precipitação, pois apresenta um custo baixo e uma simples execução. Este método consiste na utilização de um precipitador, tal como óxidos de cálcio (CaO) ou óxidos de magnésio (MgO), os quais reagem com os iões metálicos e os transformam em partículas sólidas insolúveis, podendo posteriormente ser separados por sedimentação ou filtração. Contudo, durante este processo são gerados resíduos tóxicos (lodo) [87,88]. Ramakrishnaiah e Prathima analisaram a remoção de Cr de águas residuais utilizando o hidróxido de sódio combinado com hidróxido de cálcio com uma concentração de 100 mg/L e pH 7. Neste estudo obtiveram uma taxa de 99,7% de remoção de Cr com uma produção mínima de lodo [89].

A troca iónica também é um dos processos bastante utilizados na remoção de crómio, pois é económico e eficaz. Este processo consiste em reações químicas, nas quais os iões em solução são trocados por iões semelhantes e ligados a uma matriz sólida [90]. A partícula da matriz sólida mais utilizadas são as resinas sintéticas comparadas às naturais, como

estirenodivinilbenzeno [91], resinas semelhantes a gel [92], resinas macroporo [93] usadas para remover contaminantes inorgânicos em águas. Através de resinas sintéticas de troca catiónica (IRN77 e SKNI), testando o comportamento destes na remoção de crómio de águas e águas residuais com alteração de parâmetros como dosagem do adsorvente, pH da solução e tempo de contacto. Rengaraj et al [78] verificaram que em condições ótimas conseguiam atingir uma taxa de remoção de 95% de crómio. Para além de conseguir uma alta taxa de remoção, estas resinas podem-se aplicar em adsorção reversível, ou seja, apresentam um bom potencial de aplicação para remoção/recuperação em soluções de crómio. Contudo, este processo depende do pH, sendo que remoção máxima de crómio está na gama de pH de 2 a 6 para uma concentração inicial de crómio de 10 mg/L [94].

No processo de filtração por membranas, as membranas comportam-se como uma camada permeável apresentando uma estrutura porosa ou não, usada para estabelecer contacto com as duas fases homogêneas e assim, remover o poluente [95]. Este método apresenta uma maior eficiência de remoção de metais pesados, sem produção de resíduos poluentes e por vezes menor consumo de energia comparado a outros processos convencionais [90]. Contudo, vários parâmetros podem afetar a funcionalidade da membrana, desde o tamanho dos poros da superfície da membrana e a composição do material que compõem a membrana [96]. As membranas podem ser constituídas por cerâmicos [97], fibras de tecidos [98], materiais poliméricos ou metálicos [99,100]. Atualmente, os materiais mais usados são os nanomateriais para produção de membranas, uma vez que oferecem melhores propriedades, tais como, a permeabilidade, resistência, estabilidade mecânica e térmica, além de proporcionar novas funções para degradação de contaminantes e autolimpeza [96,101]. Na filtração por membranas estão incluídos 5 tipos de tratamentos: osmose reversa [102], ultrafiltração [103], microfiltração [104], nanofiltração [105] e eletrodialise [106]. Estes processos são idênticos, mas diferem na estrutura dos poros (tamanho dos poros, distribuição e porosidade), permeabilidade da membrana e pressões aplicadas [95].

O grande desafio na remoção de metais pesados da água é o desenvolvimento de tecnologias mais económica, segura e ecologicamente correta. Assim, os processos biológicos assegurarem como uma alternativa com menor impacto ambiental e económico [107]. A biorremediação consiste na utilização de microorganismos, como bactérias naturais [108], fungos [109] e plantas [110] para degradar substâncias nocivas à saúde humana e/ou ao meio ambiente

[111]. Na biorremediação está incluída a biotransformação [50] (redução ou oxidação), bioacumulação [112] e/ou bioissorção [50]. Apesar de apresentar várias vantagens, a biorremediação apresenta várias limitações e inconvenientes, tais como: os metais pesados podem inibir a atividade dos microorganismos, alguns contaminantes não podem ser biodegradados e as condições são muito específicas para o crescimento dos microorganismos [113].

A fotocatalise tem recebido especial atenção devido sobretudo ao facto de necessitar apenas de radiação (ultravioleta (UV) ou visível (Vis)) e um fotocatalisador (e.g., dióxido de titânio, óxido de zinco), produzindo energia capaz de destruir as ligações entre as moléculas do poluente. Assim, torna-se uma técnica mais simples e eficaz quando comparada com as restantes [114]. Destaca-se pela baixa toxicidade do processo, resultando em dióxido de carbono, água e componentes inorgânicos [115]. Esta técnica, é frequentemente utilizada no tratamento de águas através da degradação de contaminantes orgânicos, como antibióticos [116]. Contudo, está também a ser aplicada na remoção de metais pesados [117]. Na remoção de metais pesados, como o Cr(VI) são aplicados processos de redução e de oxidação capazes de obter como produto final Cr(0) [118].

Dos métodos referidos, a adsorção é o processo não convencional mais utilizado para remoção de metais pesados de matrizes aquáticas contaminada, devido à sua versatilidade, uso de adsorventes, flexibilidade de operação e não toxicidade [119]. A adsorção é um processo de transferência de massa envolvendo átomos, iões ou moléculas de um líquido fixados na superfície sólida de uma substância por interações físicas ou químicas [120]. A limitação deste processo passa pela perda da capacidade de adsorção nos ciclos de regeneração e a necessidade de regeneração química do adsorvente [121].

**Tabela 3.1.** Comparação das técnicas convencionais e não convencionais no tratamento de metais pesados, identificando as vantagens e desvantagens e as respectivas referências.

	<b>MÉTODO</b>	<b>VANTAGENS</b>	<b>DESVANTAGENS/ LIMITAÇÕES</b>	<b>REFERÊNCIA</b>
<b>Tratamento convencional</b>	<b>Precipitação química</b>	Baixo custo; Operação simples.	Adição de vários produtos químicos; Possível má sedimentação; Tratamento adicional- remoção de lodo.	[95,122]
	<b>Floculação/ Coagulação</b>	Custo relativamente baixo; Operação simples; Melhoramento da sedimentação.	Remoção incompleta de metais pesados; Custo adicional para a remoção de lodo.	[77,123,124]
	<b>Filtração por Membranas</b>	Alta eficiência de remoção; Baixo consumo de energia; Sem aditivos químicos; Sem poluição secundária; “Amigo do ambiente”; Remove compostos orgânicos e inorgânicos.	Custo mais elevados; Processos mais complexos; Incrustação da membrana, leva a um menor fluxo do permeado.	[125 , 126]
	<b>Troca iônica</b>	Alta eficiência de remoção; Eficaz no tratamento de efluentes inorgânicos; Sem descarte de lodo; Grande oferta de resinas assim podendo reduzir os custos; Tratamento versátil a vários tipos de contaminação de águas; Aplicação em campo muito prático.	Influencia do pH; Incrustação de iões metálicos; Método aplicável em tratamentos de efluentes com baixas concentrações de metais pesados; Elevados custos na fase de reduções ou eliminação de correntes. Baixa longevidade das resinas.	[127]
	<b>Tecnologias eletroquímicas</b>	Tratamento simples, prático e “amigo do ambiente”; Biossorventes são degradáveis (converter em combustível- biogás)	Custo elevado; É ineficaz quando as concentrações de iões metálicos são baixas. Condições ótimas.	[128,129]

	<b>Processos biológicos</b>	Eliminação eficiente de matéria orgânica (NH <sub>4</sub> ); Uso de microorganismos comuns.	Necessárias condições ótimas; Processo demorado; Pré-tratamento de composto não biodegradáveis ou tóxicos.	[130,131]
	<b>Adsorção</b>	Alta capacidade/ eficiência de remoção; Operação simples; Processo ecológico; Sem poluições secundárias.	Custo elevado de alguns adsorventes; Necessidade de regeneração química do adsorvente; Perda da capacidade de adsorção em cada ciclo de regeneração.	[77,95,121]
<b>Tratamento não convencional</b>	<b>Processos Fotocatalíticos</b>	Técnica simples; Processo ecológico; Remoção de compostos orgânicos e metais pesados; Subproduto menos nocivo; Degradação rápida.	Limitações na recombinação de elétrons ou lacunas; Gama específica de absorção no espectro de luz.	[117]

### 3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno natural, que passa muitas vezes despercebido e recorrentemente confundido com a absorção. Apesar da discussão científica deste tema ser relativamente recente, a sua aplicação remonta à antiguidade em que o processo era aplicado sem o conceito básico do efeito [132]. Na pré-história, as medições baseavam-se em práticas de observação e/ou comparação de propriedades dos materiais que avaliavam [133]. Os adsorventes usados nessa época eram a “areia” e o “carvão”, essencialmente usados para fins medicinais, descoloração, remoção de gorduras da lã e dessalinização da água [132,134]. No século 15, foi relatada uma descrição mais precisa da adsorção da água no livro *L'architettura* pelo pintor e arquiteto Italiano Leon Battista Alberti (1404-1472) [133]. Mais tarde, durante a revolução francesa Lavoisier foi pioneiro na investigação científica nesta área, contribuindo para novos desenvolvimentos. Posteriormente, com a industrialização houve a necessidade de caracterizar a superfície de diversos materiais porosos e o desenvolvimento de métodos para processos de adsorção, que ainda são utilizados na indústria [133,134].

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual os átomos, iões ou moléculas de um gás, líquido, ou sólido dissolvido, aderem ao material [135]. As propriedades do adsorvente (superfície onde as partículas se aderem) e do adsorbato (composto adsorvido) são muito específicas e dependem dos seus constituintes, desta forma o mecanismo de adsorção pode dividir-se em dois tipos: adsorção física e adsorção química [136,137].

A adsorção física, ou fisissorção, envolve a adesão intermolecular das espécies envolvidas devido à ação das forças de *Van der Waals*. Desta forma, as moléculas das substâncias atraem-se mutuamente devido à diferença de polaridade destas, e mantêm-se ligadas sem ocorrer a troca de eletrões. Dado que as interações de adsorção com a superfície são fracas, este tipo de adsorção é reversível por aquecimento e não perturba a estrutura molecular das espécies [138,139].

Pelo contrário, a adsorção química, ou quimissorção, implica a formação de novas ligações químicas (covalentes) entre o adsorbato e os locais ativos da superfície do adsorvente, ocorrendo troca de eletrões entre as espécies. Estes tipos de ligações são mais fortes, em comparação com as ligações intermoleculares estabelecidas na adsorção física [138,139].

### 3.3 Fatores que influenciam a adsorção

A adsorção é considerada uma tecnologia de separação muito simples e prática, sendo usada no tratamento de contaminantes em efluentes. Contudo, vários fatores podem afetar a eficiência do processo, tais como a (I) área de superfície, (II) natureza e dose do adsorvente, (III) natureza e concentração inicial de adsorbato, (IV) pH da solução, (V) temperatura, (VI) tempo de exposição [136,140].

Uma vez que a adsorção é um fenómeno de superfície, a adsorção é proporcional à área de superfície específica [138]. Desta forma, partículas menores apresentam uma maior área de superfície relativamente a partículas maiores, permitindo uma maior acessibilidade aos poros, e conseqüentemente, uma maior adsorção do poluente [141,142].

O adsorvente apresenta um papel determinante na adsorção do poluente, influenciando a sua natureza e a respetiva quantidade no processo de adsorção. O aumento da dose de adsorvente, levará ao aumento de locais ativos e conseqüentemente será mais eficaz na remoção do metal pesado. No entanto, uma grande dosagem reduzirá a absorção total de poluentes (qe) por unidade de massa e torna o processo mais dispendioso [141]. Relativamente à concentração do adsorbato, uma concentração maior de iões metálicos levará a um aumento da eficiência de remoção. Contudo, uma certa concentração mais elevada, a qual corresponderia à mesma quantidade de locais de adsorção, causaria diminuição na capacidade de adsorção [143].

O pH é um dos principais parâmetros que influenciam a adsorção de metais pesados devido às interações dos iões de hidrogénio (H<sup>+</sup>) e hidroxilo (OH<sup>-</sup>). Este parâmetro pode afetar a carga superficial do adsorvente, a distribuição das espécies metálicas e o grupo funcional [136,141].

Outro parâmetro importante é a temperatura. Este fator pode alterar as características do adsorvente, a estabilidade do adsorbato e a interação adsorvente-adsorbato [142]. Com o aumento da temperatura, a viscosidade diminui o que auxilia na mobilidade e difusão do adsorbato da solução em massa para a superfície do adsorvente [144].

A remoção de metais pesados das águas depende significativamente do tempo de exposição entre o adsorvente e os iões metálicos. A eficiência de adsorção aumenta com o tempo de contacto, em que normalmente, inicialmente adsorção é mais rápida e depois aumenta gradualmente. Isto é explicado pelos locais ativos para ligação entre adsorvente e adsorbato estarem inicialmente livres [143].

### 3.4 Materiais adsorventes

Uma vez que o adsorvente é uma parte importante e determinante no processo de adsorção, vários estudos foram realizados com diferentes tipos de adsorventes na remoção de Cr(VI) de águas, desde membranas à base de partículas metálicas [145], minerais [146], polímeros [147], materiais à base de carbono [148] e materiais biológicos [149]. A escolha do adsorvente, requer uma análise detalhada de cada componente, reconhecendo as suas qualidades e limitações para a sua finalidade [150]. Vários fatores são levados em consideração na escolha de um material para adsorvente, desde o custo do material, a eficiência, a capacidades de reutilização e reciclagem [151]. Na tabela 3.2 são apresentados vários materiais utilizados como adsorventes na adsorção de Cr(VI), com a respetiva taxa de eficiência ou capacidade adsorção.

A utilização de nanopartículas contribui uma grande vantagem devido às reduzidas dimensões (diâmetro de 1 a 100nm), apresentando uma grande área de superfície aumentando a eficiência de adsorção. Contudo, depois do processo de adsorção é necessário filtrar as nanopartículas em suspensão (para poder reutilizar e evitar a sua libertação no efluente- poluição secundária) o que torna o processo demoroso e dispendioso. Outra hipótese será imobilizar estas partículas numa matriz polimérica [95,152].

As argilas minerais, têm tendência a formar agregados fazendo com que diminua a superfície de adsorção, traduzindo-se na redução da eficiência. Neste caso, para ultrapassar este problema a utilização mais frequente é a incorporação destas partículas numa matriz [153].

Apesar da utilização vantajosa dos materiais à base carbono, estes não são muito recomendados pela possibilidade de interagir com os iões metálicos e a superfície de contacto com o adsorbato ser reduzida [154].

Em comparação com os restantes materiais, os polímeros apresentam vantagens significativas, não só porque permitem a incorporação de outros materiais, bem como a possível reutilização, não utilização de aditivos químicos e nem tratamentos adicionais [155].

**Tabela 3.2.** Tipos de adsorventes utilizados para remoção de Cr(VI) em solução aquosa.

GRUPO	MATERIAL ATIVO	CONCENTRAÇÃO INICIAL	DOSAGEM	pH	TEMPERATURA (K)	TEMPO (min)	TAXA DE EFICIÊNCIA (%) / CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg/g)	REFERÊNCIA
Partículas metálicas	Nanopartículas de Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )- poliacrilonitina	50 mg/L	0,5 mg/mL	2	298	2880	684,9 mg/g	[156]
	Óxidos de manganês (Mn.O.)	5.8 mg/L	10 mg/mL	6	318	250	99 %	[157]
	Óxido de Zinco (ZnO)	3 mg/L	200 mg/L	5,5-2	313	40	96 %	[145]
	Dióxido de estanho (SnO.)	5 mg/L	2000 mg/L	5,5-2	325	40	98 %	[145]
Minerais	Argila Natural	50 mg/L	1 g/L	2	298	180	75 %	[146]
Polímeros	Quitosano- nanopartículas de Alginato	100mg/L	0.01 g/mL	5	385	300	39,58 mg/g	[147]
	Poli (álcool vinílico) / Polietilenimina (PVA/PEI)	5 mg/L	0.1 g/L	4	-	180	150 mg/g	[158]
	Biocompósito PANI/AS (polianilina/casca de amêndoa)	50 mg/L	0,5 mg/L	2	298	50-90	335.25 mg/g	[159]
Materiais à base de carbono	Carbono ativo	50 mg/g	-	2	283	1800	116,9 mg/g	[148]
	MWCNT	100 mg/L	0.15 g/mL	5-6	303	1440	24 mg/g	[160]
	Nanocompósito de óxido de grafeno/óxido de níquel	100 mg/L	10 mg/mL	4	298	2000	198 mg/g	[161]
Bioadsorventes	<i>Cassia fistula</i>	100 mg/L	0,001 g/ mL	5	303	1440	96,21%	[149]

### 3.5 Membranas Poliméricas

A utilização de membranas de base polimérica é, atualmente, vasta. Aplica-se em várias áreas da indústria, tais como alimentar [162], farmacêutica [163] e na área da remediação ambiental [164], nomeadamente em tratamento de águas contendo metais pesados [84]. A ampla aplicação deve-se às vantagens inerentes das membranas, desde a eficiência de remoção de poluentes, não mudança de fase na junção de aditivos químicos, fácil execução e baixo consumo energético [95].

A membrana é uma barreira física seletiva, que impede a passagem ou reduz a passagem do soluto indesejado, permitindo uma separação do fluxo da corrente. A seletividade é causada pela dimensão dos poros, podendo apresentar vários diâmetros dependendo do diâmetro do composto a ser removido [95,165]. De acordo com as características de separação por membrana e o tamanho dos poros das membranas, as tecnologias de separação de poluentes nas águas residuais por membranas incluem microfiltração [166], ultrafiltração [167], nanofiltração [168], osmose [169], osmose inversa [170] e alguns processos híbridos como bioreatores [171]. Apesar de terem custos mais elevados que as técnicas convencionais, estas tecnologias apresentam vantagens como elevada eficiência de remoção [172].

Existem vários métodos de produção de membranas poliméricas, tais como *Solvent casting*, *water-based casting technique*, *Particulate Leaching*, *Freeze Drying*, *Spin Casting*, *Two-Roll Milling* e *Electrospinning* [173,174]. Entre estes, o processo por *Solvent casting* é o método mais antigo e ainda utilizado pela sua simplicidade, sendo bastante utilizado no desenvolvimento de filmes biodegradáveis com uma espessura de 35-180  $\mu\text{m}$  [173]. Este método baseia-se na evaporação do solvente (TIPS, do inglês *Temperature Induced Phase Separation*), que cristaliza à temperatura ambiente e permite a formação de uma estrutura porosa, com alta resistência mecânica e com uma baixa distribuição de poros [175]. Contudo, uma nova era de produção de membranas/filmes foi desenvolvida, a era da impressão 3D. A impressão 3D veio solucionar alguns problemas, como alto consumo de material, e permitir a manipulação de alguns parâmetros como a dispersão dos poros e espessura [176]. Neste sentido, umas das técnicas base dentro da impressão 3D para produção de nanoestruturas, filmes finos e microdispositivos é o *Screen printing* [177]. Esta é uma técnica que utiliza um rodo que espalha a solução polimérica numa tela (com um padrão desejado), transferindo o precursor através da malha para um substrato, desta forma um filme fino é impresso (40nm a 500  $\mu\text{m}$ ) [177,178]. A vantagem desta técnica é a possibilidade de obter

um filme com poros e superfície uniformes e tamanho/forma e espessura, ao contrário das técnicas convencionais [178].

Geralmente, os materiais utilizados para o desenvolvimento estão divididos em três categorias: materiais orgânicos (polimérica), inorgânicos (cerâmica) e biológicos [179]. Nos últimos anos, os investigadores têm explorados membranas de matriz mista, isto é, membranas orgânicas-inorgânicas com nanopartículas dispersas na matriz polimérica [180]. Destes tipos de membrana, atualmente as membranas poliméricas destacam-se pela sua alta resistência mecânica, térmica, estabilidade química, maior flexibilidade e à corrosão [181].

No contexto das membranas poliméricas, tem emergido as membranas baseadas em polímeros naturais, que ocorrem na natureza e são obtidos a partir de plantas e animais. [179]. As membranas poliméricas podem ser produzidas a partir de polímeros naturais, destacam-se os polissacarídeos (quitina e quitosano, celulose, ácido hialurónico, amido) e as proteínas (gelatina, glúten e colagénio), e/ou de polímeros sintéticos destacam-se o policloreto de vinil, polipropileno, borracha e nylon [182,183].

Nas últimas duas décadas, a temática ambiental e da sustentabilidade tem ganho enorme relevância [179]. Para tal, os hábitos estão a ser profundamente alterados e a utilização de polímeros naturais tem despertado especial interesse devido à utilização de matérias-primas naturalmente abundantes sem competir com o abastecimento de alimentos [184]. Uma vez que um dos objetivos deste trabalho consiste no desenvolvimento de membranas sustentáveis, a utilização de polímeros naturais será a aposta. Os biopolímeros estão entre os mais recomendados para a remoção de metais pesados devido à sua abundância, baixo custo dos materiais, alta eficácia, baixa necessidade de utilização de produtos químicos e apresentam oportunidades de regeneração [152,182]. Na revisão de Bailey et al [185,186] verificou, que dentro dos polímeros naturais a lenhina, quitina/quitosano e gelatina apresentam-se como sendo adsorventes de baixo custo para a remoção de metais pesados. Desta forma, na tabela 3.3 estão reunidos alguns artigos que utilizam membranas/filmes poliméricas à base de materiais naturais capazes de adsorver o crómio.

**Tabela 3.3.** Materiais à base de polímeros natural com capacidade de adsorção de cromo, apresentando o material, grupo funcional, método de processamento, capacidade de adsorção ou eficiência de remoção e respetiva eficiência.

<b>BASE DO MATERIAL</b>	<b>GRUPO FUNCIONAL ENVOLVIDO</b>	<b>MÉTODO DE PROCESSAMENTO</b>	<b>CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg/g) OU EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)</b>	<b>REFERÊNCIA</b>
<b>Quitosano</b>	Amino e Hidroxilo	<i>Solvente casting, Electrospinning.</i>	273 mg/g; 131,58 mg/g	[185,186]
<b>Celulose</b>	Hidroxilo	Inversão de fase	99%	[187]
<b>Alginato</b>	Carboxilo	Polimerização <i>in situ</i>	473,9 ± 4,84 mg/g	[188]
<b>Lenhina Pura</b>	Vários grupos, como carboxilo, hidroxilo	ND	17,97mg/g	[189]
<b>Quitina</b>	Funcionalidade amino e hidroxilo	<i>freeze-drying</i>	387,7 mg/g	[190,191]
<b>Gelatina</b>	Amino	Polimerização	12 e 13 mg/g	[191]

Recentemente, o quitosano tem despertado atenção comunidade científica para o desenvolvimento materiais para a área de remediação ambiental como a remoção de metais pesados [192,193]. Despertou interesse devido às inúmeras qualidades como abundância na natureza, não toxicidade, boa estabilidade química e versatilidade química e física [192,194], bem como a capacidade de apresentar como “absorvente” [195], “adsorvente” [196] e “biosorvente” [194]. Posto isto, o quitosano foi o material base escolhido para a adsorção de cromo de água.

### 3.5.1 Quitosano

O quitosano é um biopolímero natural derivado da desacetilação da quitina (ver figura 3.1), um polissacarídeo, obtida a partir dos bicos de cefalópodes, parede celular de fungos, dos exoesqueletos de mariscos e crustáceos [197]. É intitulado como sendo o segundo biopolímeros mais abundante e um polissacarídeo linear, constituído por dois grupos funcionais: amina e hidroxilo [198].

Em particular, o quitosano apresenta vantagens, como abundância na natureza, não toxicidade, com propriedades antimicrobianas e antioxidantes, é biodegradável, biocompatível, ecológico [199–201]. Outra vantagem é capacidade de adsorção de metais pesados, explicado pela presença de -OH e grupos -NH<sub>2</sub> [198].

Dependendo do seu grau de desacetilação, o quitosano pode apresentar diferentes propriedades físico-químicas, incluindo solubilidade, extensão do inchaço em água, entre outros

[197,199]. A desacetilação baseia-se num tratamento que utiliza altas temperaturas com soluções alcalinas concentradas [202]. Com a desacetilação da quitina os grupos amínicos serão expostos, tornando-o um poliacetâmico em meio ácido (2 a 6 pH), contribuindo para uma maior solubilidade em comparação com a quitina. Assim, o quitosano é solúvel em soluções ácidas inorgânicas e baixa solubilidade em soluções ácidas orgânicas, como por exemplo, ácido acético, fórmico, láctico [199,203]. Por outro lado, as unidades de acetilado, N-acetil glucosamina, podem formar ligações de hidrogénio e interações hidrofóbicas que estabilizam a molécula, conferindo-lhe uma certa rigidez e reforça as propriedades estruturais, podendo ser insolúvel em água [199]. No estudo de Sannan et al [204] verificou-se que o quitosano com elevado grau de desacetilação (85-90%) e baixo peso molecular, é insolúvel em água.

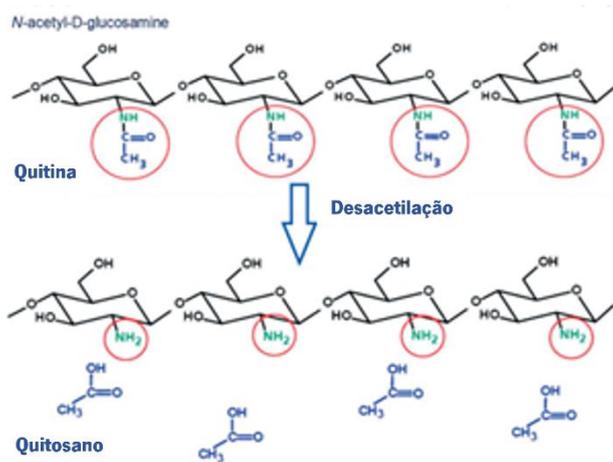


Figura 3.1. Estrutura da quitina e o produto de desacetilação, quitosano [205].

De modo a melhorar esta limitação da solubilidade e analisar a capacidade de adsorção do quitosano, este pode ser quimicamente modificado por *grafting* [206], reticulação [207,208] ou funcionalização [208]. O processo de modificação por reticulação é crucial para obter produtos com maior resistência mecânica, e estabilidade (insolúvel) em pH variável [208]. O processo de reticulação pode ocorrer via: reticulação física e reticulação química. Relativamente à reticulação física, este processo envolve ligações com carga negativa e com a cadeia de quitosano. Ou seja, os agentes reticulados podem ser iões metálicos (titânio, ferro e platina) e sais inorgânicos (tripolifosfato)[209]. A reticulação química ou reticulação covalente consiste na criação de ligações covalentes entre o quitosano e o agente reticulante. Os agentes reticulados mais usados para a reticulação no quitosano são o glutaraldeído, formaldeído, epícloridrina, etilenoglicol, éter diglicidílico, tripolifosfato de sódio e metanol [209]. Segundo o experimento de Baroni et al [210]

a cinética de adsorção de crômio recorrendo a membranas de quitosano natural e de quitosano reticulado, é mais elevada na membrana não modificada. Apesar disso, as membranas reticuladas apresentam uma maior capacidade de adsorção, sendo que a membrana de quitosano reticulada com epicloridina apresentou uma quantidade máxima de adsorção de 1400mg/g num pH igual a 6. Noutro estudo [152], a reticulação de quitosano com diepoxioctano permitiu atingir uma capacidade de adsorção de Cr(VI) de 269 mg/g, a qual poderá adicionalmente reutilizado cinco vezes usando soluções de NaOH (1mol/L) sem redução significativa do desempenho.

O quitosano apresenta boas capacidade de adsorção, mas apresenta outras características menos apelativas, desde a solubilidade em água ao alto encolhimento após a secagem, o que levou a que vários estudos fossem realizados para melhorar as respetivas propriedades [211]. Para além das modificações já referidas, a incorporação de outros materiais para formar compósitos ou blendas, pode melhorar algumas das suas propriedades. Os compósitos são o resultado da junção de compostos de natureza diferente, com componentes poliméricos [212]. Existe uma grande variedade de compósitos à base de quitosano capazes de adsorver crômio, como por exemplo adição de nanopartículas como ZnO [213], óxidos de grafeno [214], nanotubos de carbono [215]. Permitindo uma melhoria mecânica e resistência à tração, bem como uma maior capacidade de permeabilidade e seletividade [211,216]. Relativamente às blendas, resultam da mistura de polímeros compatíveis ou mesmo incompatíveis que podem combinar as suas vantagens e gerar uma nova membrana polimérica melhorada [211]. O quitosano pode ser compatível com vários polímeros, tanto sintéticos como naturais, entre os quais PDF[217], PES [218], celulose [219] e lenhina [220]. Para a elaboração deste trabalho, a lenhina foi o polímero escolhido para conjugar com o quitosano, não só por ser um polímero natural, mas também por conferir propriedades ao quitosano como maior rigidez química e insolubilidade em água [221].

### **3.5.2 Lenhina**

A lenhina não é um polissacarídeo por definição, mas é outro biopolímero natural com uma estrutura amorfa, altamente reticulado, tridimensional e aromático [221]. É um subproduto residual das indústrias de papel e celulose, composto pelos grupos hidroxilo, carboxilo, metóxido e aldeído, exemplificado na figura 3.2. Estes grupos funcionais são potenciais locais ativos para adsorção de corantes e metais pesados [189]. No estudo de Lalvani et al [222] testaram a capacidade de adsorção da lenhina na remoção de Cr(III) e Cr(IV) em solução aquosa com uma



a produção de produtos de higiene. No ramo da remediação ambiental, existem estudos direcionados para a remoção de corantes [230] e metais pesados [220] de meios aquosos. Nair et al [220] conseguiu obter um material à base de quitosano e lenhina muito estável e capaz de adsorver Cr(VI), mas não obtiveram uma alta capacidade remoção, cerca de 18 mg/g.

Assim, existem atualmente poucos estudos de membranas/ filmes à base de quitosano e lenhina para remoção de crômio de águas residuais. Uma vez que ambos os polímeros apresentam características vantajosas impõe-se o desenvolvimento de mais estudos destes materiais para remediação ambiental.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os métodos experimentais utilizados no presente trabalho. Inicialmente, será apresentada os materiais, solventes e reagentes utilizados, assim como os procedimentos e técnicas executadas na produção de materiais. Posteriormente, serão descritas as técnicas de caracterização e, por fim, os testes de adsorção utilizados.

### 4.1 Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes utilizados neste trabalho, dividem-se em: preparação de membranas, modificação por reticulação e testes de adsorção para a remoção de Cr(VI). Os compostos utilizados estão identificados na tabela 4.1.

A preparação de membranas centra-se na utilização de dois polímeros naturais, quitosano e lenhina (L). O quitosano apresenta um grau de desacetilação de  $\geq 75\%$  do fornecedor Sigma-Aldrich. A lenhina é processada por pelo processo Kraft do fornecedor Sigma-Aldrich.

Tabela 4.1. Reagentes e solventes utilizados ao longo das 3 etapas referidas.

PROCESSO	REAGENTE/SOLVENTE	FORNECEDOR	FÓRMULA QUÍMICA
PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	Ácido acético	Fisher Chemical	CH <sub>3</sub> COOH
MODIFICAÇÃO POR RETICULAÇÃO	Metanol	Merck	CH <sub>3</sub> COH
TESTES DE ADSORÇÃO	Dicromato de potássio	Merck	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	1,5-Difenilcarbazida	Sigma-Aldrich	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O
	Ácido sulfúrico	Merck	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

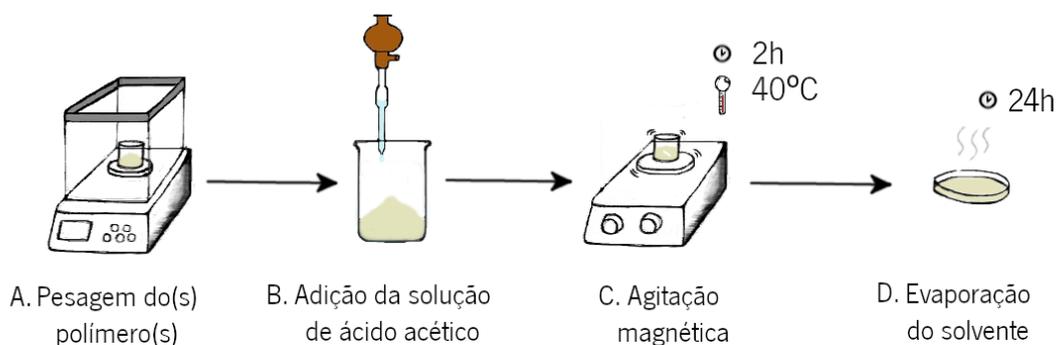
### 4.2 Preparação de membranas poliméricas

Neste estudo, foram preparadas 4 membranas, descritas na tabela 4.2, apresentando as quantidades de polímero e solvente utilizados. O solvente utilizado foi uma solução de ácido de acético, contendo 0,5 % w/v de ácido acético em água desionizada [231,232]. A seleção das quantidades de quitosano e lenhina, tiveram em consideração os estudos já efetuados [233,234].

**Tabela 4.2.** Representação das gramas de polímero usadas em cada membrana e o respetivo volume de solvente.

MEMBRANAS	MASSA DE POLÍMERO (g)		VOLUME TOTAL DE SOLVENTE (mL)
	QUITOSANO	LENHINA	
QUITOSANO PURO	0,27	-	9
	0,27	0,01	9
QUITOSANO-LENHINA	0,27	0,025	9
	0,27	0,05	9

As membranas poliméricas de quitosano-lenhina foram preparadas pelo método de *Solvent Casting*. Este processo, ilustrado na figura 4.1, envolve inicialmente a determinação e pesagem da quantidade de polímero a ser utilizado (figura 4.1 A). De seguida, é adicionada uma solução de ácido acético (0,5 % w/v) e colocado a agitar magneticamente e devidamente selado com parafilm, evitando a evaporação do solvente (figura 4.1 B). A agitação foi colocada a uma temperatura de 40°C durante cerca de 2h, até os polímeros estarem completamente dissolvidos (figura 4.2 C). Por fim, a solução é vertida para uma placa de Petri, deixando o solvente evaporar à temperatura ambiente durante 24h (figura 4.1 D) [173].



**Figura 4.1.** Etapas do método de preparação das amostras pelo método de *Solvent Casting*.

### 4.3 Modificação das membranas por reticulação

Após a evaporação total do solvente, no processo anterior, foi testada a reticulação (R) destas membranas. Para tal, foram multiplicadas as membranas produzidas e modificadas por reticulação. Este processo consiste na formação de uma atmosfera fechada, utilizando um exsiccador, e um agente reticulante, neste caso o metanol. Isto é, a membrana é colocada no

excicador numa atmosfera de metanol durante 48h [235], como representado na figura 4.2. Durante o processo de reticulação, o metanol, que possui grupos funcionais reativos irá criar ligações covalentes com o quitosano. a membrana é colocada a secar.

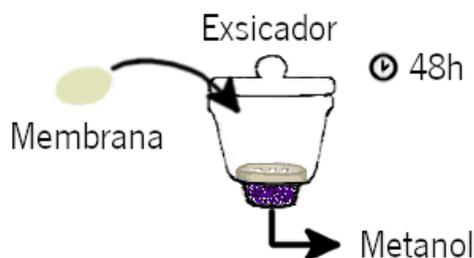


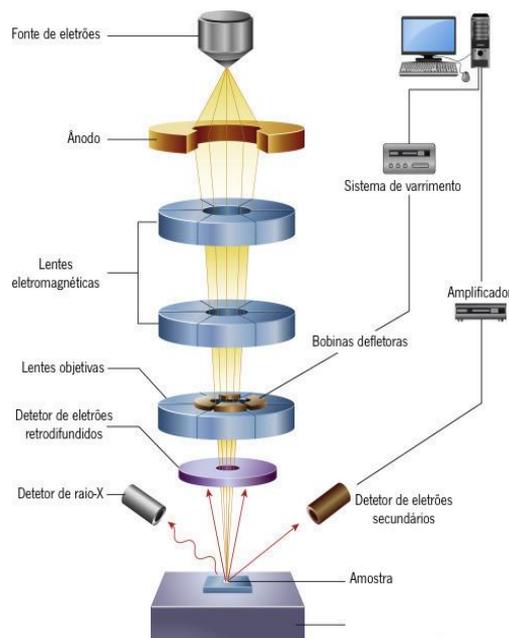
Figura 4.2. Processo de reticulação utilizado.

#### 4.4 Caracterização de materiais

##### 4.3.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do Inglês *Scanning Electron Microscopy*), é uma técnica de caracterização superficial dos materiais, através de uma imagem amplificada da amostra, à escala micro- e nanométrica. Desta forma, o SEM fornece informações sobre a estrutura, morfologia da matriz, forma e distribuição das partículas dispersas na membrana [236,237].

O seu funcionamento do SEM, ver figura 4.3, baseia-se na emissão de um feixe de eletrões primário produzido por uma diferença de potencial. Este feixe incide sobre a amostra numa região específica com o auxílio de um sistema ótico eletromagnético, e varre a região de interesse devido à deflexão do feixe por parte de bobinas defletoras. Como resultado da interação, os eletrões com os átomos na superfície da amostra geram uma série de eletrões, como eletrões secundários, retrodifundidos, ou de Auger. Desta forma, diferentes tipos de colisão entre o feixe e os átomos das amostras, geram uma série de eletrões difratados. Os eletrões emitidos são captados por um conjunto de detetores, que fornecem informações relativas à topologia (eletrões secundários e retrodifundidos) e a composição química (eletrões de Auger e raios-X) das amostras [238].



**Figura 4.3.** Representação esquemática dos principais componentes do SEM. Adaptado de [239].

As amostras eletricamente condutoras, poderão evitar sobrecargas na superfície e impedir a passagem do feixe de atingir a amostra. As mesmas sobrecargas podem introduzir brilho extremo e imagens com baixa qualidade. Assim, amostras não condutoras como por exemplo polímeros, terão de ser revestidas com uma camada fina de carbono ou metal que reflete rapidamente os elétrons e fornece uma superfície condutora para os mesmos, por exemplo o ouro e a platina [238,240].

No presente trabalho, as imagens de SEM foram obtidas no microscópio *NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM) Quanta 650 FEG* com uma voltagem de 10 Kv, e a análise da composição química foi realizada num detetor EDX/EBSD (EDAX - Pegasus X4M) sistema integrado ao SEM, com uma voltagem de 15 kV.

De modo a obter as imagens das amostras, estas foram previamente revestidas com uma camada de ouro por pulverização catódica utilizando o equipamento *Polaron SC502* e cortadas para obter imagens de secção de corte transversal das membranas produzidas.

### 4.3.2 Técnica de Espectroscopia de Infravermelho em Modo Refletância Total Atenuada

A espectroscopia de infravermelho convencional (FTIR, do Inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*), tal como a técnica de espectroscopia de infravermelho em modo refletância total atenuada (FTIR-ATR, do Inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance*) permitem a identificação de frequências de absorção, das características dos grupos funcionais presentes nas amostras.

A espectroscopia de FTIR-ATR, baseia-se na medição da absorção de diferentes picos, posicionada de maneira a interferir com um feixe de radiação infravermelha (IV) do espectro eletromagnético, que compreende valores entre os 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , e que se situa na região de número de onda entre as regiões visível e micro-ondas do espectro eletromagnético [241]. Ao contrário do FTIR convencional, em que o feixe de radiação IV atravessa completamente a amostra, no FTIR-ATR o feixe é refletido no interior de um cristal ATR, como se pode ver [242]. Ou seja, o feixe de luz entra no cristal e sofre múltiplas reflexões internas, ao longo das quais será atenuado caso a amostra absorva parte da radiação. Por último, o feixe atenuado deixa o cristal e é captado por um detetor de radiação IV, gerando o espectro FTIR-ATR, representado na figura 4.4 [243].

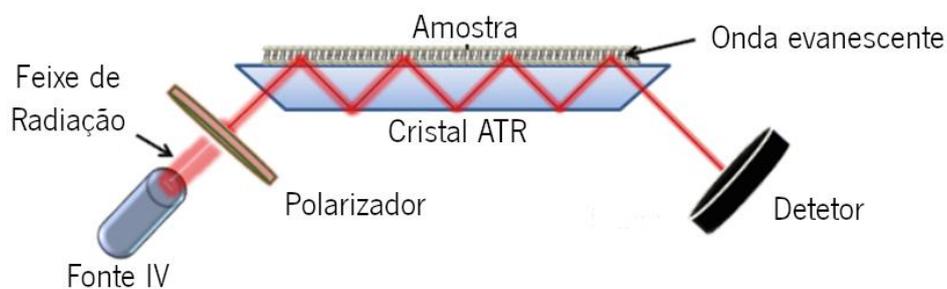


Figura 4.4. Esquema de funcionamento de espectroscopia de FTIR-ATR. Adaptado de [244].

Para que ocorra a absorção da radiação por parte das moléculas da amostra é necessária que estas sofram alterações do momento dipolar, através de movimento vibracionais ou rotacionais [245]. Em cada modo de vibração molecular corresponde a fases cristalinidade dos materiais, o que permite a existência de bandas de adsorção características correspondendo a uma ligação química específica ou grupo funcional [246]. Assim, o FTIR-ATR é uma técnica útil

para verificar se uma determinada amostra possui os principais grupos característicos do material utilizado.

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos num espectrofotômetro *Jasco FT/IR-4100 Specac*, com um sistema de ATR, *Reflection ATR System*. Os espectros foram registados na região entre 400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , em 64 varrimentos e com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , sempre à temperatura ambiente.

### 4.3.3 Difração Raio-X

A difração raio-X (XRD, do inglês X-ray Diffraction) é uma técnica não destrutiva, utilizada para obter respostas relativamente à cristalinidade dos materiais, através da radiação raio-X que colide com os átomos que formam a rede cristalina.

Na prática, um raio-X é gerado num tubo de vácuo através da colisão de eletrões, libertados de um filamento de tungsténio, com um cátodo de cobre. O raio é ajustado por um colimador e atinge a amostra com um ângulo de incidência  $\theta$ . Posteriormente, os raios são difratados pelos planos cristalinos e as diferenças de fase sofridas pelos diferentes raios são analisadas através da Lei de Bragg [247]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raio-X,  $d$  a distância entre planos da rede cristalina e o  $\theta$  o ângulo de incidência da radiação. Está representada na figura 4.5, a difração de um feixe segundo a lei descrita.

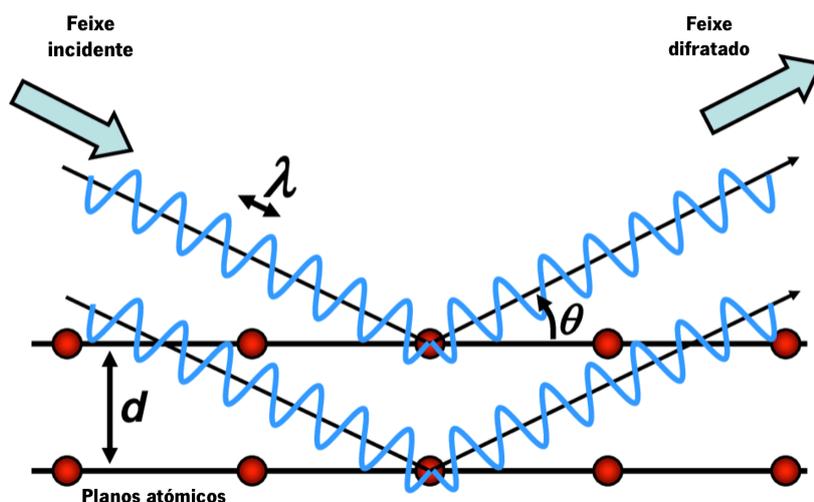


Figura 4.5. Esquema representativo de difração de um feixe segundo a lei de Bragg. Adaptado de [248].

A análise estrutural de um dado material pela técnica de raios-X é feita a partir da observação do difratograma obtido. Na qual, um conjunto de picos representados são denominados picos de difração, sendo que cada pico é determinado pelas posições atômicas dentro dos planos da rede cristalina [249].

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com um difratômetro de raios-X *Bruker D8 Discover* e radiação Cu K $\beta$  (40 kV e 30 mA), comprimento de onda de 1,54 Å, sendo os respectivos espectros obtidos no software *PC-APD Diffraction*.

#### 4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do Inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica termoanalítica destrutiva, através da medição do fluxo de calor, ou seja, da variação de entalpia da amostra em função da temperatura. O equipamento onde é analisado, é composto por duas câmaras, na qual uma delas é colocada a amostra de referência e outra a amostra a analisar. Ambas estão em contacto com o termopar e sujeitos a um sistema de aquecimento que durante o ensaio vai provocar um fluxo de calor semelhante entre ambos [250]. O sistema mede a quantidade de calor absorvido (processo endotérmico) ou irradiado (processo exotérmico) em comparação à amostra de referência, que está em condições muito idênticas [251]. Desta forma,

é possível determinar diferentes fases do polímero como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ), representadas na figura 4.6.

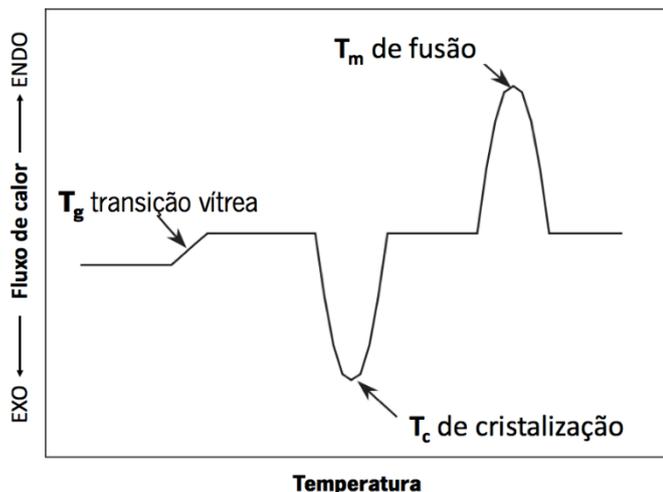


Figura 4.6. Ilustração de uma curva DSC. Adaptado de [252].

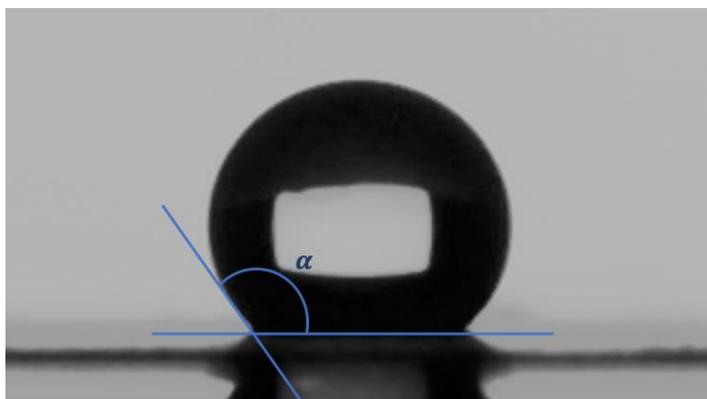
A  $T_g$  destaca-se pela mudança de linha de base, podendo ocorrer em polímeros amorfos ou regiões amorfas de polímeros semicristalinos, na transformação de um estado viscoso para um estado duro, ou vice-versa. Na  $T_c$  pode ser observado o pico exotérmico, resultado da cristalização do polímero. Em último, dá-se a  $T_f$  a uma temperatura mais elevadas, originando um pico endotérmico [253].

A análise das amostras foi realizada através da técnica de DSC num equipamento *Mettler Toledo DSC 822*, entre os 25 e os 200°C, utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

#### 4.3.5 Ângulo de Contacto

A medição do ângulo de contacto permite verificar se a membrana produzida tem menor ou maior afinidade com a água, isto é, a molhabilidade. Desta forma, para avaliar o grau de molhabilidade das membranas, é medido o ângulo de contacto. O procedimento é realizado através da deposição de uma gota de água na membrana e da medição do ângulo de contacto ( $\theta$ ) entre ambas as superfícies, como se pode verificar pela figura 4.7. Quando a interação entre as moléculas da gota de água e a superfície do material formam um ângulo  $\theta$  superior a 90°, a

superfície do material é considerada hidrofóbica. Caso contrário, um ângulo  $\theta$  inferior a  $90^\circ$ , indica que a membrana é hidrofílica [254].



**Figura 4.7.** Esquema de medição do ângulo de contacto ( $\alpha$ ).

De maneira a averiguar a molhabilidade das amostras, foi medido o ângulo de contacto de água ultrapura (UP) a  $25^\circ\text{C}$ , usando uma Contact Angke Goniometer Ossila. Foram realizadas três medições por cada amostra em diferentes locais, com um volume por gota de  $5\ \mu\text{L}$ .

#### 4.5 Testes de adsorção de Cr(VI)

No teste de adsorção, é utilizada uma solução de Cr(VI) com uma concentração específica, nomeadamente  $5\ \text{mg/L}$ , pois aproxima-se de concentrações reais encontradas nos efluentes. A solução de Cr(VI) de  $5\ \text{mg/L}$  é preparada pela dissolução de  $5\ \text{mg}$  de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em  $1000\ \text{mL}$  de água ultrapura (UP).

Neste processo, as membranas foram recortadas,  $2 \times 2\ \text{cm}$ , com uma massa de  $0,0326$  a  $0,0694\ \text{g}$ . Estas membranas foram coladas nas paredes do gobelé, figura 4.8, revestido com papel de alumínio, de modo a reduzir a interferência da luz na reação. Posteriormente, foi adicionada a solução de Cr(VI) preparada,  $50\ \text{mL}$ , de modo a cobrir a superfície da membrana e colocado agitar durante 5 horas. Ao longo do tempo, são retiradas  $2,5\ \text{mL}$  da solução nos tempos: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min, essencial para estudar a cinética de adsorção de Cr(VI). O estudo da cinética é essencial para identificar o tempo de contacto necessário entre o adsorvente e o adsorvato para concluir adsorção do poluente.



**Figura 4.8.** Visão frontal (esquerda) e superior (direita) da membrana colocada no interior do gobelé para ensaios de remoção de Cr(VI).

Para determinar a concentração de iões de Cr(VI) dissolvidos na solução aquosa, procedeu-se ao método colorimétrico [255]. O método consiste em adicionar 2,5 mL de UP às amostras retiradas ao longo das 5h, e acrescentar 10  $\mu$ L de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 10 % (v/v). Em seguida, é adicionado 100  $\mu$ L do reagente 1,5-Difenilcarbazida (DPC), que reage com a solução ácida e adquire uma cloração arroxeadada, como podemos ver na figura 4.9. A preparação da solução de DPC baseia-se na adição de 25 mg de DPC a 5 mL de acetona. A curva de calibração para este método está no ANEXO I.



**Figura 4.9.** Resultado final, após a realização do teste colorimétrico.

A última etapa, passa pela agitação, utilizando um vortex, durante 10 min e posterior medição da absorvância (540 nm) recorrendo a um espectrofotómetro *Infinite M Nano*, da Tecan. O espectrofotómetro permite determinar a presença e quantidade de um determinado metal, recorrendo à absorção de radiação eletromagnética, ultravioleta, pelos átomos no estado livre. Assim, os eletrões excitados sofrem um salto quântico e ao regressar ao estado fundamental

libertam a energia recebida sob a forma de fóton [256]. A absorção atômica é seguida sobre a lei de Lambert-Beer, segunda equação:

$$A = \epsilon cl \quad \text{Equação 2}$$

$A$  corresponde à absorvância (adimensional),  $\epsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar da espécie em estudo ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{m}^{-1}$ , no SI),  $c$  representa a concentração da espécie em solução ( $\text{mol m}^{-3}$ , no SI) e  $l$  é a distância percorrida pela radiação através da solução ( $\text{m}$ , no SI) [257]. Desta forma, é possível determinar a concentração da substância a determinar.

Através dos resultados obtidos é possível determinar a eficiência de adsorção de Cr(VI) através da equação [258]:

$$E(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

O  $C_f$  e  $C_i$  correspondem à concentração final e inicial de Cr(VI) ( $\mu\text{g/L}$ ).

A capacidade de adsorção de Cr(VI) ( $Q_e$ ) é calculada pela seguinte equação [259]:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Equação 4}$$

O  $m$  corresponde à massa de adsorvente ( $\text{g}$ ) e  $V$  ao volume da solução ( $\text{mL}$ ).

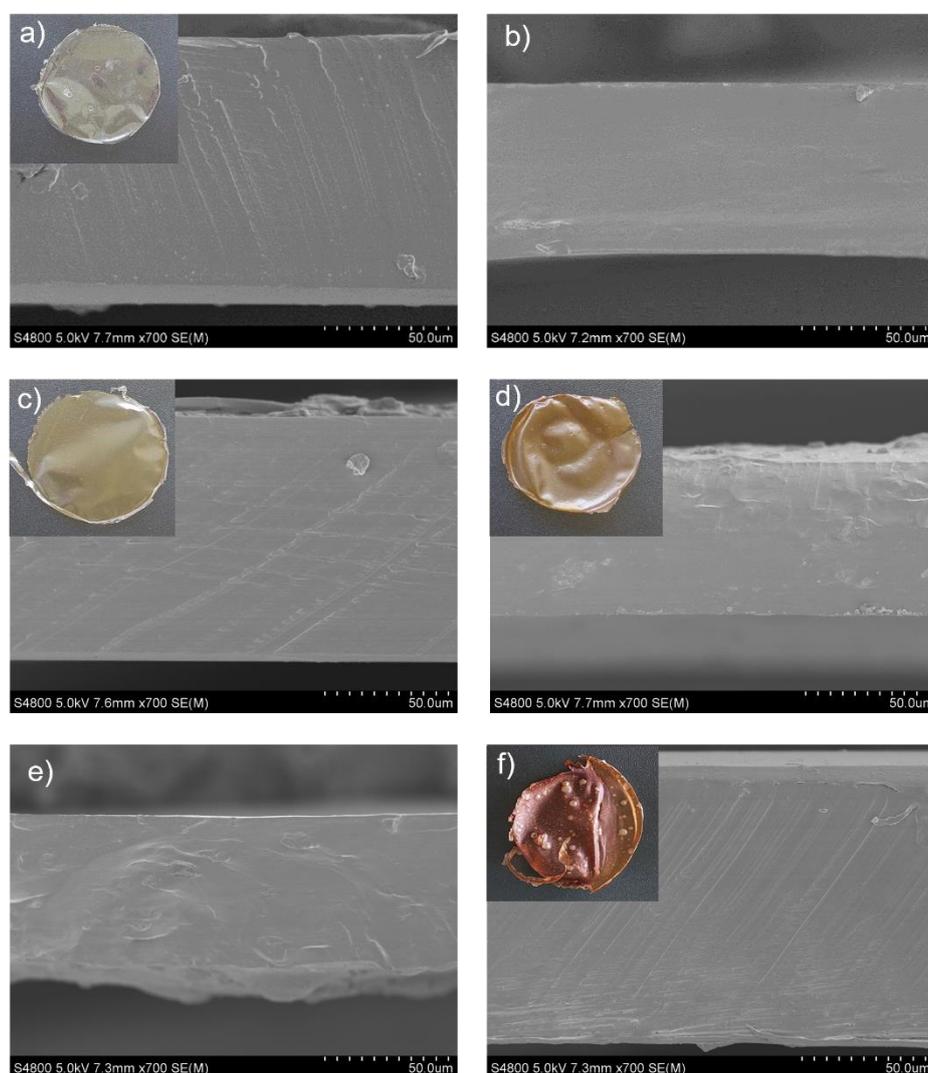
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão analisados e discutidos os resultados obtidos na caracterização físico-química das membranas produzidas. Posteriormente, será analisados os resultados obtidos no estudo da adsorção de Cr(VI) em solução aquosas.

### 5.1 Caracterização das membranas poliméricas

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varrimento

A morfologia das membranas produzidas foi analisada através da técnica de SEM, os resultados obtidos estão ilustrados na figura 5.1.



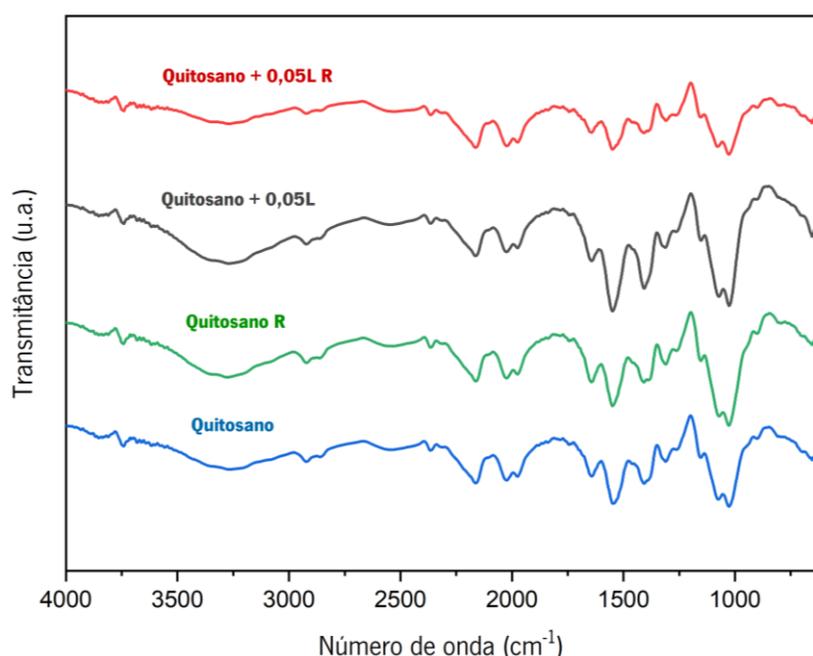
**Figura 5.1.** Imagens SEM da secção lateral das membranas: a) quitosano, b) quitosano reticulado, c) quitosano + 0.01g lenhina, d) quitosano + 0.025g lenhina, e) quitosano + 0.025g lenhina reticulado e f) quitosano + 0.05g lenhina. No canto superior esquerdo está ilustrada uma fotografia representativa do aspeto visual de cada membrana

Todas as amostras desenvolvidas e analisadas por SEM em corte transversal, exibem uma estrutura não porosa e boa dissolução do polímero (sem a presença de aglomerado polimérico). Tal como se pode visualizar na figura 5.1 a), a membrana de quitosano exibe uma estrutura não porosa, com uma média de espessura de 100  $\mu\text{m}$  e apresenta um aspeto transparente. A espessura da membrana de quitosano reticulada, figura 5.1 b), exibe uma espessura média mais baixa de 69  $\mu\text{m}$ . A figura 5.1 c), d), e) e f) são amostras de quitosano + lenhina, as quais apresentam uma cloração acastanhada e mais intensa quando possui uma maior quantidade de lenhina. Estas membranas possuem uma espessura média variáveis, de 99, 63, 73 e 112  $\mu\text{m}$ , respetivamente. As espessuras médias, tanto de quitosano e quitosano-lenhina estão de acordo com a literatura [260,261].

Assim, comparando as imagens obtidas e tendo em consideração os parâmetros variáveis, modificação por reticulação e adição de lenhina, verifica-se que a microestrutura não sofreu alterações significativas.

#### 5.1.1.1 Técnica de Espectroscopia de Infravermelho em modo Refletância total Atenuada

Para avaliar a estrutura química das membranas desenvolvidas, as amostras foram analisadas pela técnica de FIR-ATR. Os resultados apresentados descritos na figura 5.2.



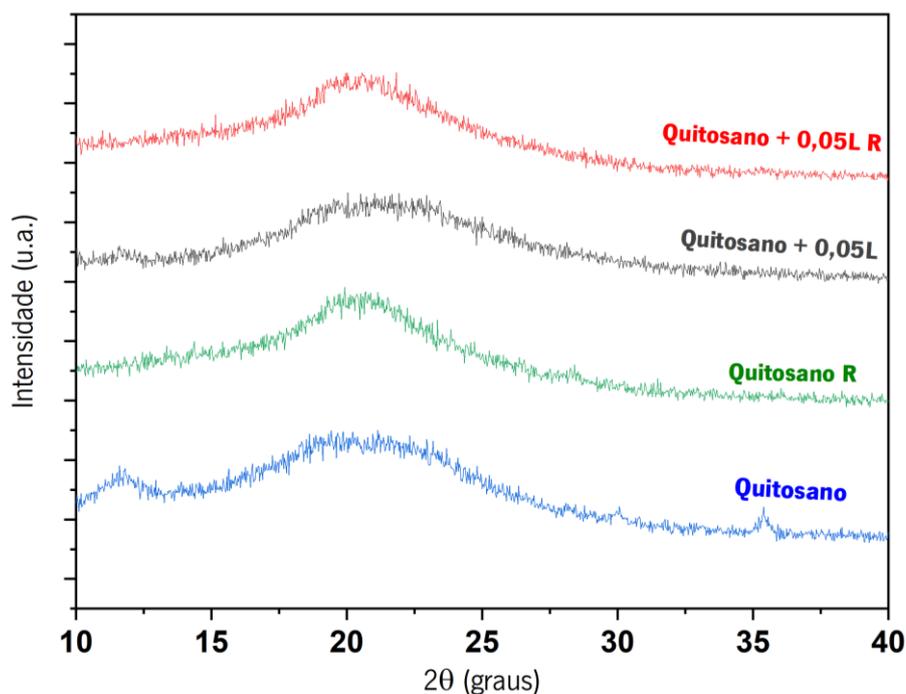
**Figura 5.2.** Espectros de FTIR-ATR da membrana de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R.

Através da análise do espectro do FTIR-ATR é possível identificar várias bandas características dos modos de vibração do quitosano. Segundo os autores Yuan et al [262] e Huo et al [263] o quitosano apresenta uma banda larga de absorção de estiramento -OH entre 3500 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  e um pico de  $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento da ligação N-H. O pico a 1597  $\text{cm}^{-1}$  é característico do grupo da amina, apresentando um deslocamento para 1542  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos de absorção observados a 2921 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  são típicos da vibração de estreitamento da ligação C-H, em contrapartida os picos em 1647, 1542 e 1318  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos grupos amina I, II e III, respetivamente. Os picos de absorção estreitos a 1418 e 1383  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao modo de deformação simétrica do  $\text{CH}_3$  e os picos a 1153 e 1021  $\text{cm}^{-1}$  são indicativos do estiramento vibracional da ligação C-O[U(C-O-C)]. O pico de absorção a  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao movimento da estrutura do polissacarídeo de quitosano [262–265].

Na Figura 5.2, verificamos que não existem alterações significativas aquando subtido a reticulação e adição de lenhina. Ou seja, a reticulação e a lenhina não alteram significativamente a estrutura química do quitosano.

#### 5.1.1.2 Difração raio-X

Para a avaliação da estrutura cristalina das membranas utilizadas no estudo de remoção de Cr(VI) foi utilizada a técnica de difração de raio-X. Os difratogramas obtidos estão representados na figura 5.3.



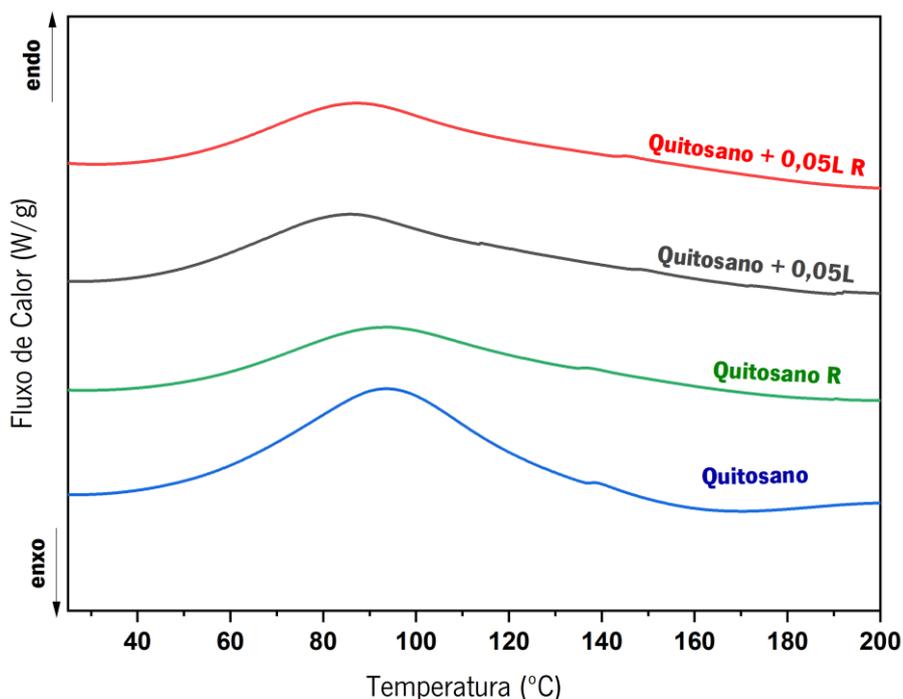
**Figura 5.3.** Difratomogramas de raios-X da membrana de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R.

Através da análise dos difratogramas de raio-X relativamente ao quitosano, podemos verificar a existência de três picos aproximadamente  $2\theta = 12^\circ$ ,  $2\theta = 20^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$ . Os picos  $2\theta = 12^\circ$ ,  $2\theta = 20^\circ$  são característicos de duas formas cristalinas que o quitosano pode apresentar [266,267]. O pico  $2\theta = 20^\circ$ , apesar de não ser muito saliente, é atribuído à parte amorfa da estrutura do quitosano. Relativamente ao pico  $2\theta = 35^\circ$ , refere-se à substância química relacionada com o componente mineral dos osso e tecidos duros em animais [267].

As membranas de quitosano e quitosano + 0,05 L apresentam os picos  $2\theta = 12^\circ$  e  $2\theta = 20^\circ$ , embora na presença de lenhina se verifique a redução da intensidade dos picos, o que de acordo com a literatura pode ser resultado da perda da sua natureza semicristalina [268]. Adicionalmente, as amostras de quitosano e quitosano + 0,05 L após serem modificadas por reticulação deixaram de exibir o pico de  $2\theta = 12^\circ$ , indicando a quebra da zona cristalina, tornando-a uma estrutura menos ordenada [269].

### 5.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento

Os processos de modificação por reticulação e adição de outro polímero poderão alterar as propriedades térmicas. Desta forma foi realizado uma análise pela técnica de DSC, estando os resultados apresentados na figura 5.4.



**Figura 5.4.** Curvas de DSC das membranas de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R.

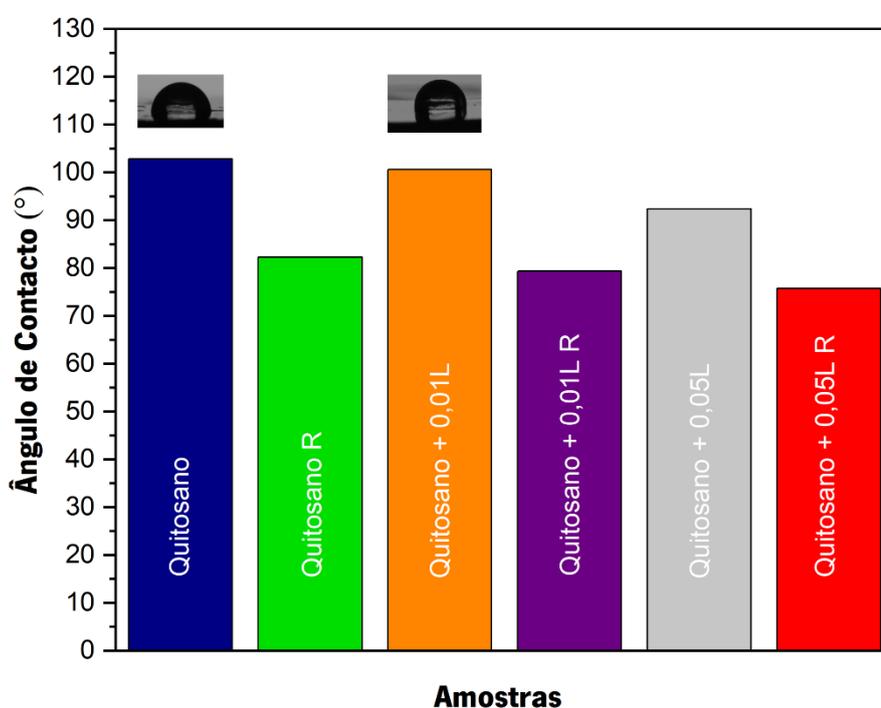
Através da observação da figura, identifica-se diretamente a temperatura de fusão representado pelo máximo que cada curva de fluxo atinge. Para além disto, verificamos que não ocorre transição vítrea nas membranas, dado que não se observa mudanças na linha de base dos termogramas.

Analisando a curva da membrana de quitosano podemos inferir que ocorre um pico endotérmico a uma temperatura de aproximadamente de 94°C, apresentando-se próximo dos valores reportados na literatura, correspondendo água que liga à estrutura do quitosano através dos grupos -OH e -NH<sub>2</sub> [270–272]. O termograma representado pelo quitosano reticulado apresenta um pico idêntico à da curva de quitosano.

Os valores de pico são muito semelhantes em todos os termogramas, sendo que é possível distinguir uma pequena translação, para temperaturas mais baixas (entre 85 e 86 °C), com a adição de lenhina.

### 5.1.3 Ângulo de contacto

Com o objetivo de estudar a molhabilidade das membranas produzidas, avaliou-se a hidrofobicidade/ hidrofiliidade através da medição dos ângulos de contato. Os resultados obtidos da medição estão representados na figura 5.5.



**Figura 5.5.** Ângulo de contacto obtido nas amostras de quitosano, quitosano reticulado, quitosano + 0,01g L, quitosano + 0,01g L R, quitosano + 0,05g L e quitosano + 0,05g L R (Condições experimentais: T=25°C, V=5µL de água UP).

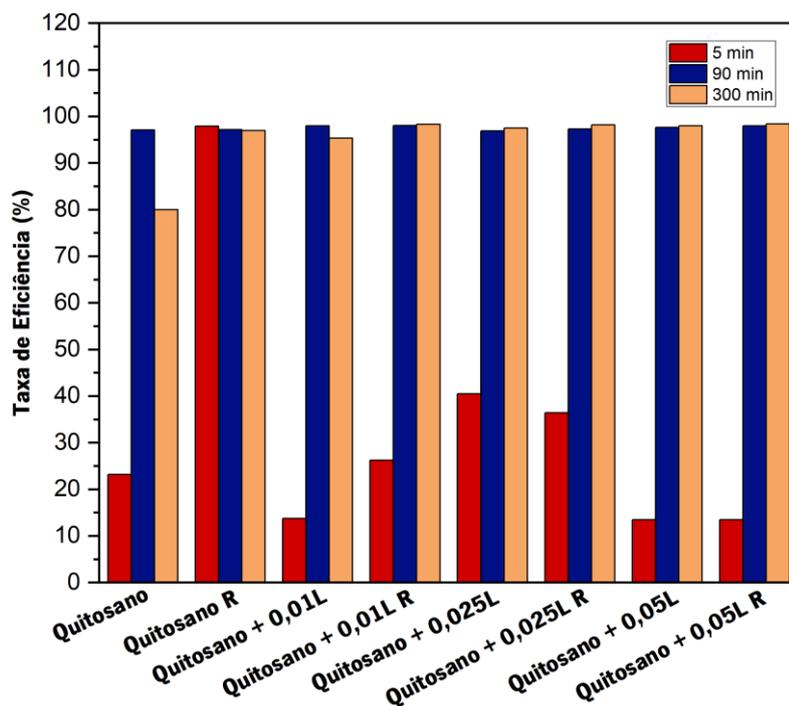
A partir dos dados obtidos é possível observar que a membrana de quitosano apresenta o maior ângulo de contacto, de 102°, o que está de acordo a literatura [273]. Como este é superior a 90° a sua natureza é hidrofóbica. Isto pode estar associado aos grupos hidrofílicos como -OH e -NH<sub>2</sub> [274]. A modificação por reticulação do quitosano poderá levar à diminuição do ângulo de contacto, tornando a membrana mais hidrofílica. Segundo a literatura, os agentes reticulantes aumentam a hidrofobicidade da superfície e hidrofílica a rede das membranas de quitosano, para além disto diminui o grau de inchaço da água [274].

Comparando as membranas de quitosano e as membranas com a adição de lenhina, verificamos que as membranas com adição de lenhina apresentam um ângulo significativamente mais baixo e menor que  $90^\circ$ , sendo membranas hidrofílicas. Para além disto, o aumento da quantidade de lenhina poderá induzir a diminuição do ângulo de contacto, através da comparação das membranas com lenhina 0,01g e 0,05g. Na qual, o aumento do número de grupos hidroxilo (-OH) ligados a um anel aromático poderá levar ao aumento da hidrofílicidade da membrana de quitosano e lenhina, justificando a redução do ângulo de contacto [262,263].

## **5.2 Ensaio de adsorção de Cr(VI)**

O objetivo deste procedimento será concluir qual se os fatores reticulação e adição de lenhina numa membrana de quitosano interferem com a eficiência de adsorção de Cr(VI).

Para testar a eficiências de adsorção de Cr(VI) por parte das 8 membranas, não reticuladas e reticuladas, foi utilizada uma solução de Cr(VI) de 5 mg/L que esteve em contacto com as membranas durante de 300 minutos (5h). Para obter a concentração de Cr(VI) adsorvida, foi efetuada uma curva de calibração (ANEXO I, figura10.1) e utilizado os dados obtidos da absorvância. Posto isto, na figura 5.6 estão apresentados um gráfico de coluna com a eficiência de remoção de Cr(VI) nos tempos 5, 90 e 300 min das membranas desenvolvidas.



**Figura 5.6.** Percentagem de adsorção de Cr(VI) obtidas com as membranas de quitosano, quitosano + lenhina (0,01; 0,025 e 0,005g), não reticulas e reticuladas, ao longo de 300 minutos de contacto com uma solução de Cr (5 mg/L).

Pela observação da figura 5.6, aos 5 minutos todas as membranas apresentavam níveis de adsorção de crómio. Aos 90 minutos, os níveis de eficiência aumentaram para níveis superiores a 90% em todas as membranas. Por fim, aos 300 minutos as taxas de eficiência diminuíram nas membranas de quitosano e de quitosano + 0,01L. Esta redução deve-se a processos de adsorção e desadsorção da membrana [275]. Nas restantes membranas, os níveis de eficiência mantiveram ou aumentaram.

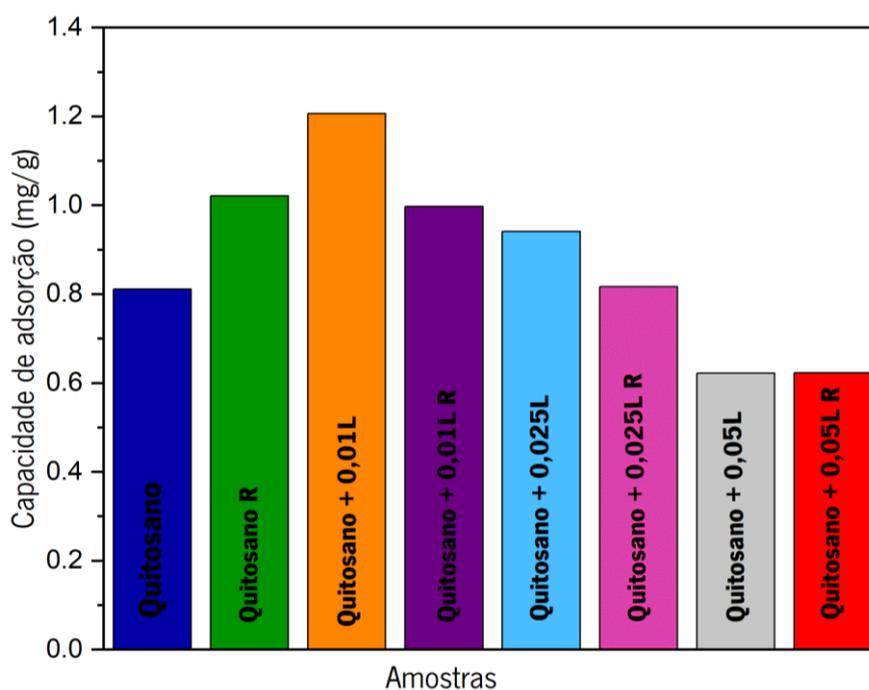
A membrana de quitosano compara o estudo de Udaybhaskar et al [185], apresenta uma taxa de eficiência idêntica num menor período de contacto entre a membrana e a solução de crómio. Uma vez que no estudo referido, em 12h de contacto da membrana com uma solução de crómio, numa concentração de 5mg/L, apresentou uma taxa de eficiência de quase 90%. Pelo contrário, a membrana de quitosano desenvolvida no presente trabalho, com a mesma concentração de crómio, apresenta uma taxa de eficiência superior a 90% ao final de 90 min.

A membrana de quitosano reticulado apresenta nos três tempos, 5, 90 e 300 min taxas de eficiências muito idênticas e bastantes elevadas. Contudo, é indicativo que as fases de adsorção e desadsorção não aparentam estar bem delimitadas, apresentando períodos de oscilação.

As membranas de quitosano e lenhina desenvolvidas apresentam uma taxa de eficiência superior às membranas de apenas lenhina. Como por exemplo, no estudo realizado por Lalvani et al [222] a membrana de lenhina apresentou uma taxa de eficiência de 63% no final de 24h. Contudo, em comparação com a membrana de quitosano e lenhina desenvolvida por Lei et al [186], apresentam eficiências idênticas (cerca de 95%).

As membranas de quitosano R e quitosano + 0,025L apresentam as maiores taxas de eficiência. Contudo, a eficiência de remoção de Cr(VI) comporta-se de modo idêntico nas membranas desenvolvidas, ou seja, a eficiência não varia significativa com a modificação das membranas de quitosano por reticulação e com a adição de lenhina.

A avaliação da capacidade de adsorção de Cr(VI) pelas membranas desenvolvidas, após a exposição de 300 minutos, encontra-se na figura 5.7.



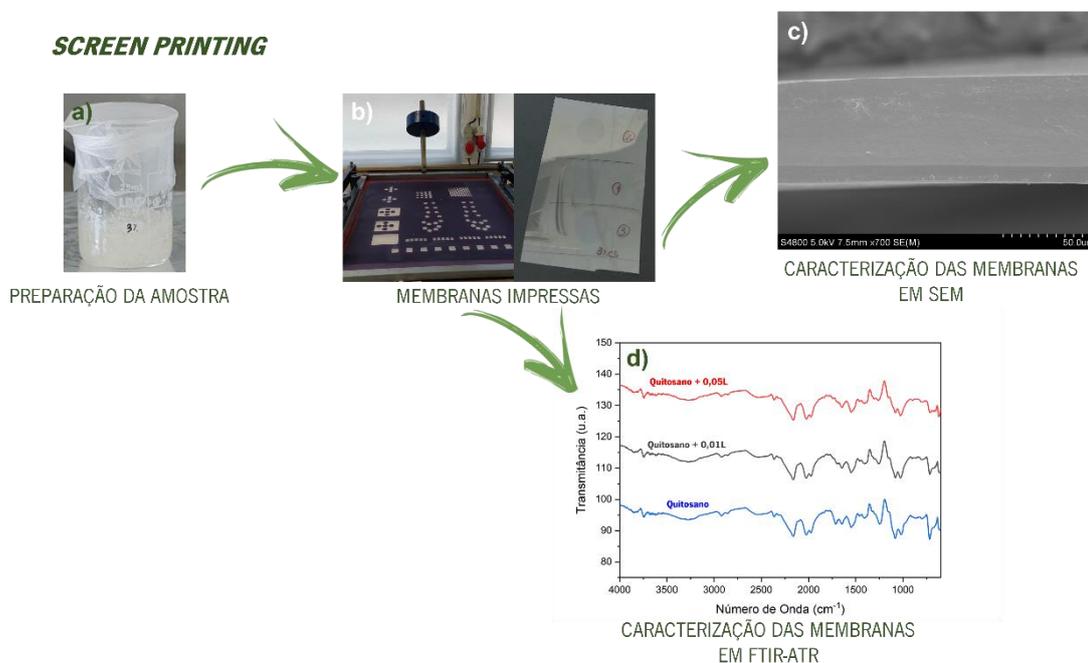
**Figura 5.7.** Capacidade de adsorção de Cr(VI) das membranas desenvolvidas (condições experimentais: tempo de contacto= 300 min;  $C_i=5$  mg/L).

De acordo com resultados observados na figura 5.7, a reticulação na membrana de quitosano aumentou a capacidade de adsorção de Cr(VI), de 0,81 mg/g para 1,0 mg/g. Contudo, nas

membranas de quitosano e lenhina nas concentrações 0,01 e 0,025 g, a reticulação diminui a capacidade de adsorção de Cr(VI), de 1,2 mg/g para 0,99 mg/g e de 0,94 mg/g para 0,81 mg/g, respetivamente. Assim, é possível inferir que poderá haver uma relação entre a lenhina e a reticulação que resulta numa diminuição da capacidade de adsorção de Cr(VI).

## 6. ESCALABILIDADE

Depois de todo o processo de otimização de formulações, caracterização e aplicação na remediação aquática, procedemos a testes de escalabilidade. Este processo decorreu em cooperação com a empresa Nanopaint que produz formulações/ tintas para aplicações de maior escala.



**Figura 6.1.** Esquema representativo do processo realizado na produção de membranas por *Screen printing*. a) preparação da amostra, b) membranas impressas por *Screen printing*, c) caracterização das membranas em SEM e d) caracterização das membranas em FTIR-ATR.

O ponto de partida deste trabalho passou pela preparação das amostras previamente testadas no processo por *Solvente Casting*. A preparação consistiu na pesagem dos polímeros e dissolução deste, representado na figura 6.1 a). O passo seguinte, representado na figura 6.1 b), baseou-se na técnica de impressão 3D, *Screen printing* para produção de filmes finos. O substrato utilizado para imprimir as amostras foi polietileno tereftalato (PET). Posteriormente, foram realizadas duas técnicas de caracterização por SEM e FTIR.

Analisando a imagem SEM de corte transversal, ver figura 6.1 c), representativa de uma membrana impressa de quitosano, verifica-se que não possui uma estrutura porosa, apresentando homogeneidade e uma espessura média de 50  $\mu\text{m}$ . Comparando com a amostra de quitosano produzida por *Solvent Casting*, verifica-se que ambas possuem as mesmas características relativamente à porosidade e homogeneidade. Contudo, as membranas impressas possuem uma espessura menor. Relativamente, à análise de FTIR-ATR de três membranas: quitosano, quitosano + 0,01L e quitosano + 0,05L, verificou-se que não existem diferenças significativas entre elas (ver figura 6.1 d). Para além disto, possui bandas características dos modos de vibração do quitosano, tal como os grupos amina e hidroxilo.

Este material à base de quitosano e quitosano + lenhina constituem uma possível utilização em diferentes técnicas de processamento, podendo ser nas técnicas de manufatura aditiva, como a impressão 3D. Assim, materiais à base de quitosano e lenhina deverão ser estudados mais detalhadamente em trabalhos futuros.

## 7. CONCLUSÕES

A contaminação da água por metais pesados, nomeadamente o crómio, é uma das principais preocupações ambientais à escala global. O que se deve, essencialmente, aos seus potenciais efeitos bioacumuladores e tóxicos na saúde humana e organismos aquáticos. Como tal, atualmente, existem várias técnicas capazes de remover metais pesados, destacando-se o processo de adsorção devido ao seu baixo custo, operação simples e pela elevada taxa eficiência de remoção de metais pesados.

Tendo em consideração o objetivo de desenvolver membranas sustentáveis, as membranas foram desenvolvidas à base de polímero natural. O polímero escolhido foi o quitosano, dadas as suas características vantajosas, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade e capacidade de adsorção. Foram desenvolvidas por *Solvent Casting*, membranas de quitosano e lenhina com diferentes quantidades de lenhina (0,01g, 0,025g e 0,05g). Ambos os tipos de amostras foram também reticulados com metanol, tendo-se procedido ao estudo de ambas as amostras com e sem reticulação.

Através das propriedades físico-químicas das membranas desenvolvidas, foi possível estudar a influência do processo de reticulação e adição de lenhina ao quitosano. Pelas imagens SEM de corte transversal, verificou-se que todas as amostras não eram porosas, nem exibem a presença de aglomerados e apresentam espessuras relativamente diferentes. Para além disso as membranas de quitosano são transparentes e as com lenhina tem uma coloração acastanhada, característica da lenhina. Pela análise de espectros de FTIR-ATR verificou-se que as propriedades químicas não são alteradas com o processo de reticulação, nem com a adição de lenhina. Por difração raio-X, também se verificou que a lenhina não afeta significativamente a cristalinidade característica do quitosano, no entanto o processo de reticulação já afeta. As propriedades térmicas foram determinadas pela técnica de DSC, verificando-se um único pico endotérmico de 94 °C que correspondente à perda de água da matriz polimérica. Em relação à molhabilidade das membranas, através de medições de ângulo contacto, verificamos que as membranas de quitosano obtiveram um ângulo ligeiramente  $>90^\circ$  e as membranas de quitosano-lenhina  $<90^\circ$ . O que pode ser indicativo que a membrana de quitosano desenvolvida é hidrofóbica e a membrana de quitosano + lenhina hidrofílica. O fator reticulação não interfere significativamente com o ângulo de contacto.

Depois de caracterizadas, as membranas foram testadas relativamente à sua capacidade de adsorver Cr(VI). As membranas tiveram em contacto com uma solução de Cr(VI) de 5 mg/L durante 300 minutos. Os resultados alcançados traduziram-se numa taxa de eficiência superior a 90% no final de 300 minutos de tempo de exposição em todas as membranas desenvolvidas. Em que aos 90 minutos já apresentavam taxas de eficiência na gama dos 90%, isto é, o processo de adsorção de Cr(VI) é relativamente rápido. Para além disto, a reticulação e a adição de lenhina não influenciaram significativamente a adsorção de Cr(VI) .

Uma vez que as membranas de quitosano apresentam propriedades físico-químicas e níveis de eficiência de remoção de Cr(VI) elevados, procedemos a testes de escalabilidade. Estes testes basearam-se em utilizar as mesmas formulações utilizando a técnica de *Screen Printing*. Após processadas, estas foram caracterizadas por dois duas técnicas de caracterização: SEM e FTIR-ART para confirma a sua morfologia e estabilidade química. Os resultados obtidos revelaram que a membrana de quitosano apresentava uma estrutura não porosa e homogénea. A reticulação e adição de lenhina não alteraram a estrutura química do quitosano. Assim, fica em aberto, para trabalhos futuros a testagem desta membranas na adsorção de Cr(VI).

Em suma, os objetivos propostos para esta dissertação foram alcançados com sucesso. Foram produzidas membranas sustentáveis, capazes de remover de Cr(VI) com uma elevada taxa de eficiência e com boas propriedades físico-químicas.

## 8. PERSPETIVAS FUTURAS

Após uma reflexão do trabalho desenvolvido e dos resultados obtidos, permitiram perspetivar novas estratégias e/ou melhorar o trabalho desenvolvido para aplicação na área da remediação ambiental. Poderá passar por testar a reutilização destas membranas e verificar a eficiência de remoção de Cr(VI) em cada ciclo, sendo uma mais valia e enquadra-se no objetivo de desenvolver membranas sustentáveis. Para além disto, em trabalhos futuros poderia passar pela replicação do conceito, mas para a remoção de outros metais pesados, como cádmio. Outro trabalho sugerido seria melhorar alguns parâmetros como a viscosidade que influencia a produção de membranas por *Screen printing*.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Hinrichsen, H. Tacio, The coming freshwater crisis is already here. The linkages between population and water., Washington, DC, 2002.
- [2] WHO, Guidelines for drinking-water quality: 4th edition, incorporating the first and second addendum, World Health Organization. (2017).
- [3] H.R.A.M. Roser, Causes of Death, (2019). <https://ourworldindata.org/causes-of-death> (accessed October 17, 2022).
- [4] M. Gavrilesco, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, *N Biotechnol.* 32 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>.
- [5] M.S. Sankhla, M. Kumari, M. Nandan, R. Kumar, P. Agrawal, Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human Health-A review, *Int J Curr Microbiol Appl Sci.* 5 (2016). <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2016.510.082>.
- [6] M. Haseena, M.F. Malik, A. Javed, S. Arshad, N. Asif, S. Zulfiqar, J. Hanif, Water pollution and human health., *Environmental Risk Assessment and Remediation.* (2017). <http://www.alliedacademies.org/environmental-risk-assessment-and-remediation/>.
- [7] S.P. Dharupaneedi, S.K. Nataraj, M. Nadagouda, K.R. Reddy, S.S. Shukla, T.M. Aminabhavi, Membrane-based separation of potential emerging pollutants, *Sep Purif Technol.* 210 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>.
- [8] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int J Hyg Environ Health.* 214 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- [9] C. Filote, M. Roşca, R.M. Hlihor, P. Cozma, I.M. Simion, M. Apostol, M. Gavrilesco, Sustainable application of biosorption and bioaccumulation of persistent pollutants in wastewater treatment: Current practice, *Processes.* 9 (2021). <https://doi.org/10.3390/pr9101696>.
- [10] I.C. Vasilachi, D.M. Asiminicesei, D.I. Fertu, M. Gavrilesco, Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal, *Water (Switzerland).* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/w13020181>.

- [11] F. Lu, D. Astruc, Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants, *Coord Chem Rev.* 408 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>.
- [12] H.B. Quesada, A.T.A. Baptista, L.F. Cusioli, D. Seibert, C. de Oliveira Bezerra, R. Bergamasco, Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review, *Chemosphere.* 222 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- [13] A.J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerg Contam.* 3 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>.
- [14] A. Vested, A. Giwercman, J.P. Bonde, G. Toft, Persistent organic pollutants and male reproductive health, *Asian J Androl.* 16 (2014). <https://doi.org/10.4103/1008-682X.122345>.
- [15] Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng, Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, *J Mol Liq.* 212 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>.
- [16] A. Cachada, P. Pato, T. Rocha-Santos, E.F. da Silva, A.C. Duarte, Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils, *Science of the Total Environment.* 430 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>.
- [17] J.G. Speight, *Sources and Types of Organic Pollutants*, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804492-6.00004-6>.
- [18] P. Verma, J.K. Ratan, Assessment of the negative effects of various inorganic water pollutants on the biosphere—an overview, in: *Inorganic Pollutants in Water*, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818965-8.00005-6>.
- [19] L. Hare, Aquatic insects and trace metals: Bioavailability, bioaccumulation, and toxicity, *Crit Rev Toxicol.* 22 (1992) 327–369. <https://doi.org/10.3109/10408449209146312>.
- [20] R.P. Mason, J.M. Laporte, S. Andres, Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish, *Arch Environ Contam Toxicol.* 38 (2000) 283–297. <https://doi.org/10.1007/s002449910038>.

- [21] D. Mohan, A. Sarswat, Y.S. Ok, C.U. Pittman, Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review, *Bioresour Technol.* 160 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>.
- [22] N. Ariffin, M.M.A.B. Abdullah, M.R.R.M.A. Zainol, M.F. Murshed, Hariz-Zain, M.A. Faris, R. Bayuaji, Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer, in: *MATEC Web of Conferences*, 2017. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179701023>.
- [23] E. Callender, Heavy metals in the, *Environmental Geochemistry.* 9 (2005) 67.
- [24] O.B. Akpor, G.O. Ohiobor, T.D. Olaolu, Advances in bioscience and bioengineering heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation, *Advances in Bioscience and Bioengineering.* 2 (2014).
- [25] A. Khan, S. Khan, M.A. Khan, Z. Qamar, M. Waqas, The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review, *Environmental Science and Pollution Research.* 22 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>.
- [26] H. Ali, E. Khan, I. Ilahi, Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation, *J Chem.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
- [27] Y. Cao, M. Zhao, X. Ma, Y. Song, S. Zuo, H. Li, W. Deng, A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans, *Science of the Total Environment.* 788 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147620>.
- [28] M. Mahurpawar Govt, Effects of heavy metals on human health, *International Journal of Research -GRANTHAALAYAH.* 3 (2015).
- [29] WHO, Guidelines for drinking-water quality 4th edition, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2011.
- [30] S. Giri, A.K. Singh, Risk assessment, statistical source identification and seasonal fluctuation of dissolved metals in the subarnarekha river, india, *J Hazard Mater.* 265 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.067>.

- [31] J. Barnhart, Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity, *Soil Sediment Contam.* 6 (1997). <https://doi.org/10.1080/15320389709383589>.
- [32] J. Kierczak, A. Pietranik, A. Pędziwiatr, Ultramafic geoecosystems as a natural source of Ni, Cr, and Co to the environment: A review, *Science of the Total Environment.* 755 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142620>.
- [33] J.C. Almeida, C.E.D. Cardoso, D.S. Tavares, R. Freitas, T. Trindade, C. Vale, E. Pereira, Chromium removal from contaminated waters using nanomaterials – A review, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry.* 118 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.005>.
- [34] Z. Rahman, V.P. Singh, The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview, *Environ Monit Assess.* 191 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>.
- [35] E. Vaiopoulou, P. Gikas, Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere, *Chemosphere.* 254 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126876>.
- [36] S.K. Sharma, B. Petrusovski, G. Amy, Chromium removal from water: A review, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA.* 57 (2008) 541–553. <https://doi.org/10.2166/aqua.2008.080>.
- [37] P. Biswas, A.K. Karn, P. Balasubramanian, P.G. Kale, Biosensor for detection of dissolved chromium in potable water: A review, *Biosens Bioelectron.* 94 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.043>.
- [38] M. Tumolo, V. Ancona, D. de Paola, D. Losacco, C. Campanale, C. Massarelli, V.F. Uricchio, Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview, *Int J Environ Res Public Health.* 17 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>.
- [39] B.A. Marinho, R.O. Cristóvão, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review, *Environmental Science and Pollution Research.* 26 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3595-5>.

- [40] A.K. Shukla, S.K. Behera, A. Pakhre, S.K. Chaudhari, Micronutrients in soils, plants, animals and Humans, *Indian Journal of Fertilisers*. 14 (2018).
- [41] C. Gonnelli, G. Renella, Chromium and nickel, *Heavy Metals in Soils*. (2013) 313–333.
- [42] S.K. Sharma, B. Petrusevski, G. Amy, Chromium removal from water: A review, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*. 57 (2008). <https://doi.org/10.2166/aqua.2008.080>.
- [43] ATSDR, Toxicological profile for chromium, 2012. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=62&tid=17>.
- [44] I. Anastopoulos, V.A. Anagnostopoulos, A. Bhatnagar, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, A review for chromium removal by carbon nanotubes, *Chemistry and Ecology*. 33 (2017). <https://doi.org/10.1080/02757540.2017.1328503>.
- [45] WHO, Chromium in drinking-water (Background document), 2020. <http://apps.who.int/bookorders>.
- [46] R. Rakhunde, L. Deshpande, H.D. Juneja, Chemical speciation of chromium in water: A review, *Crit Rev Environ Sci Technol*. 42 (2012). <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.534029>.
- [47] F.Y. Salem, T.F. Parkerton, R. v. Lewis, J.H. Huang, K.L. Dickson, Kinetics of chromium transformations in the environment, *Science of the Total Environment*, The. 86 (1989). [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90190-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90190-3).
- [48] N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O.F.X. Donard, Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review, *Anal Bioanal Chem*. 397 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3417-1>.
- [49] C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, *J Hazard Mater*. 223–224 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>.
- [50] R. Jobby, P. Jha, A.K. Yadav, N. Desai, Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review, *Chemosphere*. 207 (2018) 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>.

- [51] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*. 107 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2).
- [52] J.A. Jacobs, S.M. Testa, Overview of chromium(VI) in the environment: Background and history, in: *Chromium(VI) Handbook*, 2016.
- [53] M.E. Weeks, The discovery of the elements. v. chromium, molybdenum, tungsten, and uranium, *J Chem Educ*. 9 (1932). <https://doi.org/10.1021/ed009p459>.
- [54] S. Mishra, R.N. Bharagava, Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies, *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*. 34 (2016). <https://doi.org/10.1080/10590501.2015.1096883>.
- [55] B. Dhal, H.N. Thatoi, N.N. Das, B.D. Pandey, Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review, *J Hazard Mater*. 250–251 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>.
- [56] M.S. Sankhla, R. Kumar, Contaminant of heavy metals in groundwater & its toxic effects on human health & environment, *SSRN Electronic Journal*. (2019). <https://doi.org/10.2139/ssrn.3490718>.
- [57] OECD, Registo europeu de emissões e transferências de poluentes, (2022). <https://www.oecd.org/env/ehs/pollutant-release-transfer-register/> (accessed September 9, 2022).
- [58] D. Mohan, S. Rajput, V.K. Singh, P.H. Steele, C.U. Pittman, Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent, *J Hazard Mater*. 188 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.127>.
- [59] R.J. Lancashire, 21.7A: Chromium metal, in: *LibreTexts (Textmap of Catherine Housecroft's text) (Ed.)*, *Inorganic Chemistry (Housecroft)*, LibreTexts, 2001: pp. 1204–1209.
- [60] B.J. Kirti Shekhawat, Sreemoyee Chatterjee, Chromium toxicity and its health hazards, *Int J Adv Res (Indore)*. 3 (2015) 167.

- [61] IARC, Arsenic, metals, fibres, and dusts IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, IARC Monographs. 100 (2012).
- [62] S. de Flora, M. Bagnasco, D. Serra, P. Zancchi, Genotoxicity of chromium compounds. A review, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. 238 (1990). [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(90\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0165-1110(90)90007-X).
- [63] K.J. Liu, J. Jiang, X. Shi, H. Gabrys, T. Walczak, H.M. Swartz, Low-frequency EPR study of chromium(V) formation from chromium(VI) in living plants, *Biochem Biophys Res Commun*. 206 (1995). <https://doi.org/10.1006/bbrc.1995.1118>.
- [64] D.J. Paustenbach, B.L. Finley, F.S. Mowat, B.D. Kerger, Human health risk and exposure assessment of chromium (VI) in tap water, *J Toxicol Environ Health A*. 66 (2003). <https://doi.org/10.1080/15287390306388>.
- [65] HBM4EU, Crómio (VI): O que precisa de saber, 2020. [https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/09/Chromium-VI-factsheet-HBM4EU\\_PT.pdf](https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/09/Chromium-VI-factsheet-HBM4EU_PT.pdf).
- [66] WHO, Chromium, in: World Health Organization. Regional Office for Europe. (Ed.), 2nd ed., WHO Regional Publications, Copenhagen, 2005: pp. 267–274. <https://doi.org/10.1145/566654.566639>.
- [67] D.M. Proctor, J.M. Otani, B.L. Finley, D.J. Paustenbach, J.A. Bland, N. Speizer, E. v. Sargent, Is hexavalent chromium carcinogenic via ingestion? A weight-of-evidence review, *J Toxicol Environ Health A*. 65 (2002). <https://doi.org/10.1080/00984100290071018>.
- [68] Y. Deng, M. Wang, T. Tian, S. Lin, P. Xu, L. Zhou, C. Dai, Q. Hao, Y. Wu, Z. Zhai, Y. Zhu, G. Zhuang, Z. Dai, The effect of hexavalent chromium on the incidence and mortality of human cancers: A meta-analysis based on published epidemiological cohort studies, *Front Oncol*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3389/fonc.2019.00024>.
- [69] S. Martin, W. Griswold, Human health effects of heavy metals: Briefs for citizens, *Environ Sci Technol*. 15 (2009).
- [70] B. Pushkar, P. Sevak, S. Parab, N. Nilkanth, Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review, *J Environ Manage*. 287 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112279>.

- [71] S. Prasad, K.K. Yadav, S. Kumar, N. Gupta, M.M.S. Cabral-Pinto, S. Rezanian, N. Radwan, J. Alam, Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches, *J Environ Manage.* 285 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>.
- [72] S. Aslam, A.M. Yousafzai, Chromium toxicity in fish: A review article, ~ 1483 ~ *Journal of Entomology and Zoology Studies.* 5 (2017).
- [73] H. Qian, Z. Sun, L. Sun, Y. Jiang, Y. Wei, J. Xie, Z. Fu, Phosphorus availability changes chromium toxicity in the freshwater alga *Chlorella vulgaris*, *Chemosphere.* 93 (2013) 885–891. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.035>.
- [74] H. Chen, Z. Guo, Y. Zhou, D. Li, L. Mu, P.L. Klerks, Y. Luo, L. Xie, Accumulation, depuration dynamics and effects of dissolved hexavalent chromium in juvenile Japanese medaka (*Oryzias latipes*), *Ecotoxicol Environ Saf.* 148 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.037>.
- [75] X. ying Zheng, D. Lu, M. yang Wang, W. Chen, G. Zhou, Y. Zhang, Effect of chromium (VI) on the multiple nitrogen removal pathways and microbial community of aerobic granular sludge, *Environmental Technology (United Kingdom).* 39 (2018) 1682–1696. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1337230>.
- [76] A. Kungolos, I. Aoyama, Interaction effect, food effect, and bioaccumulation of cadmium and chromium for the system *daphnia magna-chlorella ellipsoidea*, *Environ Toxicol Water Qual.* 8 (1993) 351–369. <https://doi.org/10.1002/tox.2530080402>.
- [77] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal.* 118 (2006) 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>.
- [78] S. Rengaraj, K.H. Yeon, S.H. Moon, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *J Hazard Mater.* 87 (2001) 273–287. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00291-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00291-6).
- [79] R.S. Juang, R.C. Shiau, Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, *J Memb Sci.* 165 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00235-5).

- [80] G.M. Ayoub, L. Semerjian, A. Acra, M. el Fadel, B. Koopman, Heavy Metal Removal by Coagulation with Seawater Liquid Bittern, *Journal of Environmental Engineering*. 127 (2001) 196–207. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2001\)127:3\(196\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2001)127:3(196)).
- [81] Y. Li, X. Zeng, Y. Liu, S. Yan, Z. Hu, Y. Ni, Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, *Sep Purif Technol*. 31 (2003) 91–95. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00162-4).
- [82] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, E. Waśik, The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater, *Desalination*. 121 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00015-6).
- [83] S. Srivastava, I.S. Thakur, Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium (VI), *Curr Microbiol*. 53 (2006) 232–237. <https://doi.org/10.1007/s00284-006-0103-9>.
- [84] M.E. Peralta, R. Nisticò, F. Franzoso, G. Magnacca, L. Fernandez, M.E. Parolo, E.G. León, L. Carlos, Highly efficient removal of heavy metals from waters by magnetic chitosan-based composite, *Adsorption*. 25 (2019) 1337–1347. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00096-4>.
- [85] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ Chem Lett*. 17 (2019) 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [86] G. Qin, M.J. McGuire, N.K. Blute, C. Seidel, L. Fong, Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: A pilot-scale study, *Environ Sci Technol*. 39 (2005) 6321–6327. <https://doi.org/10.1021/es050486p>.
- [87] S.S. Kerur, S. Bandekar, M.S. Hanagadakar, S.S. Nandi, G.M. Ratnamala, P.G. Hegde, Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review, in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2020: pp. 1112–1121. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.492>.
- [88] M.M. Brbooti, B. a Abid, N.M. Al-shuwaiki, Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation, *Engineering and Technology Journal*. 29 (2011).
- [89] C.R. Ramakrishnaiah, B. Prathima, Hexavalent Chromium Removal From Industrial Wastewater By Chemical Precipitation Method, *Int J Eng Res Appl*. 2 (2012) 599–603.

- [90] H. Peng, J. Guo, Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review, *Environ Chem Lett.* 18 (2020) 2055–2068. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01058-x>.
- [91] A. Banno, Y. Yabuki, Simultaneous analysis of seven neonicotinoid pesticides in agricultural products involving solid-phase extraction and surrogate compensation using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J Pestic Sci.* 45 (2020). <https://doi.org/10.1584/JPESTICS.D19-055>.
- [92] P. Ju, H. Guo, J. Bai, Q. Liu, H. Zhang, J. Liu, J. Yu, R. Chen, J. Wang, Construction of gel-like swollen-layer on Polyacrylonitrile Surface and Its Swelling Behavior and Uranium Adsorption Properties, *J Colloid Interface Sci.* 576 (2020) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.080>.
- [93] G. Xiao, Q. Meng, R. Wen, Adsorption of aspirin on the macropore resin with six functional group sites: Multiple functional group sites in macropore resin versus the micropore filling in hypercrosslinked resin, *React Funct Polym.* 151 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104581>.
- [94] K. Mukherjee, R. Saha, A. Ghosh, B. Saha, Chromium removal technologies, *Research on Chemical Intermediates.* 39 (2013) 2267–2286. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0779-3>.
- [95] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *ChemBioEng Reviews.* 4 (2017) 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>.
- [96] N. Srivastava, J. Chattopadhyay, A. Yashi, T. Rathore, Heavy Metals Removal Techniques from Industrial Waste Water, in: *Environmental Science and Engineering*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2022: pp. 87–101. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-83811-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-83811-9_5).
- [97] A. Ali, A. Ahmed, A. Gad, Chemical and microstructural analyses for heavy metals removal from water media by ceramic membrane filtration, *Water Science and Technology.* 75 (2017) 439–450. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.537>.

- [98] M.N. Chollom, K. Pikwa, S. Rathilal, V.L. Pillay, Fouling mitigation on a woven fibre microfiltration membrane for the treatment of raw water, *S Afr J Chem Eng.* 23 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2016.12.003>.
- [99] D.Q. Cao, X. Wang, Q.H. Wang, X.M. Fang, J.Y. Jin, X. di Hao, E. Iritani, N. Katagiri, Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge, *J Memb Sci.* 606 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118103>.
- [100] J. Hoslett, T.M. Massara, S. Malamis, D. Ahmad, I. van den Boogaert, E. Katsou, B. Ahmad, H. Ghazal, S. Simons, L. Wrobel, H. Jouhara, Surface water filtration using granular media and membranes: A review, *Science of the Total Environment.* 639 (2018) 1268–1282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.247>.
- [101] X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Res.* 47 (2013) 3931–3946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>.
- [102] A. Karunakaran, A. Chaturvedi, J. Ali, R. Singh, S. Agarwal, M.C. Garg, Response surface methodology-based modeling and optimization of chromium removal using spiral-wound reverse-osmosis membrane setup, *International Journal of Environmental Science and Technology.* 19 (2022) 5999–6010. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03422-y>.
- [103] I.G. Sandoval-Olvera, P. González-Muñoz, L. Palacio, A. Hernández, M. Ávila-Rodríguez, P. Prádanos, Ultrafiltration membranes modified by PSS deposition and plasma treatment for Cr(VI) removal, *Sep Purif Technol.* 210 (2019) 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.023>.
- [104] S. Stylianou, K. Simeonidis, M. Mitrakas, A. Zouboulis, M. Ernst, I.A. Katsoyiannis, Reductive precipitation and removal of Cr(VI) from groundwaters by pipe flocculation-microfiltration, *Environmental Science and Pollution Research.* 25 (2018) 12256–12262. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9967-4>.
- [105] X.Z. Wei, Z.Q. Gan, Y.J. Shen, Z.L. Qiu, L.F. Fang, B.K. Zhu, Negatively-charged nanofiltration membrane and its hexavalent chromium removal performance, *J Colloid Interface Sci.* 553 (2019) 475–483. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.051>.

- [106] C.S.L. dos Santos, M.H. Miranda Reis, V.L. Cardoso, M.M. de Resende, Electrodialysis for removal of chromium (VI) from effluent: Analysis of concentrated solution saturation, *J Environ Chem Eng.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103380>.
- [107] P.M. Fernández, S.C. Viñarta, A.R. Bernal, E.L. Cruz, L.I.C. Figueroa, Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives, *Chemosphere.* 208 (2018) 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.166>.
- [108] S. Princy, S.S. Sathish, B. Cibichakravarthy, S.R. Prabakaran, Hexavalent chromium reduction by *Morganella morganii* (1Ab1) isolated from tannery effluent contaminated sites of Tamil Nadu, India, *Biocatal Agric Biotechnol.* 23 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101469>.
- [109] D. Shankar, D. Sivakumar, R. Yuvashree, Chromium (VI) removal from tannery industry wastewater using fungi species, *Pollut Res.* 33 (2014) 505–510.
- [110] H. Katircioğlu, B. Aslim, A. Tunçeli, Chromium (VI) biosorption from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Oscillatoria* sp. H1 isolated from freshwater, *ISIJ International.* 52 (2012) 1173–1178. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1173>.
- [111] M. Vidali, Bioremediation. An overview, in: *Pure and Applied Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH, 2001: pp. 1163–1172. <https://doi.org/10.1351/pac200173071163>.
- [112] A.K. Upadhyay, L. Singh, R. Singh, D.P. Singh, G. Saxena, Bioaccumulation and Toxicity of As in the Alga *Chlorococcum* sp.: Prospects for As Bioremediation, *Bull Environ Contam Toxicol.* 108 (2022) 500–506. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02964-0>.
- [113] A. Kulshreshtha, R. Agrawal, M. Barar, S. Saxena, A Review on Bioremediation of Heavy Metals in Contaminated Water, 2014. [www.iosrjournals.org](http://www.iosrjournals.org)
- [114] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Association of Asia Pacific Physical Societies Bulletin.* 17 (2007) 12–29.
- [115] A. Mills, S. le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J Photochem Photobiol A Chem.* 108 (1997) 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).

- [116] Y. Chen, J. Yang, L. Zeng, M. Zhu, Recent progress on the removal of antibiotic pollutants using photocatalytic oxidation process, *Crit Rev Environ Sci Technol.* 52 (2022) 1401–1448. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1859289>.
- [117] Z. Zhao, H. An, J. Lin, M. Feng, V. Murugadoss, T. Ding, H. Liu, Q. Shao, X. Mai, N. Wang, H. Gu, S. Angaiah, Z. Guo, Progress on the Photocatalytic Reduction Removal of Chromium Contamination, *Chemical Record.* 19 (2019) 873–882. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800153>.
- [118] M.I. Litter, Last advances on TiO<sub>2</sub>-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic, *Curr Opin Green Sustain Chem.* 6 (2017) 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.04.002>.
- [119] W.S. Chai, J.Y. Cheun, P.S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed, F. Banat, S.H. Ho, P.L. Show, A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, *J Clean Prod.* 296 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>.
- [120] V. Bobade, N. Eshtiagi, Heavy Metals Removal from Wastewater by Adsorption Process : A Review, *APCCHE 2015 Congress Incorporating Chemeca 2015.* 6 (2015) 312–317.
- [121] R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh, B. Jain, A.B.H. Susan, Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review, *Int J Environ Anal Chem.* 102 (2022) 342–379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>.
- [122] D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer, Design of a novel cellulose-based adsorbent for use in heavy metal recovery from aqueous waste streams, *WIT Transactions on Ecology and the Environment.* 95 (2006) 489–498. <https://doi.org/10.2495/WP060481>.
- [123] N.K. Shamma, Coagulation and Flocculation, in: L.K. Wang, Y.-T. Hung, N.K. Shamma (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, Totowa, NJ, 2005: pp. 103–139. <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:103>.
- [124] C. Zamora-Ledezma, D. Negrete-Bolagay, F. Figueroa, E. Zamora-Ledezma, M. Ni, F. Alexis, V.H. Guerrero, Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods, *Environ Technol Innov.* 22 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>.

- [125] H. Xiang, X. Min, C.-J. Tang, M. Sillanpää, F. Zhao, Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review, *Journal of Water Process Engineering*. 49 (2022) 103023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103023>.
- [126] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ Chem Lett*. 17 (2019) 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [127] H. Esmaeili, R. Foroutan, Investigation into ion exchange and adsorption methods for removing heavy metals from aqueous solutions, *Int J Biol Pharm Allied Sci*. 4 (2015) 626–629.
- [128] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep Purif Technol*. 38 (2004) 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.
- [129] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis, *Chem Soc Rev*. 48 (2019) 463–487. <https://doi.org/10.1039/c8cs00493e>.
- [130] T. Kikuchi, S. Tanaka, Biological removal and recovery of toxic heavy metals in water environment, *Crit Rev Environ Sci Technol*. 42 (2012) 1007–1057. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.651343>.
- [131] J.M. Jacob, C. Karthik, R.G. Saratale, S.S. Kumar, D. Prabakar, K. Kadirvelu, A. Pugazhendhi, Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature, *J Environ Manage*. 217 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.077>.
- [132] E. Robens, Some intriguing items in the history of adsorption, *Stud Surf Sci Catal*. 87 (1994) 109–118. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63070-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63070-0).
- [133] E. Robens, S. Jayaweera, Early history of adsorption measurements, *Adsorption Science and Technology*. 32 (2014) 425–442. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.6.425>.
- [134] A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, *Adv Colloid Interface Sci*. 93 (2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).

- [135] N.K. Soliman, A.F. Moustafa, Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review, *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (2020) 10235–10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>.
- [136] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process, in: 2012: pp. 15–37. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2).
- [137] S.D. Khattri, M.K. Singh, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *J Hazard Mater*. 167 (2009) 1089–1094. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.101>.
- [138] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater, in: *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 2020: pp. 161–222. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [139] L. Liu, X.B. Luo, L. Ding, S.L. Luo, Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water, in: *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Elsevier, 2018: pp. 83–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>.
- [140] S. Iftekhhar, D.L. Ramasamy, V. Srivastava, M.B. Asif, M. Sillanpää, Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review, *Chemosphere*. 204 (2018) 413–430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.053>.
- [141] M.Z.A. Zaimee, M.S. Sarjadi, M.L. Rahman, Heavy metals removal from water by efficient adsorbents, *Water (Switzerland)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/w13192659>.
- [142] J. Aktar, Batch adsorption process in water treatment, in: *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, Elsevier, 2020: pp. 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4>.
- [143] M.A. Tagoon, S.M. Siddeeg, N. Salem Alsaiari, W. Mnif, F. ben Rebah, Effective Heavy Metals Removal from Water Using Nanomaterials: A Review, *Processes*. 8 (2020) 645. <https://doi.org/10.3390/pr8060645>.

- [144] W.J. Luo, Q. Gao, X.L. Wu, C.G. Zhou, Removal of Cationic Dye (Methylene Blue) from Aqueous Solution by Humic Acid-Modified Expanded Perlite: Experiment and Theory, *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. 49 (2014) 2400–2411. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.920395>.
- [145] K.Y. Kumar, H.B. Muralidhara, Y.A. Nayaka, J. Balasubramanyam, H. Hanumanthappa, Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution, *Powder Technol.* 246 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.017>.
- [146] Y.M. Algamal, Removal of chromium (VI) from aqueous solution by natural clay, *Archives of Business Research*. 6 (2018). <https://doi.org/10.14738/abr.68.4843>.
- [147] S. Gokila, T. Gomathi, P.N. Sudha, S. Anil, Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites, *Int J Biol Macromol.* 104 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.117>.
- [148] D. Mohan, K.P. Singh, V.K. Singh, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth, *Ind Eng Chem Res.* 44 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie0400898>.
- [149] M. Abbas, R. Nadeem, M.N. Zafar, M. Arshad, Biosorption of chromium (III) and chromium (VI) by untreated and pretreated *Cassia fistula* biomass from aqueous solutions, *Water Air Soil Pollut.* 191 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9613-8>.
- [150] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *J Hazard Mater.* 97 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
- [151] S. Wadhawan, A. Jain, J. Nayyar, S.K. Mehta, Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review, *Journal of Water Process Engineering.* 33 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>.
- [152] V.E. Pakade, N.T. Tavengwa, L.M. Madikizela, Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods, *RSC Adv.* 9 (2019) 26142–26164. <https://doi.org/10.1039/c9ra05188k>.

- [153] G.K. Sarma, S. sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review, *Environmental Science and Pollution Research*. 26 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>.
- [154] C. Duan, T. Ma, J. Wang, Y. Zhou, Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review, *Journal of Water Process Engineering*. 37 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>.
- [155] L.Y. Ng, A.W. Mohammad, C.P. Leo, N. Hilal, Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, *Desalination*. 308 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.033>.
- [156] R. Zhao, X. Li, Y. Li, Y. Li, B. Sun, N. Zhang, S. Chao, C. Wang, Functionalized magnetic iron oxide/polyacrylonitrile composite electrospun fibers as effective chromium (VI) adsorbents for water purification, *J Colloid Interface Sci*. 505 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.094>.
- [157] Y. Cantu, A. Remes, A. Reyna, D. Martinez, J. Villarreal, H. Ramos, S. Trevino, C. Tamez, A. Martinez, T. Eubanks, J.G. Parsons, Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium(III) and chromium(VI) to a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial, *Chemical Engineering Journal*. 254 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.110>.
- [158] S. Zhang, Q. Shi, G. Korfiatis, C. Christodoulatos, H. Wang, X. Meng, Chromate removal by electrospun PVA/PEI nanofibers: Adsorption, reduction, and effects of co-existing ions, *Chemical Engineering Journal*. 387 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124179>.
- [159] A. Hsini, A. Essecri, N. Aarab, M. Laabd, A. Ait Addi, R. Lakhmiri, A. Albourine, Elaboration of novel polyaniline@Almond shell biocomposite for effective removal of hexavalent chromium ions and Orange G dye from aqueous solutions, *Environmental Science and Pollution Research*. 27 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08039-1>.
- [160] A. Ahmadpour, N. Eftekhari, A. Ayati, Performance of MWCNTs and a low-cost adsorbent for Chromium(VI) ion removal, *J Nanostructure Chem*. 4 (2014). <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0119-9>.

- [161] K. Zhang, H. Li, X. Xu, H. Yu, Synthesis of reduced graphene oxide/NiO nanocomposites for the removal of Cr(VI) from aqueous water by adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*. 255 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.037>.
- [162] C. Charcosset, Classical and Recent Applications of Membrane Processes in the Food Industry, *Food Engineering Reviews*. 13 (2021) 322–343. <https://doi.org/10.1007/s12393-020-09262-9>.
- [163] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degève, B. van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: Experiments and simulation, *Green Chemistry*. 13 (2011) 3476–3483. <https://doi.org/10.1039/c1gc15462a>.
- [164] G. Zakrzewska-Trznadel, Membrane processes for environmental protection: Applications in nuclear technology, in: *Nukleonika*, 2006.
- [165] H.T. Madsen, Membrane Filtration in Water Treatment - Removal of Micropollutants, in: *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*, Elsevier Inc., 2014: pp. 199–248. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53178-0.00006-7>.
- [166] A.L. Lim, R. Bai, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *J Memb Sci*. 216 (2003) 279–290. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00083-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00083-8).
- [167] T. Ahmad, C. Guria, A. Mandal, A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance, *Journal of Water Process Engineering*. 36 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101289>.
- [168] M.A. Abdel-Fatah, Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article, *Ain Shams Engineering Journal*. 9 (2018) 3077–3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>.
- [169] S. Jafarinejad, Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: Recent advances, proposed designs, and future directions, *Chemosphere*. 263 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128116>.

- [170] Q. Li, Z. Xu, I. Pinnau, Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux, *J Memb Sci.* 290 (2007) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.027>.
- [171] S. Al-Asheh, M. Bagheri, A. Aidan, Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 4 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100109>.
- [172] T. Peters, Membrane technology for water treatment, *Chem Eng Technol.* 33 (2010) 1233–1240. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000139>.
- [173] R. Suntornnond, J. An, W.Y. Yeong, C.K. Chua, Biodegradable Polymeric Films and Membranes Processing and Forming for Tissue Engineering, *Macromol Mater Eng.* 300 (2015) 858–877. <https://doi.org/10.1002/mame.201500028>.
- [174] A.C.K. Bierhalz, M.A. da Silva, T.G. Kieckbusch, Fundamentals of two-dimensional films and membranes, in: *Biopolymer Membranes and Films*, Elsevier, 2020: pp. 35–66. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818134-8.00002-x>.
- [175] I. Kong, K.Y. Tshai, M.E. Hoque, Manufacturing of Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites by Solvent Casting Method, in: *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*, Springer International Publishing, 2015: pp. 331–349. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-07944-8\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-07944-8_16).
- [176] C. Buchanan, L. Gardner, Metal 3D printing in construction: A review of methods, research, applications, opportunities and challenges, *Eng Struct.* 180 (2019) 332–348. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2018.11.045>.
- [177] Z.X. Low, Y.T. Chua, B.M. Ray, D. Mattia, I.S. Metcalfe, D.A. Patterson, Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques, *J Memb Sci.* 523 (2017) 596–613. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.006>.
- [178] J. Li, J. Li, H. Rong, Y. Chen, H. Zhang, T.X. Liu, Y. Yuan, X. Zou, G. Zhu, Screen printing directed synthesis of covalent organic framework membranes with water sieving property, *Chemical Communications.* 56 (2020) 6519–6522. <https://doi.org/10.1039/d0cc02907f>.

- [179] S. Mansoori, R. Davarnejad, T. Matsuura, A.F. Ismail, Membranes based on non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment, *Polym Test.* 84 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106381>.
- [180] T. Siddique, N.K. Dutta, N.R. Choudhury, Mixed-matrix membrane fabrication for water treatment, *Membranes* (Basel). 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/membranes11080557>.
- [181] M. Zahid, A. Rashid, S. Akram, Z.A. Rehan, W. Razzaq, A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment, *J Membr Sci Technol.* 08 (2018). <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000179>.
- [182] A.B. Balaji, H. Pakalapati, M. Khalid, R. Walvekar, H. Siddiqui, Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers, in: *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications*, Elsevier, 2017: pp. 3–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00001-8>.
- [183] S. Bhatia, Natural Polymers vs Synthetic Polymer, in: *Natural Polymer Drug Delivery Systems*, Springer International Publishing, 2016: pp. 95–118. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-41129-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41129-3_3).
- [184] A.C.Q. Silva, A.J.D. Silvestre, C. Vilela, C.S.R. Freire, Natural polymers-based materials: A contribution to a greener future, *Molecules.* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27010094>.
- [185] P. Udaybhaskar, L. Iyengar, A.V.S.P. Rao, Hexavalent chromium interaction with chitosan, *J Appl Polym Sci.* 39 (1990) 739–747. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390322>.
- [186] L. Li, Y. Li, L. Cao, C. Yang, Enhanced chromium (VI) adsorption using nanosized chitosan fibers tailored by electrospinning, *Carbohydr Polym.* 125 (2015) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.037>.
- [187] K.A. Gebru, C. Das, Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions using amine-impregnated TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified cellulose acetate membranes, *Chemosphere.* 191 (2018) 673–684. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.107>.
- [188] K.V.G. Ravikumar, D. Kumar, G. Kumar, P. Mrudula, C. Natarajan, A. Mukherjee, Enhanced Cr(VI) Removal by Nanozerovalent Iron-Immobilized Alginate Beads in the Presence of a

- Biofilm in a Continuous-Flow Reactor, *Ind Eng Chem Res.* 55 (2016) 5973–5982. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01006>.
- [189] Y. Wu, S. Zhang, X. Guo, H. Huang, Adsorption of chromium(III) on lignin, *Bioresour Technol.* 99 (2008) 7709–7715. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.069>.
- [190] X. Liang, X. Fan, R. Li, S. Li, S. Shen, D. Hu, Efficient removal of Cr(VI) from water by quaternized chitin/branched polyethylenimine biosorbent with hierarchical pore structure, *Bioresour Technol.* 250 (2018) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.071>.
- [191] J.S. Marciano, R.R. Ferreira, A.G. de Souza, R.F.S. Barbosa, A.J. de Moura Junior, D.S. Rosa, Biodegradable gelatin composite hydrogels filled with cellulose for chromium (VI) adsorption from contaminated water, *Int J Biol Macromol.* 181 (2021) 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.117>.
- [192] J. Wang, C. Chen, Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresour Technol.* 160 (2014) 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
- [193] P. Pal, A. Pal, K. Nakashima, B.K. Yadav, Applications of chitosan in environmental remediation: A review, *Chemosphere.* 266 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934>.
- [194] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science (Oxford).* 33 (2008) 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- [195] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review, *Sep Purif Technol.* 38 (2004) 43–74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>.
- [196] S.K. Yong, N.S. Bolan, E. Lombi, W. Skinner, E. Guibal, Sulfur-containing chitin and chitosan derivatives as trace metal adsorbents: A review, *Crit Rev Environ Sci Technol.* 43 (2013) 1741–1794. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.671734>.

- [197] A. Leudjo Taka, M.J. Klink, X. Yangkou Mbianda, E.B. Naidoo, Chitosan nanocomposites for water treatment by fixed-bed continuous flow column adsorption: A review, *Carbohydr Polym.* 255 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117398>.
- [198] S.H. Rimu, M.M. Rahman, Insight of chitosan-based nanocomposite for removal of hexavalent chromium from wastewater- a review, *Int J Environ Anal Chem.* (2020). <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1817426>.
- [199] J. Lizardi-Mendoza, W.M. Argüelles Monal, F.M. Goycoolea Valencia, Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan, in: *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*, Elsevier Inc., 2016: pp. 3–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802735-6.00001-X>.
- [200] A. Alzagameem, S.E. Klein, M. Bergs, X.T. Do, I. Korte, S. Dohlen, C. Hüwe, J. Kreyenschmidt, B. Kamm, M. Larkins, M. Schulze, Antimicrobial activity of lignin and lignin-derived cellulose and chitosan composites against selected pathogenic and spoilage microorganisms, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11040670>.
- [201] L.N. Nthunya, M.L. Masheane, S.P. Malinga, E.N. Nxumalo, S.D. Mhlanga, Environmentally benign chitosan-based nanofibres for potential use in water treatment, *Cogent Chem.* 3 (2017) 1357865. <https://doi.org/10.1080/23312009.2017.1357865>.
- [202] M. Rinaudo, M. Milas, P. le Dung, Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion, *Int J Biol Macromol.* 15 (1993) 281–285. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(93\)90027-J](https://doi.org/10.1016/0141-8130(93)90027-J).
- [203] H. Homayoni, S.A.H. Ravandi, M. Valizadeh, Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization, *Carbohydr Polym.* 77 (2009) 656–661. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.008>.
- [204] T. Sannan, K. Kurita, Y. Iwakura, Studies on chitin, 2\*. Effect of deacetylation on solubility, *Die Makromolekulare Chemie.* 177 (1976) 3589–3600. <https://doi.org/10.1002/macp.1976.021771210>.
- [205] S. Kaur, G.S. Dhillon, The versatile biopolymer chitosan: Potential sources, evaluation of extraction methods and applications, *Crit Rev Microbiol.* 40 (2014) 155–175. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2013.770385>.

- [206] M.N. Islam, M.N. Khan, A.K. Mallik, M.M. Rahman, Preparation of bio-inspired trimethoxysilyl group terminated poly(1-vinylimidazole)-modified-chitosan composite for adsorption of chromium (VI) ions, *J Hazard Mater.* 379 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120792>.
- [207] C.A.\* Oyrton A.C. Monteiro Jr., Instituto, Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *Int J Biol Macromol.* 6 (2010) 521–532.
- [208] L. Li, L. Fan, M. Sun, H. Qiu, X. Li, H. Duan, C. Luo, Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan, *Colloids Surf B Biointerfaces.* 107 (2013) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.074>.
- [209] I.O. Saheed, W. da Oh, F.B.M. Suah, Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review, *J Hazard Mater.* 408 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889>.
- [210] P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. da Silva, M.M. Beppu, Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes, *J Hazard Mater.* 152 (2008) 1155–1163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.099>.
- [211] E. Salehi, P. Daraei, A. Arabi Shamsabadi, A review on chitosan-based adsorptive membranes, *Carbohydr Polym.* 152 (2016) 419–432. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.033>.
- [212] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer (Guildf).* 49 (2008) 3187–3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>.
- [213] S. Anandhavelu, S. Thambidurai, Preparation of an ecofriendly chitosan-ZnO composite for chromium complex dye adsorption, *Coloration Technology.* 129 (2013) 187–192. <https://doi.org/10.1111/cote.12016>.
- [214] M.S. Samuel, J. Bhattacharya, S. Raj, N. Santhanam, H. Singh, N.D. Pradeep Singh, Efficient removal of Chromium(VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite, *Int J Biol Macromol.* 121 (2019) 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.170>.
- [215] H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers-batch and column studies,

- Chemical Engineering Journal. 284 (2016) 557–564.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.158>.
- [216] B. Ma, A. Qin, X. Li, X. Zhao, C. He, Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes, *Int J Biol Macromol.* 64 (2014) 341–346.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.015>.
- [217] M. Pishnamazi, S. Koushkbaghi, S.S. Hosseini, M. Darabi, A. Yousefi, M. Irani, Metal organic framework nanoparticles loaded- PVDF/chitosan nanofibrous ultrafiltration membranes for the removal of BSA protein and Cr(VI) ions, *J Mol Liq.* 317 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113934>.
- [218] S. Koushkbaghi, A. Zakialamdari, M. Pishnamazi, H.F. Ramandi, M. Aliabadi, M. Irani, Aminated-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles filled chitosan/PVA/PES dual layers nanofibrous membrane for the removal of Cr(VI) and Pb(II) ions from aqueous solutions in adsorption and membrane processes, *Chemical Engineering Journal.* 337 (2018) 169–182.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.075>.
- [219] R. Goswami, A. Mishra, N. Bhatt, A. Mishra, P. Naithani, Potential of chitosan/nanocellulose based composite membrane for the removal of heavy metal (chromium ion), in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2021: pp. 10954–10959.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.036>.
- [220] V. Nair, A. Panigrahy, R. Vinu, Development of novel chitosan-lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater, *Chemical Engineering Journal.* 254 (2014) 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.045>.
- [221] M.E. González-López, C.M. Laureano-Anzaldo, A.A. Pérez-Fonseca, M. Arellano, J.R. Robledo-Ortíz, Chemically Modified Polysaccharides for Hexavalent Chromium Adsorption, *Separation and Purification Reviews.* 50 (2021) 333–362.  
<https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1783311>.
- [222] S.B. Lalvani, A. Hübner, T.S. Wiltowski, Chromium adsorption by lignin, *Energy Sources.* 22 (2000) 45–56. <https://doi.org/10.1080/00908310050014207>.
- [223] A. Naseer, A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq, S. Khuram, N.S. Shah, Lignin and lignin based materials for the removal of heavy metals from waste

- water - An overview, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*. 233 (2019) 315–345.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1209>.
- [224] M.R. Ridho, E.A. Agustiany, M. Rahmi Dn, E.W. Madyaratri, M. Ghozali, W.K. Restu, F. Falah, M.A. Rahandi Lubis, F.A. Syamani, Y. Nurhamiyah, S. Hidayati, A. Sohail, P. Karungamy, D.S. Nawawi, A.H. Iswanto, N. Othman, N.A. Mohamad Aini, M.H. Hussin, K. Sahakaro, N. Hayeemasae, M.Q. Ali, W. Fatriasari, Lignin as Green Filler in Polymer Composites: Development Methods, Characteristics, and Potential Applications, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2022 (2022).  
<https://doi.org/10.1155/2022/1363481>.
- [225] S. Maitz, W. Schlemmer, M.A. Hobisch, J. Hobisch, M. Kienberger, Preparation and Characterization of a Water-Soluble Kraft Lignin, *Adv Sustain Syst*. 4 (2020).  
<https://doi.org/10.1002/adsu.202000052>.
- [226] H. Chung, N.R. Washburn, Chemistry of lignin-based materials, *Green Mater*. 1 (2013) 137–160. <https://doi.org/10.1680/gmat.12.00009>.
- [227] S.B. Lalvani, A. Hübner, T.S. Wiltowski, Chromium adsorption by lignin, *Energy Sources*. 22 (2000) 45–56. <https://doi.org/10.1080/00908310050014207>.
- [228] S. Rai, P.K. Dutta, G.K. Mehrotra, Lignin incorporated antimicrobial chitosan film for food packaging application, *Journal of Polymer Materials*. 34 (2017) 171–183.
- [229] N. Volkova, V. Ibrahim, R. Hatti-Kaul, L. Wadsö, Water sorption isotherms of Kraft lignin and its composites, *Carbohydr Polym*. 87 (2012) 1817–1821.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.001>.
- [230] A.B. Albadarin, M.N. Collins, M. Naushad, S. Shirazian, G. Walker, C. Mangwandi, Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*. 307 (2017) 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.089>.
- [231] P. Jitareerat, S. Paumchai, S. Kanlayanarat, S. Sangchote, Effect of chitosan on ripening, enzymatic activity, and disease development in mango (*Mangifera indica*) fruit, *N Z J Crop Hortic Sci*. 35 (2007) 211–218. <https://doi.org/10.1080/01140670709510187>.
- [232] S. Win, K.T. Yee, S. Tun, K.M. Naing, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE CHITOSAN FILM FOR PACKAGING MATERIAL, 2018.

- [233] L. Chen, C.Y. Tang, N.Y. Ning, C.Y. Wang, Q. Fu, Q. Zhang, Preparation and properties of chitosan/lignin composite films, *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*. 27 (2009). <https://doi.org/10.1142/S0256767909004448>.
- [234] W. Song, J. Xu, L. Gao, Q. Zhang, J. Tong, L. Ren, Preparation of freeze-dried porous chitosan microspheres for the removal of hexavalent chromium, *Applied Sciences (Switzerland)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11094217>.
- [235] J. Jin, M. Song, D.J. Hourston, Novel chitosan-based films cross-linked by genipin with improved physical properties, *Biomacromolecules*. 5 (2004) 162–168. <https://doi.org/10.1021/bm034286m>.
- [236] W.F. Smith, *Principles of materials science and engineering*, McGraw Hill Book Co., New York, NY, United States, 1986. <https://www.osti.gov/biblio/5104722>.
- [237] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Springer New York, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [238] ObservatoryNANO, Briefing PHOTOCATALYSIS FOR WATER TREATMENT BRIEFING No.2, 2010. [www.rcsi.ie/sodis/](http://www.rcsi.ie/sodis/).
- [239] B.J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*, in: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016: pp. 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [240] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*, in: *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing, 2018: pp. 113–145. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4).
- [241] A. Ricci, K.J. Olejar, G.P. Parpinello, P.A. Kilmartin, A. Versari, Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins, *Appl Spectrosc Rev.* 50 (2015) 407–442. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461>.

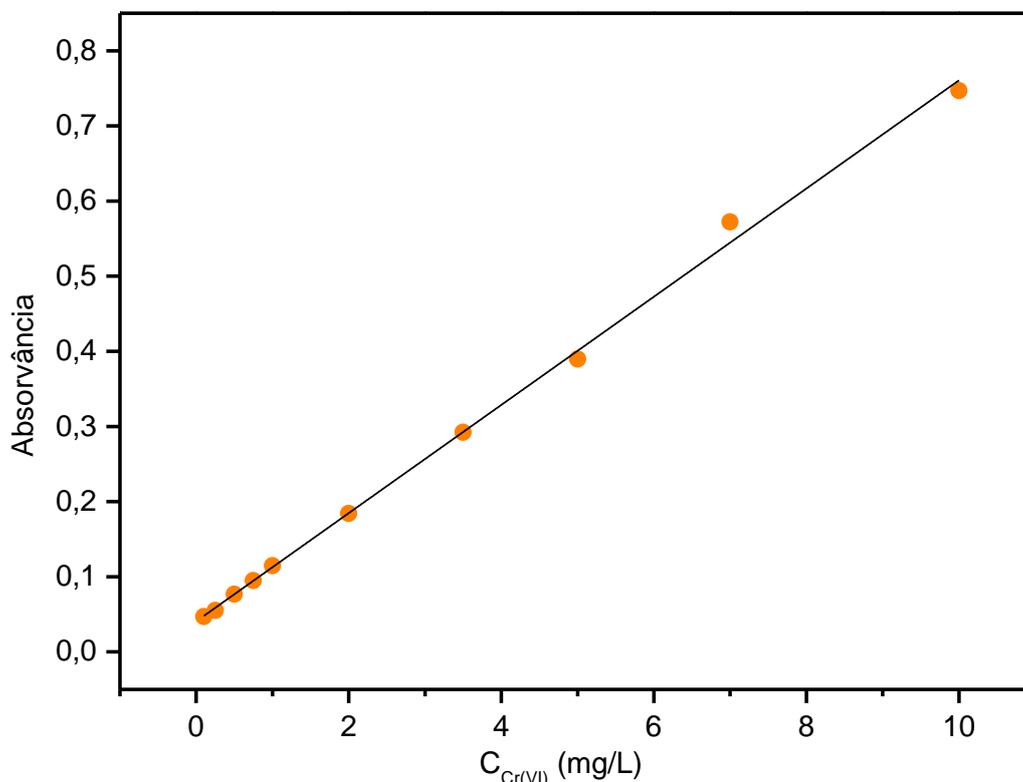
- [242] A. Ricci, K.J. Olejar, G.P. Parpinello, P.A. Kilmartin, A. Versari, Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins, *Appl Spectrosc Rev.* 50 (2015) 407–442. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461>.
- [243] G. Dhoot, R. Auras, M. Rubino, K. Dolan, H. Soto-Valdez, Determination of eugenol diffusion through LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques, *Polymer (Guildf).* 50 (2009) 1470–1482. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.026>.
- [244] A. Ausili, M. Sánchez, J.C. Gómez-Fernández, Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins, *Biomed Spectrosc Imaging.* 4 (2015) 159–170. <https://doi.org/10.3233/bsi-150104>.
- [245] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth Res.* 101 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.
- [246] A. Salimi, A.A. Yousefi, FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films, *Polym Test.* 22 (2003) 699–704. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00003-5).
- [247] J. Epp, X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization, in: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016: pp. 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [248] S. Nasir, M. Zobir, Z. Zaniyal, N. Azah, S. Afif, I. Mustapha, Potential valorization of by-product materials from Oil palm: A review of alternative and sustainable carbon sources for carbon-based nanomaterials synthesis, *Bioresources.* 14 (2020) 2352–2388.
- [249] L.D. Whittig, W.R. Allardice, *2 X-Ray Diffraction Techniques*, 1986.
- [250] H. Higinio, B. Machado, M. Salazar, Desenvolvimento e caracterização de membranas de remoção de compostos de arsénio em água, Master Thesis, Universidade do Minho, 2015.
- [251] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>.
- [252] P. Zhou, T.P. Labuza, Analytical Methods: Differential Scanning Calorimetry, in: *Encyclopedia of Dairy Sciences: Second Edition*, Elsevier Inc., 2011: pp. 256–263. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374407-4.00026-1>.

- [253] M.L. di Lorenzo, R. Androsch, A.M. Rhoades, M.C. Righetti, Analysis of Polymer Crystallization by Calorimetry, in: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier B.V., 2018: pp. 253–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00007-3>.
- [254] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact angle and wetting properties, Springer Series in Surface Sciences. 51 (2013) 3–34. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1).
- [255] P. Kurup, C. Sullivan, R. Hannagan, S. Yu, H. Azimi, S. Robertson, D. Ryan, R. Nagarajan, T. Ponrathnam, G. Howe, A Review of Technologies for Characterization of Heavy Metal Contaminants, Indian Geotechnical Journal. 47 (2017) 421–436. <https://doi.org/10.1007/s40098-016-0214-6>.
- [256] P.A.V. Pires, Implementação e validação da determinação de níquel em alimentos por absorção atômica de chama, Master thesis, Universidade Nova de Lisboa , 2017.
- [257] W. Mäntele, E. Deniz, UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 173 (2017) 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>.
- [258] M.K. Moftakhar, M.R. Yafian, M. Ghorbanloo, Adsorption efficiency, thermodynamics and kinetics of Schiff base-modified nanoparticles for removal of heavy metals, International Journal of Environmental Science and Technology. 13 (2016) 1707–1722. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0969-4>.
- [259] A.H. Chen, S.C. Liu, C.Y. Chen, C.Y. Chen, Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin, J Hazard Mater. 154 (2008) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.009>.
- [260] K. Crouvisier-Urien, P.R. Bodart, P. Winckler, J. Raya, R.D. Gougeon, P. Cayot, S. Domenek, F. Debeaufort, T. Karbowski, Biobased Composite Films from Chitosan and Lignin: Antioxidant Activity Related to Structure and Moisture, ACS Sustain Chem Eng. 4 (2016) 6371–6381. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00956>.
- [261] S. Rai, P.K. Dutta, G.K. Mehrotra, Lignin incorporated antimicrobial chitosan film for food packaging application, Journal of Polymer Materials. 34 (2017) 171–183.

- [262] Q. Yuan, J. Shah, S. Hein, R.D.K. Misra, Controlled and extended drug release behavior of chitosan-based nanoparticle carrier, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1140–1148. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.08.027>.
- [263] M. Huo, Y. Zhang, J. Zhou, A. Zou, D. Yu, Y. Wu, J. Li, H. Li, Synthesis and characterization of low-toxic amphiphilic chitosan derivatives and their application as micelle carrier for antitumor drug, *Int J Pharm.* 394 (2010) 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.05.001>.
- [264] G. Lawrie, I. Keen, B. Drew, A. Chandler-Temple, L. Rintoul, P. Fredericks, L. Grøndahl, Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS, *Biomacromolecules.* 8 (2007) 2533–2541. <https://doi.org/10.1021/bm070014y>.
- [265] L. Balau, G. Lisa, M.I. Popa, V. Tura, V. Melnig, Physico-chemical properties of Chitosan films, *Central European Journal of Chemistry.* 2 (2004) 638–647. <https://doi.org/10.2478/BF02482727>.
- [266] L. Sun, Y. Du, L. Fan, X. Chen, J. Yang, Preparation, characterization and antimicrobial activity of quaternized carboxymethyl chitosan and application as pulp-cap, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 1796–1804. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.073>.
- [267] S. Kumari, S.H. Kumar Annamareddy, S. Abanti, P. Kumar Rath, Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells, *Int J Biol Macromol.* 104 (2017) 1697–1705. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.119>.
- [268] K. Ravishankar, M. Venkatesan, R.P. Desingh, A. Mahalingam, B. Sadhasivam, R. Subramaniam, R. Dhamodharan, Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications, *Materials Science and Engineering C.* 102 (2019) 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.038>.
- [269] N.M. Julkapli, Z. Ahmad, H.M. Akil, X-ray diffraction studies of cross linked chitosan with different cross linking agents for waste water treatment application, in: *AIP Conf Proc*, 2009: pp. 106–111. <https://doi.org/10.1063/1.3295578>.

- [270] Y. Dong, Y. Ruan, H. Wang, Y. Zhao, D. Bi, Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques, *J Appl Polym Sci.* 93 (2004) 1553–1558. <https://doi.org/10.1002/app.20630>.
- [271] P. Guerrero, A. Muxika, I. Zarandona, K. de la Caba, Crosslinking of chitosan films processed by compression molding, *Carbohydr Polym.* 206 (2019) 820–826. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.064>.
- [272] S. Saber-Samandari, O. Yilmaz, E. Yilmaz, Photoinduced Graft Copolymerization onto Chitosan Under Heterogeneous Conditions, *Journal of Macromolecular Science, Part A.* 49 (2012) 591–598. <https://doi.org/10.1080/10601325.2012.687970>.
- [273] I. Leceta, P. Guerrero, K. de La Caba, Functional properties of chitosan-based films, in: *Carbohydr Polym*, 2013: pp. 339–346. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.031>.
- [274] H.S. Tsai, Y.Z. Wang, Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents, *Polymer Bulletin.* 60 (2008) 103–113. <https://doi.org/10.1007/s00289-007-0846-x>.
- [275] S.P. Mishra, Adsorption-desorption of heavy metal ions, *Curr Sci.* 107 (2014) 601–612.

## 10. ANEXO I – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO COLORIMÉTRICO E DADOS RELATIVOS



**Figura 10.1.** Curva de calibração traçada para a faixa de concentração de Cr(VI) entre 0,1 e 10 mg/L.

A partir da reta, figura 10.1, obtida é possível concluir que existe uma linearidade em toda a gama de trabalho, o que nos permite determinar e quantificar com precisão e exatidão as concentrações de Cr(VI) obtidas nos ensaios posteriores. Os dados relativos à curva de calibração estão apresentados na tabela 10.1.

**Tabela 10.1.** Dados relativos à curva de calibração.

Equação da reta	$y = 0,072x + 0,041$
$R^2$	0,998

O coeficiente de correlação próximo de 1 (0,998) obtido para a curva de calibração permite concluir que a correlação entre estas duas variáveis estudadas é muito boa e, assim pode ser utilizado para a determinação de Cr(VI).