

Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Química

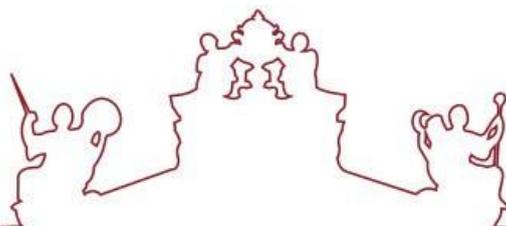
Dissertação

**Seleção e aplicação de diferentes tipos de biomassa no
tratamento de águas**

Pedro Francisco Geraldo

Orientador(es) / Isabel Pestana da Paixão Cansado

Évora 2023



Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Química

Dissertação

**Seleção e aplicação de diferentes tipos de biomassa no
tratamento de águas**

Pedro Francisco Geraldo

Orientador(es) / Isabel Pestana da Paixão Cansado

Évora 2023

A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

- Presidente / Luís Filipe Guerreiro Martins
- Vogal / Paulo Alexandre Mira Mourão
- Vogal-orientador / Isabel Pestana Paixão Cansado

"A maior desgraça de uma nação pobre é que em vez de produzir riqueza, produz ricos."

(Mia Couto)

Agradecimentos

Para concretizar o presente trabalho não teria sido possível sem contributo de diversas pessoas a quem estou profundamente agradecido.

Aos meus pais, Francisco (*in memoriam*) e Teresa, sempre me deram confiança e amor incondicional.

Quero, também expressar os meus humildes agradecimentos a minha esposa Lucrença e aos meus filhos, Ilcer e Allana, me apoiaram em todos momentos bons e menos bons, vos amo.

À Professora Doutora Isabel Pestana da Paixão Cansado, minha orientadora, pela paciência que teve, pelos ensinamentos e excelente conhecimento científico que difundiu e pelo seu apoio, incentivo e disponibilidade que sempre mostrou.

Desejo agradecer ao Professor Doutor Paulo J. Mendes, na qualidade de Diretor do mestrado em Química, da Universidade de Évora, pelos seus ensinamentos e paciência ao longo da minha formação.

Quero, também expressar os meus humildes agradecimentos aos professores Paulo Mira Mourão e José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro, pelo apoio, incentivo e disponibilidade que sempre mostraram.

Aos Professores do Departamento de Química, da Escola de Ciência e Tecnologia da Universidade de Évora, pela paciência e ensinamentos que deram durante a lecionação das diversas disciplinas, o meu muito obrigado.

Desejo agradecer ao meu amigo Daruez Afonso.

Desejo também agradecer aos meus colegas do curso de mestrado em Química, na Universidade de Évora, em especial ao Igor Janir Correia Almeida e Edmilson Augusto Morato.

Quero, expressar os meus humildes agradecimentos a direção máxima e toda equipa de trabalho da Universidade Licungo, pelo apoio financeiro, demonstraram preocupação e vontade em estimular a investigação na Universidade.

Por último, quero, também expressar os meus humildes agradecimentos aos meus colegas da secção do IM e do HF, na empresa TE connetivity, Évora, em especial aos colegas Eduardo Cecília e o Joaquim Canhão, pela paciência, ensinamento e experiência transmitida no fabrico dos relé, vocês são especiais.

Índice Geral

Agradecimentos	i
Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	ix
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	2
1.2 Tratamento de água para consumo	8
1.2.1 Coagulação / Floculação	8
1.2.2 Filtração	9
1.2.3 Adsorção	10
1.2.4 Desinfecção	12
1.3 Tratamento de águas residuais	12
1.4 Adsorventes Naturais	15
1.4.1 Bambu	15
1.4.2 Imbondeiro	15
1.4.3 Teca	16
1.4.4 Restolho e a flor de Maia	16
1.5 Carvão Ativado	16
1.5.1 Preparação do Carvão Ativado	18
1.5.2 Porosidade do carvão ativado	18
1.5.3 Aplicação dos carvões ativados	19
1.6 Uso de corantes na indústria têxtil	20
1.6.1 Azul de metileno	21
1.6.2 Alaranjado de metilo	21
1.7 Uso de pesticida e respetiva presença na água para consumo humano	22
1.7.1 MCPA	22
1.8 Caracterização dos adsorventes	23
1.8.1 Espectroscopia FTIR	23
1.8.2 Análise Elementar	24
1.8.3 Ponto de carga zero (pH _{pcz})	24
1.8.4 Microscopia eletrónica de varrimento e EDX	24
1.9 Isotérmicas de adsorção	24
1.9.1 Modelo da isotérmica de Langmuir	25
1.9.2 Modelo de isotérmica de Freundlich	26

2.0 Estudos cinéticos de Adsorção	27
2 PARTE EXPERIMENTAL	29
2.1 Equipamentos e Materiais	30
2.1.1 Produção de carvões ativados	30
2.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	30
2.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento	30
2.1.4 Determinação do ponto de carga zero	30
2.1.5 Análise elementar	30
2.1.6 Quantificação de corantes e pesticidas	31
2.1.7 Equipamentos de uso comum	31
2.1.8 Adsorventes e precursores	31
2.1.9 Gases e reagentes	31
2.2 Procedimento Experimental	32
2.2.1 Pre-tratamento dos adsorventes originais	32
2.2.2 Produção de carvões ativados por ativação química	34
2.3 Caracterização dos adsorventes	35
2.3.1 Determinação do pH no ponto de carga zero	35
2.3.2 Análise elementar	36
2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	37
2.3.4 Microscopia eletrónica de varrimento e EDX	38
2.3.5 Remoção do azul de metileno, alaranjado de metilo e ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético da fase aquosa	39
2.3.6 Definição das retas de calibração	40
2.3.6.1 Retas de calibração do azul de metileno	40
2.3.6.2 Retas de calibração do alaranjado de metilo	40
2.3.6.3 Reta de calibração do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético	41
2.3.7 Estudo cinético de adsorção do MB	41
2.3.8 Influência da temperatura na adsorção do MB	42
2.3.9 Influência de pH no estudo de adsorção do MB	42
2.3.10 Isotérmicas de adsorção do MB	42
2.3.11 Estudos de regeneração dos adsorventes	43
2.3.12 Estudo cinético da adsorção do MO	44
2.3.13 Influência da temperatura na adsorção do MO	45
2.3.14 Influência de pH no estudo de adsorção do MO	45
2.3.15 Isotérmicas de adsorção do MO	46
2.3.16 Estudo cinético da adsorção do MCPA	46
2.3.17 Influência da temperatura na adsorção do MCPA	46
2.3.18 Influência de pH no estudo de adsorção do MCPA	47

2.3.19 Isotérmicas de adsorção do MCPA	47
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1 Análise elementar e determinação do pH no ponto de carga zero	50
3.2 Caracterização dos adsorventes por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	51
3.3 Caracterização dos adsorventes por SEM e por EDX	55
3.4 Remoção do MB, MO e MCPA da fase líquida	58
3.4.1 Estudo cinético do MB	62
3.4.2 Influência de temperatura na adsorção do MB	65
3.4.3 Influência de pH na adsorção do MB	68
3.4.4 Isotérmicas de adsorção do MB	69
3.4.5 Remoção do MB nos filtros de areia lenta contendo os adsorventes	74
3.4.6 Regeneração dos adsorventes saturados com MB	76
3.4.7 Estudo cinético do MO	77
3.4.8 Influência da temperatura na remoção de MO	79
3.4.9 Influência de pH do meio na adsorção do MO	79
3.4.10 Isotérmicas de adsorção do MO	80
3.4.11 Remoção do MO nos filtros de areia lenta contendo os adsorventes	83
3.4.12 Adsorção do MCPA	84
3.4.13 Estudo cinético do MCPA	84
3.4.14 Influência de temperatura na remoção de MCPA	85
3.4.15 Influência de pH no estudo de adsorção do MCPA	86
3.4.16 Isotérmicas de adsorção do MCPA	87
4 CONCLUSÃO	91
5 TRABALHO FUTURO	95
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Mapa de Moçambique assinalando os locais onde a empresa FIPAG faz a cobertura do abastecimento de água potável	3
Figura 1.2 – Fotos de poços e do rio que dá serventia de água para consumo às populações rurais.....	4
Figura 1.3 Esquema de funcionamento de uma ETA, com indicação da sequência de algumas operações unitárias.....	8
Figura 1.4 - Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos encontrados na superfície dos carvões ativados.....	17
Figura 1.5 - Representação típica dos diferentes poros presentes nos ACs.....	19
Figura 1.6 - Fórmula estrutural do azul de metileno.....	21
Figura 1.7 - Fórmula estrutural do alaranjado de metilo.....	22
Figura 1.8 - Fórmula estrutural do MCPA.....	23
Figura 1.9 – Representação de diferentes tipos de isotérmicas.....	25
Figura 2.1 – Amostras dos adsorventes naturais: a) Teca, b) Imbondeiro, c) Restolho, d) Flor de Bambu, e) Flor de Maia.....	33
Figura 2.2 – Forno tubular horizontal da Thermolab. Equipamento usado para a produção de carvões ativados.....	34
Figura 2.3 – a) Banho termostalizado, b) Potenciómetro de marca Nach.....	35
Figura 2.4 - Equipamentos usados na determinação da análise elementar: a) analisador elementar, b) balança analítica, c) porta amostras ou tombola.....	36
Figura 2.5 – Equipamento usado no FTIR: a) Prensa usada na preparação das pastilhas; b) Espectrofotómetro de infravermelho, em modo ATR.....	38
Figura 2.6 – Analisador de SEM.....	39
Figura 2.7 – Equipamento usado na quantificação dos corantes e do pesticida: a) espectrofotómetro de ultravioleta / visível, b) células de quartzo.....	39
Figura 2.8 – Adsorventes antes e após estarem saturados: a) Vários adsorventes naturais, b) Teca, c) Imbondeiro, d) Flor de Bambu.....	44
Figura 3.1 - Espectros de FTIR obtidos no Restolho, no Restolho saturado com MB e no AC preparado a partir de Restolho, por ativação química, com KOH, a 873 K.....	52
Figura 3.2 - Espectros de FTIR obtidos na Teca, na Teca saturada com MB e no AC preparado a partir de Teca, por ativação química, com KOH, a 873 K.....	52
Figura 3.3 - Espectros de FTIR obtidos no Imbondeiro, no Imbondeiro saturado com MB e no AC preparado a partir de Imbondeiro, por ativação química, com KOH, a 873 K.....	53

Figura 3.4 - Espectros FTIR obtidos na flor de Bambu, na flor de Bambu saturada com MB e no AC preparado a partir da flor de Bambu, por ativação química, com KOH, a 873 K.	53
Figura 3.5 - Espectros de FTIR obtidos na flor de Maia, na flor de Maia saturada com MB e do AC preparado a partir da flor de Maia, por ativação química, com KOH, a 873 K.	54
Figura 3.6 – Imagens de SEM: a) Restolho, b) AC de Restolho, c) Flor de bambu, d) AC de Flor de Bambu, e) Imbondeiro, f) AC de Imbondeiro, g) Flor de Maias, h) AC de Flor de Maias, i) Teca, j) AC de Teca.	58
Figura 3.7 – Espectro de UV/Vis com o comprimento de onda de absorvância máxima do azul de metileno.	59
Figura 3.8 – Espectro de UV/Vis com o comprimento de onda de absorvância máxima do alaranjado de metilo, em meio ácido.	59
Figura 3.9 – Espectro de UV/Vis, com comprimento de onda de absorvância máxima para o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético.	60
Figura 3.10 - Reta de calibração para o azul de metileno, obtida a pH = 6	60
Figura 3.11 - Retas de calibração do alaranjado de metilo, obtidas em meio ácido, neutro e básico.	61
Figura 3.12 - Retas de calibração para o MCPA, obtidas a 228 e 280 nm, a pH = 3.	61
Figura 3.13 - Estudo cinético de adsorção do MB nos adsorventes naturais, Tectona e Imbondeiro, usando 25 ou 50 ml de uma solução contendo 4 mg dm ⁻³ de MB. Os símbolos fechados correspondem aos ensaios efetuados com um maior volume de solução de MB.	62
Figura 3.14 - Estudo cinético de adsorção do MB no Imbondeiro, usando uma solução contendo 250 mg dm ⁻³ de MB.	63
Figura 3.15 - Representação de pseudo primeira ordem para a adsorção do MB no Imbondeiro.	64
Figura 3.16 - Representação de pseudo segunda ordem para a adsorção do MB no Imbondeiro.	64
Figura 3.17 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a Imbondeiro como adsorvente.	65
Figura 3.18 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a Restolho como adsorvente.	66
Figura 3.19 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a Teca como adsorvente.	66

Figura 3.20 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a flor de Bambu como adsorvente.	67
Figura 3.21 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a flor de Maia como adsorvente.	67
Figura 3.22 - Influência de pH, na remoção do MB da fase aquosa, pelos adsorventes naturais.	68
Figura 3.23 - Isotérmicas de adsorção do MB, no Restolho (R) Teca (T), Imbondeiro (I), Flor de bambu (FB) e Flor de Maias (FM).	70
Figura 3.24 - Isotérmicas de adsorção do MB obtidas nos ACs preparados a 973 K e no Imbondeiro.	71
Figura 3.25 – Representação de Langmuir para a adsorção do MB nos diferentes adsorventes.	73
Figura 3.26 – Representação de Freundlich para a adsorção do MB nos diferentes adsorventes.	73
Figura 3.27 – Exemplo dos filtros de areia lenta usados durante o processo de remoção do MB da solução aquosa.	75
Figura 3.28 - Estudo cinético de adsorção do MO nos ACs de Teca, preparados com K_2CO_3 ou KOH, a uma temperatura de 973 e do AC de Teca, preparados com KOH, a uma temperatura de 873 K, (concentração de MO = 62.7 mg dm^{-3}) e no Imbondeiro, (concentração de MO = 100 mg dm^{-3}	78
Figura 3.29 - Influência de pH do meio, na remoção do MO da fase aquosa.	79
Figura 3.30 - Isotérmicas de adsorção do MO no Restolho, Imbondeiro e Teca, realizadas a pH = 3.	81
Figura 3.31 - Isotérmicas de adsorção do MO nos ACs preparados por ativação química com KOH ou K_2CO_3 , a 973 K, realizadas a pH = 3.	81
Figura 3.32 – Exemplo dos filtros de areia lenta usados durante o processo de remoção do MO da solução aquosa.	83
Figura 3.33 - Estudo cinético de adsorção dos ACs, com uma solução de MCPA, com uma concentração de 250 mg dm^{-3}	85
Figura 3.34 - Influência de pH, na remoção do MCPA da fase aquosa, pelos ACs, preparados por ativação química com KOH, a uma temperatura de 973 K.	87
Figura 3.35 - Isotérmicas de adsorção do MCPA nos ACs de Restolho e flor de Bambu preparado por ativação química com KOH a 873 K.	88

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Distribuição percentual da população rural que usava métodos rudimentares para tratamento da água antes de ser consumida ou utilizada em atividades domésticas em 2011.....	5
Tabela 1.2 - Parâmetros microbiológicos de uma água própria para consumo.	6
Tabela 1.3 - Parâmetros físicos e organoléticos de uma água própria para consumo.	6
Tabela 1.4 - Parâmetros químicos de uma água para consumo.	6
Tabela 1.5 – Principais diferenças entre a adsorção física e química	10
Tabela 1.6 - Classificação dos poros de acordo com IUPAC, 1972.	19
Tabela 1.7 - Fator de separação e tipo de isotérmica.....	26
Tabela 2.1 – Exemplo de sequência usada na identificação das amostras, colocadas na tumbola do analisador elementar.....	37
Tabela 3.1 - Composição elementar dos ACs, preparados por ativação química com KOH, a 873 K e pH no ponto carga zero dos ACs e dos adsorventes naturais.....	51
Tabela 3.2 - Composição elementar nos adsorventes naturais e dos ACs obtida por EDX.	56
Tabela 3.3 - Parametros da aplicação das equações de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. O estudo cinético foi realizado no imbondeiro a partir de uma solução de 250 mg L ⁻¹ de MB.....	65
Tabela 3.4 - Adsorção do MB nos adsorventes naturais e nos ACs, usando uma concentração de 250 mg L ⁻¹	72
Tabela 3.5- Parâmetros das isotérmicas de adsorção do MB no Imbondeiro e em alguns ACs.....	74
Tabela 3.6 - Adsorção de MB nos filtros de areia lenta contendo os vários adsorventes. .	75
Tabela 3.7 - Adsorção do MB no Restolho antes e após o 1º ciclo de regeneração.	76
Tabela 3.8 - Adsorção do MB no Imbondeiro antes e após o 1º ciclo de regeneração.....	77
Tabela 3.9 - Influência de temperatura na remoção de MO.....	79
Tabela 3.10 - Adsorção do MO nos adsorventes naturais e nos ACs, usando uma concentração de 100 mg L ⁻¹	82
Tabela 3.11 - Adsorção de MO nos filtros de areia lenta contendo os vários adsorventes.	84
Tabela 3.12 - Influência de temperatura na remoção de MCPA, com uma concentração de 100 mg dm ⁻³	86
Tabela 3.13 - Adsorção do MB, MO e MCPA nos adsorventes naturais.	89

Lista de abreviaturas e símbolos

A - Absorvância

AC – Activated Carbon (Carvão ativado)

ATR - Refletância total atenuada

c.d.o - Comprimento de onda

C_{eq} - Concentração de equilíbrio

COV- Compostos orgânicos voláteis

CO₂ – Dióxido de carbono

C_o- Concentração inicial do adsorativo

ETAR - Estação de tratamento de águas residuais

EDX: Espectroscopia dispersiva de raios X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

FIPAG - Fundo de Investimento e Património de Águas

H₃PO₄ - Ácido fosfórico

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

INE – Instituto nacional de estatística

K - Kelvin

K_L - Constante de Langmuir

KOH – Hidróxido de potássio

KBr – Brometo de potássio

K₂CO₃ – Carbonato de potássio

MCPA - Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético

MB – Methylene Blue (Azul de metileno)

MO – Methyl Orange (Alaranjado de metilo)

NaOH – Hidróxido de sódio

n_{ads} - Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente

n_F - Exponente de Freundlich

n_{max} - Capacidade máxima de adsorção

n_m - Capacidade de monocamada

n_{mL} - Capacidade de monocamada obtida com a equação de Langmuir

NTU - Unidade de cor ou unidade de Hazen ou Nephelometric turbidity units

ρ - Densidade do adsorvivo

PET - Polietileno tereftalato

pH_{pcz} - Valor de pH no ponto de carga zero

pH – Potencial de hidrogénio

pKa - Constante da dissociação ácida

PRONASAR - Programa nacional de abastecimento de água e saneamento rural

HCl – Ácido clorídrico

Q_{ads} - Quantidade de adsorvato por grama de adsorvente

SEM - Microscopia eletrónica de varrimento

UV/Vis- Espectrofotometria de Ultravioleta e visível

ZnCl₂ - Cloreto de zinco (II)

Resumo

Seleção e aplicação de diferentes tipos de biomassa no tratamento de águas

A busca por um adsorvente eficiente e de baixo custo para aplicação no tratamento de águas, que poderão ser utilizadas para consumo humano, principalmente em países em vias de desenvolvimento, motivou a realização deste trabalho.

Foram selecionados adsorventes naturais, (Restolho, Teca, Imbondeiro, flor de Bambu e flor de Maia) que foram também transformados em carvões ativados (ACs), usando o KOH, a 873 K.

Os adsorventes naturais apresentam pH_{pzc} ácidos, enquanto os ACs exibem teores de carbono elevados, mas pH_{pzc} neutros ou ligeiramente básicos.

Os adsorventes foram testados na remoção de MB, MO e MCPA da fase aquosa.

O Imbondeiro apresentou uma capacidade de adsorção de MB de 156.8 mg g⁻¹, enquanto o AC-T-873 e o AC-I-873 adsorveram 82.9 e 158.2 mg g⁻¹.

O Imbondeiro saturado com MB foi regenerado com etanol e NaOH, o que permitiu recuperar uma taxa de adsorção de 83.0 e 72.5 %.

Palavras-chave: Adsorção, biomassa, carvões ativados, corantes na água, pesticidas.

Abstract

Selection and application of different types of biomasses in water treatment

The search for efficient and low-cost adsorbents for use in water treatment, which can be used for human consumption, mainly in developing countries, motivated this work.

Natural adsorbents were selected (Stubble, Teak, Baobab, Bamboo flower and Maia flower) which were also transformed into activated carbons (ACs), using KOH, at 873 K.

Natural adsorbents have acidic pH_{pzc}, while ACs have high carbon contents, but neutral or slightly basic pH_{pzc}.

The adsorbents were tested in removing MB, MO and MCPA from the aqueous phase. Baobab had a MB adsorption capacity of 156.8 mg g⁻¹, while AC-T-873 and AC-I-873 adsorbed 82.9 and 158.2 mg g⁻¹.

The Baobab saturated with MB was regenerated with ethanol and NaOH, which allowed the recovery of an adsorption rate of 83.0 and 72.5%.

Keywords: Adsorption, biomass, activated carbons, water pollutants, pesticides

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A existência e manutenção de vida está associada ao uso da água. Diariamente, a água é usada pelo Homem para suprir as suas necessidades metabólicas, e nas suas atividades diárias, assim como nas mais diversas atividades agrícolas e industriais. A água é um recurso importante para o crescimento e sobrevivência dos seres vivos. A forte expansão da agricultura, a pressão da industrialização e da urbanização tem resultado na poluição massiva da água [1,2]. Nos nossos dias, a água com qualidade própria para consumo, ainda não está disponível para todos. Cerca de um bilião de pessoas em todo o mundo consomem água imprópria para o mesmo fim [3]. Em países subdesenvolvidos e em vias de desenvolvimento, ocorrem anualmente cerca de 2.2 milhões de mortes, devido a doenças transmitidas pela ingestão de água imprópria para consumo [4].

Prevê-se que as mudanças climáticas, e o contínuo aumento demográfico, levem a uma redução da disponibilidade de água doce, que pode atingir dois terços da população mundial, até 2025 [5].

O abastecimento de água para o consumo humano em Moçambique pode ser dividido em duas áreas geográficas principais, nomeadamente o abastecimento de água nas grandes cidades e o abastecimento de água nas zonas rurais. Como ilustrado na Figura 1.1, o abastecimento de água às grandes cidades é feito pela empresa pública, que pertence ao Fundo de Investimento e Património de Águas (FIPAG). Esta empresa usa métodos convencionais para o tratamento de água para consumo, o que permite o fornecimento de água de boa qualidade aos consumidores. Enquanto que, nas zonas rurais, grande parte da cobertura é assegurada por fontes dispersas como, poços e furos equipados com bombas manuais. De um modo geral, cerca de 55 % das pessoas que vivem nas zonas rurais, em Moçambique, não têm acesso a uma fonte de água potável.



Figura 1.1 – Mapa de Moçambique assinalando os locais onde a empresa FIPAG faz a cobertura do abastecimento de água potável [6].

Nas zonas rurais, a maioria da população retira água para consumo de poços não protegidos ou diretamente do rio / lagoa. Sendo que estes podem se encontrar contaminados por resíduos provenientes das indústrias e da agricultura, como ilustrado na Figura 1.2. A maioria da população que vive nas zonas rurais usa lixívia ou cloro ou ferve a água para proceder ao seu tratamento, mais concretamente à sua desinfecção, antes de a consumir [7]. A ausência de métodos eficientes para o tratamento de água, a higiene precária e a falta de saneamento adequado, contribuem para cerca de 90 % das mortes, por doenças cancerígenas, malária e doenças diarreicas, que ocorrem em Moçambique [7].

Com referência ao ano de 2015, nas zonas rurais, a maior parte da população usava água de superfície como sua fonte primária de água para consumo. Verificam-se também desigualdades entre os serviços prestados às populações, sendo estes de qualidade inferior, de uma maneira geral, nas províncias localizadas no Norte do país. A título de exemplo, na província de Maputo, no Sul de Moçambique, cerca de 87 % da população tem acesso a água potável e 70 % tem acesso e usa o saneamento básico melhorado. Por sua vez, na província central da Zambézia, que é a segunda mais populosa do país, com cerca de 5 milhões de pessoas, apenas 30 % da população tem acesso a água potável e 13 % tem acesso ao saneamento básico melhorado [8].

Segundo o inquérito do programa nacional de abastecimento de água e saneamento rural (PRONASAR, 2011), a cobertura do abastecimento de água potável abrangia 54 % do território nacional. Nas zonas rurais, 55 % da população usava para as suas atividades diárias água não melhorada, 32 % usava água dos poços não protegidos e 18 % usava água dos rios e/ou lagos [7]. Alguns dados mais detalhados sobre o tratamento que era efetuado à água consumida pela população encontram-se resumidos na Tabela 1.1.



Figura 1.2 – Fotos de poços e do rio que dá serventia de água para consumo às populações rurais (fotos do autor).

Tabela 1.1 - Percentagem da população rural que usava métodos rudimentares para tratamento da água antes de ser consumida ou utilizada nas atividades domésticas em 2011 [7].

Província	Percentagem das pessoas que faziam tratamento da água, antes da mesma ser consumida		
	Sim	Não	Apenas no tempo de cólera
Niassa	4.4	94.8	0.8
Cabo Delgado	7.7	92.3	0.0
Nampula	2.4	97.6	0.0
Zambézia	6.6	94.4	0.0
Tete	1.1	99.9	0.0
Manica	4.0	96	0.0
Sofala	17.5	82.5	0.0
Inhambane	7.6	92.4	0.0
Gaza	10.1	89.9	0.0
Maputo	11.5	88	0.5

O Diploma Ministerial n.º 180/2004 de 15 de Setembro de 2004 estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, revendo o Decreto presidencial n.º 11/1995, de 29 de Dezembro de 1995. Nas Tabelas 1.2 a 1.4, apresentam-se os parâmetros de qualidade de água destinada ao consumo humano em Moçambique, segundo o Diploma Ministerial n.º 180/2004 de 15 de setembro de 2004 [9].

A etapa fundamental no tratamento de uma água para consumo é sem dúvida a desinfecção. A mesma pode ser efetuada de diferentes formas. Nas zonas rurais, a desinfecção da água é muitas das vezes feita com recurso à energia solar, designada sobre o nome de método de tratamento SODIS, que é descrita como sendo um mecanismo simples e eficaz de tratamento da água, que usa radiação solar (luz ou calor UV-A) para a eliminação de bactérias patogénicas e vírus encontrados na água [10].

Tabela 1.2 - Parâmetros microbiológicos de uma água própria para consumo.

Parâmetros	Limite máximo admissível	Unidades
Coliformes totais	Ausente	Nº de colônias / 100 ml
Coliformes fecais	Ausente	Nº de colônias / 100 ml
Vibrio cholerae	Ausente	1000 ml

Adaptado de [9].

Tabela 1.3 - Parâmetros físicos e organoléticos de uma água própria para consumo.

Parâmetros	Limite máximo admissível	Unidades
Cor	15	^a TCU
Cheiro	Inodoro	
Condutividade	50 - 2000	$\mu\Omega$ / cm
pH	6.5 – 8.5	
Sabor	Insipido	
Sólidos totais	1000	mg / L
Turvação	5	^b NTU

Adaptado de [9].

a - Unidade de cor ou unidade de Hazen

b - Unidade Nefelométricas de turbidez

Tabela 1.4 - Parâmetros químicos de uma água para consumo.

Parâmetro	Limite máximo admissível	Unidades
Amoníaco	1.5	mg L ⁻¹
Alumínio	0.2	mg L ⁻¹
Arsénio	0.01	mg L ⁻¹
Antimónio	0.005	mg L ⁻¹
Bário	0.07	mg L ⁻¹
Boro	0.3	mg L ⁻¹
Cádmio	0.003	mg L ⁻¹

Cálcio	50	mg L ⁻¹
Chumbo	0.01	mg L ⁻¹
Cianetos	0.07	mg L ⁻¹
Cloretos	250	mg L ⁻¹
Cloro residual total	0.2–0.5	mg L ⁻¹
Cobre	1.0	mg L ⁻¹
Crómio	0.05	mg L ⁻¹
Dureza total	500	mg L ⁻¹
Fósforo	0.1	mg L ⁻¹
Ferro total	0.3	mg L ⁻¹
Fluoretos	1.5	mg L ⁻¹
Matéria orgânica	2.5	mg L ⁻¹
Magnésio	50	mg L ⁻¹
Manganés	0.1	mg L ⁻¹
Mercúrio	0.001	mg L ⁻¹
Molibdénio	0.07	mg L ⁻¹
Nitrato	3.0	mg L ⁻¹
Nitrito	50	mg L ⁻¹
Níquel	0.02	mg L ⁻¹
Sódio	200	mg L ⁻¹
Sulfato	250	mg L ⁻¹
Selénio	0.01	mg L ⁻¹
Sólidos totais	1000	mg L ⁻¹
Zinco	3.0	mg L ⁻¹
Pesticidas	0.0005	mg L ⁻¹
Hidrocarbonetos aromáticos cíclicos	0.0001	mg L ⁻¹

Adaptado de [9].

A boa capacidade de desinfecção da água e em particular a destruição dos protozoários, com recurso ao processo SODIS, depende de vários fatores, como a temperatura alcançada durante a exposição solar, do clima e do tempo de exposição. No caso referido, a água contaminada é colocada dentro de reservatórios transparentes e exposta a luz solar direta durante um tempo mínimo de 6 horas [11].

1.2 Tratamento de água para consumo

O tratamento e a reutilização de efluentes tornam-se um pilar fundamental para que possa ser implementada uma gestão sustentável da água, o que constitui um dos objetivos fundamentais da Agenda 2030 das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável [4]. Para que a sustentabilidade ambiental possa ser uma realidade, vários países estão fazendo um esforço para monitorar, avaliar e reduzir / eliminar a presença de poluentes, de várias origens, nas águas para consumo humano [5, 12].

O tratamento da água para consumo humano, que é realizado na Estação de Tratamento de Águas (ETA), inicia-se na zona de captação, que é normalmente seguido por um pré-tratamento de gradagem, que permite a remoção dos sólidos mais grosseiros. Os processos seguintes podem englobar várias operações unitárias tais como: coagulação/floculação, decantação / sedimentação, filtração e normalmente termina com uma etapa de desinfecção, como ilustrado na Figura 1.3. Algumas das operações unitárias presentes numa estação de tratamento de água para o consumo humano serão descritas seguidamente.

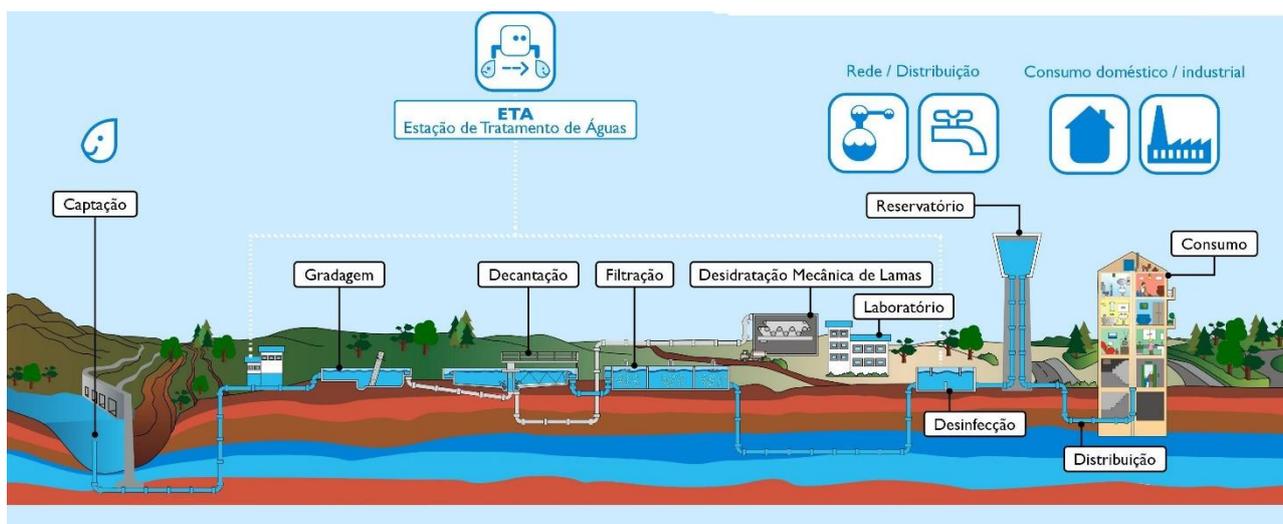


Figura 1.3 Esquema de funcionamento de uma ETA, com indicação da sequência de algumas operações unitárias. Retirado de [13].

1.2.1 Coagulação / Floculação

A coagulação / floculação que é uma etapa que precede a decantação/sedimentação ou a filtração. A Coagulação tem como finalidade a destabilização e aglutinação das partículas de pequenas dimensões por forma a facilitar a sua remoção. Durante a coagulação, as partículas coloidais presentes na água são neutralizadas e aglutinadas em partículas de maiores dimensões, o que lhes confere um maior volume e um maior peso. O

processo ocorre através da adição de agentes coagulantes que eliminam a carga electrostática negativa da superfície das partículas. Esta etapa permite a redução da repulsão entre as partículas, e a agitação rápida promove o choque entre as mesmas [14]. Os agentes coagulantes mais utilizados são os sais de ferro e de alumínio, pois permitem a formação de hidróxidos trivalentes que são na realidade flocos de grandes dimensões, cuja precipitação arrasta também as impurezas por eles neutralizadas ou agregadas [14].

A floculação é uma etapa que ocorre normalmente após a coagulação. Esta consiste na agregação de partículas neutralizadas anteriormente, o que permite a formação de flocos de grandes dimensões. Esta etapa ocorre sob uma agitação lenta e pode ter a ajuda de um agente floculante [15]. Os flocos vão aumentando de peso e de tamanho, o que facilita sua sedimentação / decantação, por ação da gravidade, ou a sua posterior remoção da água por filtração [16].

1.2.2 Filtração

A filtração é a técnica pela qual se separa um sólido de um líquido ou gás com recurso a um meio poroso, que retém o sólido, mas deixa passar o gás ou líquido [11]. A filtração consiste numa etapa que permite separar as partículas em suspensão, que foram arrastadas pela água decantada, com recurso a um elemento filtrante [17]. Esta técnica é simples, eficaz e com baixo valor económico, e usa uma grande variedade de filtros que abrange desde mecanismos simples até mais complexos. A escolha do tipo de filtro depende das características da água a ser tratada e das partículas a serem removidas. Os meios filtrantes mais simples, são ideais para remover as impurezas da água que irá ser consumida [17]. A principal desvantagem deste processo é a rápida colmatação do filtro devido ao pequeno tamanho dos poros do meio filtrante, o que reduz a taxa de filtração. Jang et al., 2020 referiram a redução do número de microorganismos presentes na água, durante os processos de filtração. O processo de filtração também desempenha um papel importante na desinfeção da água [18].

Um dos meios filtrantes usado no tratamento de água para consumo é o biofiltro, que consiste num filtro biologicamente ativo. A camada biológica é responsável pela remoção de poluentes e micro-organismos. O biofiltro é feito de concreto ou um material plástico, sendo referido que o mesmo pode eliminar entre 95 e 99 % dos poluentes orgânicos, incluindo bactérias, vírus, protozoários e vermes [19]. Como alternativa, a camada biológica pode ser substituída por um filtro de cerâmica, uma camada de argila [20], carvão ativado

ou biomassa [21- 24]. O preenchimento dos filtros é feito com areia e/ou cascalho, que têm a função de suporte e ajudam a reduzir a cor e turbidez [18].

1.2.3 Adsorção

Adsorção é uma técnica físico-química onde o componente a remover, da fase gasosa ou líquida, é transferido para a superfície de uma fase sólida [25]. Os poluentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente [26].

As principais características do adsorvente, e que determinam o seu desempenho, são a sua área superficial, o volume poroso, o tamanho médio dos poros e a distribuição do tamanho dos poros, os grupos funcionais presentes na superfície, a hidrofobicidade do material, a sua densidade e a sua forma física (pó ou grânulos). As propriedades do adsorvativo também influenciam no processo de adsorção e entre elas salientam-se, o tamanho da molécula, a solubilidade em água, a polaridade e a basicidade ou acidez. As condições operacionais também são determinantes para o bom desempenho do processo e entre elas destacam-se, a natureza do solvente, o pH da solução, a velocidade de agitação, a temperatura e o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvativo [26].

A adsorção pode ocorrer de duas formas distintas, ou seja, a adsorção física e adsorção química. A adsorção física envolve forças relativamente fracas, normalmente forças de Van der Waals. Neste caso, o calor envolvido no processo de adsorção é relativamente baixo. Já a adsorção química ocorre através da formação de ligações que se estabelecem entre o adsorvente e o adsorvato [26]. As principais diferenças entre a adsorção física e química encontram-se incluídas na Tabela 1.5.

Tabela 1. 5 – Principais diferenças entre a adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Elevado calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Formação de mono ou multicamada	Formação de monocamada
Ausência de dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvente e adsorvato

Em comparação com outros métodos usados no tratamento de águas, a adsorção com recurso a diversidade de adsorventes oferece algumas vantagens significativas, tais como o baixo custo de implementação e manutenção e a disponibilidade de vários adsorventes, sendo muito deles encontrados localmente ou de custo relativamente baixo. Os materiais adsorventes que exibem um melhor desempenho são os carvões ativados (ACs). No entanto, os mesmos apresentam um preço relativamente elevado e o processo de regeneração ainda não se encontra implementado em larga escala, o que faz com que o seu uso ainda seja limitado em algumas aplicações.

Alguns dados apresentados na literatura, comprovam que a adsorção é um processo fácil, eficaz e atraente para a remoção de poluentes não biodegradáveis do meio aquoso, entre os quais se incluem os corantes, pesticidas, compostos fenólicos, compostos farmacêuticos e metais pesados.

A boa capacidade de adsorção dos ACs está relacionada com características específicas tais como, elevada área superficial aparente, área externa, volume de poros e porosidade bem desenvolvida. Estas características são influenciadas pela natureza da matéria-prima usada na preparação dos carvões ativados e pelo processo de ativação [26]. O uso de carvão ativado (AC) como adsorvente possui algumas desvantagens já referidas anteriormente, o que dificulta o uso deste material nos países subdesenvolvidos [21, 26].

Assim sendo, há uma procura por adsorventes, constituídos essencialmente por material de baixo custo e que não requeiram um pré-tratamento ou tratamento adicional, de modo a que o processo de adsorção se torne economicamente viável.

Os desperdícios das várias atividades agrícolas, ou seja, a fase orgânica, constituída essencialmente por biomassa, podem ser utilizados de forma eficaz no tratamento de águas. A biomassa pode ser usada como substituto de materiais adsorventes [27], agentes de coagulação/floculação [28] ou como meios filtrantes [22], que são normalmente utilizados para esse fim, mas que são relativamente dispendiosos.

A aplicação de biomassa, como meio filtrante, num filtro de filtração lenta apresenta várias vantagens. Os custos de instalação de um filtro de filtração lenta são reduzidos. Os filtros são fáceis de construir, operar, manter e regenerar e permitem num primeiro tempo a remoção de matéria em suspensão que confere a coloração, sabor e turvação à água [29], assim como a remoção parcial de microorganismos [10, 18, 19].

1.2.4 Desinfecção

A desinfecção é uma técnica que tem como finalidade a destruição/eliminação de microrganismos patogénicos presentes na água, que podem ser bactérias, protozoários, vírus e vermes. A presença de microrganismos na água provém da decomposição de plantas, animais, fezes de animais e humanos [30]. A contaminação da água por microrganismos patogénicos, pode causar problemas de saúde pública, como a diarreia, febre tifoide, entre outras [31].

Uma água para consumo, antes de ser distribuída às populações, deve ser impreterivelmente submetida a um processo de desinfecção, mesmo que as análises microbiológicas revelem a ausência de microrganismos. Existem muitas técnicas usadas para promover a desinfecção de água, mas destacam-se, o uso da luz solar e a radiação UV, a cloração, a ozonização e a filtração por membrana. Como já referido anteriormente, em países subdesenvolvidos ou em vias de desenvolvimento, o uso da luz solar e a cloração são as técnicas de desinfecção mais utilizadas, por serem mais económicas.

1.3 Tratamento de águas residuais

Todas as águas rejeitadas, após a sua utilização em diferentes aplicações, são chamadas de águas residuais e, dependendo da sua origem, podem ser identificadas em função da sua proveniência em três tipos: águas residuais domésticas, industriais e de infiltração ou pluviais [32]. As águas residuais domésticas são as águas resultantes de serviços e instalações residenciais, comerciais ou institucionais, e na sua maioria são provenientes do metabolismo humano e das várias atividades domésticas [32].

As águas residuais industriais são provenientes das várias atividades que não estão incluídas as águas residuais domésticas ou águas pluviais. Nas águas residuais industriais predominam os resíduos industriais [33].

Sob a designação de águas residuais urbanas estão inclusas as águas residuais domésticas ou a mistura das águas residuais domésticas com as águas residuais industriais e/ou com águas pluviais [33]. A composição das águas residuais urbanas de uma determinada região depende da origem dos poluentes (doméstica, industrial ou pluvial) podendo ainda ser influenciada pelo clima e pelo tipo de sistema de drenagem [34].

O tratamento de águas residuais é realizado com a finalidade de prevenir riscos para a saúde pública e a poluição dos recursos hídricos, que podem provocar prejuízos para a

fauna e flora e limitar as atividades agrícolas, económicas e sociais dependentes desses corpos hídricos [34].

Em Portugal, as águas residuais coletadas pelas câmaras municipais devem ser devolvidas ao meio ambiente ou então reutilizadas, necessitando para isso de serem submetidas a um processo de tratamento, que ocorre numa estação de tratamento de águas residuais (ETAR). Em Portugal, a recolha, tratamento e descarga das águas residuais urbanas no meio aquático, deve obedecer ao Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho de 1997. Este decreto lei define o nível de tratamento exigido de acordo com a densidade populacional e com o meio de descarga da água residual tratada [33].

Em Moçambique o cenário é preocupante, dado que atualmente (dados de 2017) só existem apenas duas estações de Tratamento de Águas Residuais, nas cidades de Maputo e da Beira, as quais servem cerca de 5% da população, de um total de cerca de 30 milhões de Habitantes [35]. A maior parte da população moçambicana que vive nas grandes cidades usa fossas sépticas e latrinas melhoradas, mas sem ligação a uma rede de esgoto. Por seu lado, a maior parte da população que vive nas zonas rurais, usa latrina a seco ou faz defecação a céu aberto. Em Moçambique, a recolha, tratamento e descarga das águas residuais urbanas no meio aquático é regulamentada pelo Decreto-lei nº 18/2004 de 2 de Junho de 2004 [36].

Na maioria das cidades, em Moçambique, as águas residuais recolhidas, são diretamente descarregadas nos corpos hídricos, na sua maioria rios. A cidade de Maputo, e um pouco por todo país, tem registado escassez de água para consumo humano, o que acarreta grandes preocupações para os governantes, e coloca grandes desafios em relação a gestão deste recurso. Face a este cenário, há necessidade de adoção de medidas sustentáveis para a garantia de equidade da água. Uma das medidas para este cenário, é o tratamento e a reutilização de águas residuais, como forma de reduzir a pressão sobre os recursos hídricos.

O tratamento das águas residuais urbanas pode ser efetuado com recurso a processos físicos, químicos e biológicos, que estão englobados em diferentes níveis de tratamento, tais como [30]:

- pré-tratamento;
- tratamento primário;
- tratamento secundário;
- tratamento terciário.

O pré-tratamento, ou tratamento preliminar consiste numa etapa onde ocorre a remoção dos sólidos mais grosseiros, como por exemplo panos, paus, madeira, areias e gorduras, de forma a não provocar problemas de entupimentos ou danos nos equipamentos subsequentes. O entupimento leva a uma redução da eficácia do processo ou a contaminação de algumas condutas [32]. A remoção dos sólidos pode ser feita através da gradagem ou tamisagem, onde são usados grades e tamisadores de múltiplas dimensões.

O tratamento primário consiste num processo de remoção de parte dos sólidos suspensos e de parte da matéria orgânica, através de processos de decantação. Este processo normalmente é de origem física, mas pode ser melhorado através da adição de alguns agentes químicos, como os agentes de coagulação/floculação [32]. Esta etapa pode incluir algumas operações unitárias como sedimentação, decantação, flutuação e coagulação/floculação [32].

O tratamento secundário consiste predominantemente num processo biológico, realizado por microrganismos que degradam a matéria orgânica, na presença ou ausência de oxigénio. Dos processos aeróbios, destacam-se as lamas ativadas, o reator fechado sequencial, os leitos percoladores, discos biológicos e a lagunagem. Por vezes também podem ser utilizados reatores biológicos que operam na ausência de oxigénio. Os digestores anaeróbios, geralmente utilizados na degradação de efluentes com carga orgânica muito elevada, são usados por vezes antes do tratamento biológico aeróbio [32]. O tratamento por lamas ativadas é um tratamento que ocorre mesmo na presença de elevadas concentrações de biomassa em suspensão, o que permite alcançar percentagens de remoção elevadas. O tratamento por lamas ativadas é também usado em situações de caudais elevados.

O tratamento terciário permite a remoção de sólidos em suspensão e de outros constituintes, como por exemplo, microrganismos e nutrientes, que não foram removidos durante o tratamento secundário. O tratamento terciário pode ser químico, físico e/ou biológico [32]. As operações usadas no tratamento terciário são, a filtração, a coagulação/floculação, a adsorção, por vezes usando ACs, a osmose inversa, a permuta iónica, a eletrodialise, a oxidação química (cloragem e ozonização), e os métodos para remoção de nutrientes, principalmente azoto e fósforo [32].

1.4 Adsorventes Naturais

Alguns bio desperdícios da agricultura podem ser utilizados no tratamento de água para consumo humano. Os adsorventes naturais testados durante o presente trabalho são a serradura de *Tectona Grandis*, o Imbondeiro, a flor de Bambu, flor das Maia e o Restolho. Estes adsorventes foram selecionados por serem materiais fáceis de encontrar, com alguma abundância, nas zonas rurais, o seu custo é baixo e podem ainda ser reutilizados.

1.4.1 Bambu

O bambu é uma planta que pertence à família das gramíneas, tem mais de 200 milhões de anos e 1.300 espécies. Do total de florestas do planeta, a planta ocupa uma área correspondente a 3% [37]. O Bambu é a espécie florestal não madeireira mais importante que cresce com abundância nas regiões tropicais e subtropicais [38]. Pode ser utilizado como fonte alternativa de matéria-prima para a indústria de madeira devido ao seu rápido crescimento, capacidade de crescer em vários solos e sob diferentes condições climáticas, apresentando ainda um curto período de rotação [39].

No continente africano existem duas variedades comuns de bambu: *Bambusa vulgaris Schrad* e *Oxytenanthera Abyssinica Munro*, ambas as variedades podem atingir uma altura que varia entre 8 e 20 metros [39]. Devido à sua disponibilidade e exploração, o bambu produziu benefícios apreciáveis para as comunidades rurais economicamente desfavorecidas no continente Africano. O bambu é usado na construção de habitações e na produção de utensílios para ornamentação [40]. Os brotos de bambu são uma grande fonte de fibra alimentar, apresentando um baixo teor em gordura e calorias, sendo consumido como um vegetal no leste da Ásia [41].

O bambu desempenha ainda a função de escudo ambiental natural devido à sua forma de crescimento. O mesmo tem sido utilizado como alternativa ao combustível lenhoso, como substituto da madeira e até mesmo como substituto de produtos florestais não madeireiros [42]. A biomassa de bambu, por ser de baixo custo, possui uma série de vantagens que se combinam com o seu enorme potencial para reduzir muitos problemas ambientais [43, 44].

1.4.2 Imbondeiro

O Imbondeiro (*Adansonia digitata L.*) é uma árvore de grande porte pertencente à família Malvaceae, que cresce naturalmente, no continente africano [45]. Na África Austral são encontrados em Moçambique, África do Sul, Malawi e também na Namíbia, Zâmbia, Botsuana, Angola e Zimbábue, ocupando uma área de aproximadamente 93.000 km² [45].

O imbondeiro é usado na preparação e produção de uma diversidade de produtos. O principal recurso de imbondeiro é o seu fruto, que é usado para preparação de produtos de cosmética e na produção de biodiesel [45]. O seu fruto é utilizado como alimento pois a sua polpa é rica em fibras ou ainda como medicamento na cura de várias doenças [46]. Atualmente, o óleo extraído das sementes e a sua polpa são cada vez mais comercializados localmente e exportados [47].

1.4.3 Teca

A teca (*Tectona grandis* Lf) é uma espécie de madeira comercial conhecida principalmente em países tropicais ou subtropicais [48]. É uma árvore de grande porte que pode atingir os 2.5 m de diâmetro e os 50 m de altura [48]. A distribuição natural da teca estende-se pela Índia, Myanmar, Tailândia, Indonésia, Laos, e Timor-Leste [49]. Em 2014, a Teca cobria uma área de 28 milhões de hectares [50]. E em 2009, a mesma já representava 74 % da área plantada com madeiras tropicais [51, 52].

Em Moçambique, a Teca foi plantada a partir de 2010 e cobre uma área de aproximadamente 66.000 hectares, nos distritos de Gurué, Namarrói e Milange. Na província da Zambézia, a plantação deste tipo de florestas tem atraído grandes investidores. A teca é muito popular em todo o mundo devido à elevada qualidade da sua madeira, sendo por isso usada para uma diversidade de aplicações nobres [50].

1.4.4 Restolho e a flor de Maia

Restolho é uma mistura de resíduos gerados após a colheita de culturas. Alguns desses resíduos são usados como ração animal, mas frequentemente os mesmos são queimados ao ar livre [53]. A queima de restolho contribui para a poluição atmosférica, libertando poluentes particulados e gasosos que têm efeitos graves na saúde humana e no meio ambiente [54]. A queima deste material consiste no desperdício de materiais de origem natural que podem ser valorizados.

As Maias são arbustos de pequeno porte que florescem durante a primavera, com uma flor amarela. As flores e os troncos de pequeno porte deste arbusto assemelham-se aos desperdícios que são produzidos durante as podas das várias árvores, durante a época de limpeza das mesmas.

1.5 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material que possui uma elevada área específica assim como uma elevada porosidade. Já por volta de 1500 ac, o carvão ativado era usado para fins

medicinais. Depois disso, os poderes de adsorção dos ACs foram descobertos em 1773, quando Scheele realizou algumas experiências com gases. Só no século XIX, os ACs foram produzidos à escala industrial e gradualmente começaram a substituir o osso carbonizado nos processos de refinação do açúcar [55].

Este adsorvente apresenta um elevado teor de carbono e uma pequena quantidade de heteroátomos na sua composição, entre os mais encontrados estão os halogenetos, o oxigénio, o nitrogénio, o hidrogénio e o enxofre [56]. Estes heteroátomos estão ligados no limite dos anéis aromáticos, ou em alguns átomos de carbono na superfície, o que possibilita o aparecimento de vários grupos funcionais [57]. A presença de diferentes grupos funcionais na superfície dos ACs desempenha um papel de relevo durante o processo de adsorção, com destaque para a remoção de adsorvivos polares presentes em soluções aquosas [58].

Os grupos funcionais contendo carbono e oxigénio são os mais importantes e determinam a polaridade e a acidez dos mesmos [57]. Os grupos funcionais encontrados com mais frequência na superfície dos ACs estão ilustrados na Figura 1.4.

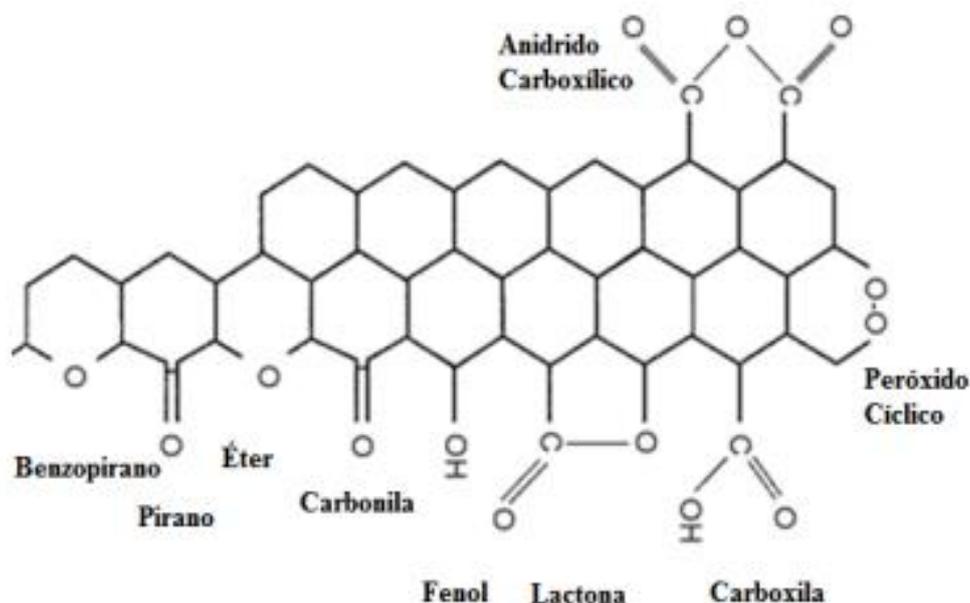


Figura 1.4 - Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos encontrados na superfície dos carvões ativados [59].

1.5.1 Preparação do Carvão Ativado

O carvão ativado pode ser preparado a partir de várias matérias-primas, desde os resíduos agrícolas e florestais, madeiras, cascas secas dos frutos, ossos de animais e uma diversidade de polímeros naturais ou sintéticos, tais como o politereftalato de etileno, o poliacrilonitrilo, etc). Os materiais usados na preparação dos ACs são geralmente designados por precursores, e são materiais ricos em carbono e com um baixo teor de compostos inorgânicos [54, 60].

Alguns precursores já utilizados na produção de s são a *Córdia africana* [61], cascas de nozes [62], casca de pinheiro [63], caule de bananeira [64], cascas de arroz [65], cascas de coco [66], casuarina [67], plásticos usados na agricultura e resíduos sólidos urbanos [68], espiga de milho [70], desperdício de madeira de teca [26, 71], imbondeiro [72], caroço de azeitona e cascas de nozes [73], cortiça [74], ossos de animais [75], casca de eucalipto [76] e bambu [77, 78].

A produção de AC é feita por meio de duas vias, ou sejam, a ativação física e ativação química [79]. A ativação física é um processo que envolve duas etapas, a carbonização do precursor seguida da ativação, a temperaturas elevadas, na presença de agentes oxidantes, tais como o dióxido de carbono, o vapor de água, ar ou misturas dos mesmos. A temperatura de carbonização varia entre os 400 °C e 800 °C e a temperatura de ativação varia entre 800 °C e 1100 °C [55]. A ativação física promove maioritariamente a formação de uma porosidade estreita, composta essencialmente por microporos. O CO₂ é muito utilizado, durante a ativação física, por ter uma velocidade de reação lenta a temperaturas elevadas e contribuir para o surgimento de poros estreitos [76].

A preparação de ACs por ativação química é um processo que ocorre numa única etapa, ou seja, a carbonização e a ativação ocorrem em simultâneo. Neste caso, o precursor é misturado com o agente químico ativante, que atua como agente de desidratação e oxidação. Os agentes de ativação química mais utilizados são, o H₃PO₄, o KOH e o K₂CO₃ [26]. A ativação química apresenta algumas vantagens em relação à ativação física. A ativação química é realizada a temperaturas normalmente mais baixas, o rendimento do processo é mais elevado, a duração é mais curta e os ACs apresentam uma porosidade mais desenvolvida [26].

1.5.2 Porosidade do carvão ativado

A capacidade de adsorção dos ACs está relacionada com a respetiva área superficial, com o volume de poros e tamanho médio dos mesmos e com a distribuição de

tamanho de poros. Estas características dependem da natureza da matéria-prima, do processo de ativação, do agente ativante, da quantidade de agente ativante utilizada, do fluxo do gás inerte utilizado e da temperatura à qual o processo é realizado [55].

A classificação da porosidade dos adsorventes é feita de acordo com a largura média do diâmetro dos poros. A classificação foi primeiramente proposta por Dubinin e mais tarde foi adotada oficialmente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). A nomenclatura foi atribuída aos poros em função das respectivas dimensões e encontra-se incluída na Tabela 1.6. Os diferentes tipos de poros identificados no carvão ativado podem ser observados na Figura 1.5.

Tabela 1.6 - Classificação dos poros de acordo com IUPAC, 1972.

Tipo de poro	Largura / nm
Microporos	< 2
Mesoporos	2 - 50
Macroporos	> 50

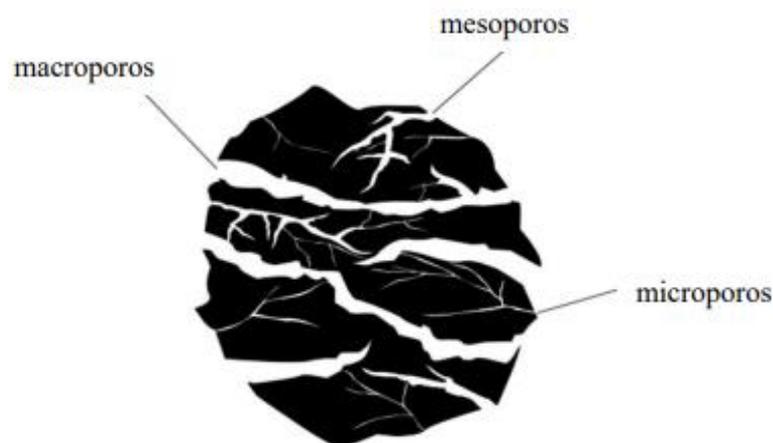


Figura 1.5 - Representação típica dos diferentes poros presentes nos ACs [80].

1.5.3 Aplicação dos carvões ativados

Os carvões ativados são amplamente usados como adsorventes universais, na remoção de cor, odor, sabor e partículas indesejáveis de origem orgânica e inorgânica, presentes na água para consumo humano. Entre as diversas aplicações dos ACs,

destacam-se, o uso na produção de produtos farmacêuticos, máscaras de respiração para ambientes hostis, indústria e tecnologia de defesa [81], indústria de embalagens de alimentos [82], medicina e em tratamentos em caso de intoxicações alimentares e/ou por overdose de medicamentos [83]. São também usados na purificação de gases, como a dessulfurização e desnitrificação, com vista a reduzir emissões na indústria siderúrgica [84]. Os ACs são também usados no fabrico de capacitores, que são equipamentos usados no armazenamento energia [85]. No presente trabalho, os adsorventes naturais e os respectivos ACs foram testados na remoção do azul de metileno, alaranjado de metilo e 4-cloro-2-metilfenoxiacético, que foram usados como moléculas modelo.

1.6 Uso de corantes na indústria têxtil

A indústria da moda tornou-se num dos grandes contribuintes para a poluição do meio ambiente, o que vai afetar a saúde humana e dos outros seres vivos, assim como a poluição dos solos e dos meios hídricos [86]. Atualmente, grande quantidade de efluentes residuais de corantes têxteis são lançados diretamente nos corpos de água, afetando o ecossistema aquático [87]. Os corantes são substâncias que são obtidas naturalmente a partir de extratos das flores, frutas, de certos insetos, ou de fontes sintéticas [88]. Os corantes naturais permitem a obtenção de um leque de cores relativamente estreito. Estes apresentam ainda uma baixa fixação nos tecidos, e um desbotamento acentuado durante os processos de lavagem e de exposição à luz solar [89]. Os corantes sintéticos, por sua vez, permitem a obtenção de um leque amplo de cores o que impulsionou a sua produção à escala industrial. O uso de corantes nos processos de tingimento contribuiu para o aumento das descargas de efluentes corados no meio ambiente [88, 90].

Geralmente, os corantes sintéticos apresentam cores mais brilhantes na água, mas têm fraca biodegradabilidade devido à presença de estruturas moleculares aromáticas mais complexas [86]. Uma pequena quantidade de corantes na água, pode mudar substancialmente a sua cor, tornando-a, visualmente, imprópria para o consumo humano [91]. Os corantes também podem reduzir a transmissão de luz e, assim, diminuir os processos relacionados com a fotossíntese nos corpos de água e provocar um desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos [91, 92]. Os problemas acentuam-se, visto que muitos dos corantes sintéticos são estáveis face a diferentes agentes, como por exemplo, ao calor, à luz solar, à presença de microorganismos e até mesmo à presença de agentes oxidantes [93].

1.6.1 Azul de metileno

A indústria da moda utiliza o azul de metileno (MB) na produção de peças de vestuário, fibras sintéticas e de algodão, que são submetidas a um processo de tingimento ou de estampagem [94]. O mesmo pode ser usado como um indicador primário ou secundário da qualidade da água. O MB é um agente redutor, que ao ceder elétrons, perde a sua coloração, o que acontece na presença de matéria orgânica [95].

Na medicina, o MB pode ser usado para descontaminar máscaras cirúrgicas com possível contaminação com vírus [96, 97]. O mesmo inibe a interação proteína-proteína SARS-CoV-2, um mecanismo que pode contribuir para promover a sua atividade antiviral contra o COVID-19 [97, 98]. Este foi ainda identificado como tendo um efeito de prevenção dos primeiros sintomas da doença de Alzheimer em estágios iniciais [5].

O azul de metileno, (Figura 1.6), com a fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar de $319.85 \text{ g mol}^{-1}$, é um corante aromático, heterocíclico catiónico, da classe das fenotiazinas. O MB é um sólido inodoro, verde escuro, que apresenta um ponto de fusão entre $100\text{-}110^\circ\text{C}$, e uma solubilidade na água ou em álcool de 40 g L^{-1} , a 298 K , produzindo uma solução de cor azul intensa [99].

Este corante pode causar vários problemas de saúde, tais como, queimaduras nos olhos, doenças de pele, vômitos, diarreia, infecções digestivas, tanto nos seres humanos como nos animais aquáticos [100]. Por estas razões torna-se imperativo a remoção do MB dos efluentes líquidos, antes da sua descarga.

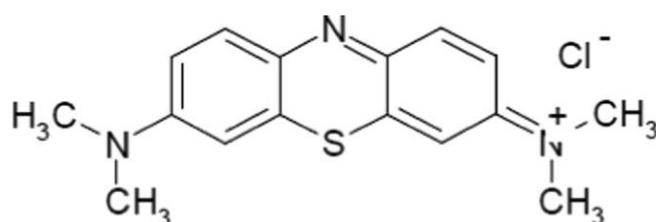


Figura 1.6 - Fórmula estrutural do azul de metileno.

1.6.2 Alaranjado de metilo

O alaranjado de metilo (MO), representado na Figura 1.7, é um corante sintético de natureza aniônica, tem a fórmula química $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ e a massa molar de $327.33 \text{ g mol}^{-1}$, exibe uma solubilidade na água de 5 g L^{-1} , a 298 K , e possui ligações do tipo azo (-N=N-) junto à estrutura aromática. O MO apresenta alta resistência a processos fotoquímicos e à degradação por fatores naturais, o que torna difícil a sua remoção das

águas residuais [101, 102]. É um corante ácido, que é utilizado regularmente nas indústrias têxtil, gráfica, de papel, alimentícia e farmacêutica. No entanto, os corantes azo estão incluídos na lista das substâncias orgânicas cancerígenas.

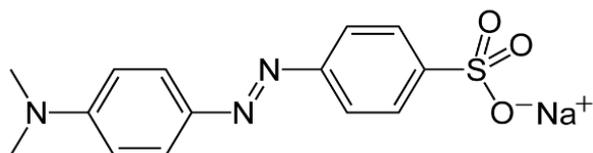


Figura 1.7 - Fórmula estrutural do alaranjado de metilo.

1.7 Uso de pesticida e respetiva presença na água para consumo humano

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por compostos químicos orgânicos sintéticos é um problema importante, devido aos seus potenciais efeitos tóxicos, carcinogénicos e mutagénicos [103].

O termo pesticida inclui uma diversidade de compostos biologicamente ativos, entre os quais se destacam os herbicidas, fungicidas, acaricidas e inseticidas [104]. É possível encontrar mais de 1400 ingredientes ativos, em diferentes misturas e proporções, a nível mundial [105].

Os pesticidas mais usados na agricultura são o 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilaminas-triazina (Atrazina) e metil-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2-xilil)-DL-alaninato (Metalaxil) [106].

1.7.1 MCPA

O MCPA, cuja fórmula estrutural está ilustrada na Figura 1.8, tem a fórmula molecular $C_9H_9ClO_3$ e a massa molar de $200.62 \text{ g mol}^{-1}$. Este herbicida pertence à família dos fenoxi ou ácido fenoxiacético. Comercialmente encontramos-lo sob a forma de um pó branco - acastanhado e é utilizado como herbicida de pós-emergência para o controlo seletivo de ervas daninhas de folha larga desde 1945 [107]. O composto é altamente cancerígeno e a sua degradação biológica é muito lenta [108]. A persistência relativa, no solo, varia entre 15 e 50 dias [109, 110]. A ingestão de MCPA pode resultar em sequelas graves e por vezes fatais [108]. O MCPA pode estar associado ao aumento do risco de linfoma, doença de Hodgkin, leucemia e sarcoma de tecidos moles [111].

Em aplicações comerciais, o MCPA é geralmente esterificado com 2-etilhexanol (ou octanol) ou neutralizado com uma amina. Geralmente, a forma de amina tem uma pressão

de vapor mais baixa e apresenta um risco de contaminação menor para as outras culturas. A solubilidade do MCPA, em água, é de 825 mg L⁻¹, a 298 K [110], originando soluções essencialmente ácidas. O seu coeficiente de partição octanol-água é baixo e depende do pH, log Kow entre 0.81 e 0.71, a pH=7 [99, 100]. O MCPA apresenta uma taxa de degradação muito lenta, em solução tampão estéril (pH entre 5 e 9) [111, 112] e a sua biodegradação é pouco significativa em sistemas aquáticos anaeróbicos [113].

A remoção de corantes e pesticidas da fase aquosa pode ser efetuada com recurso a vários métodos entre os quais se referem por exemplo a adsorção do MB em casca de batata [104], remoção de MO por adsorção em resíduos de café [102] e a remoção do MCPA por adsorção em biomassa de Teca [26, 71].

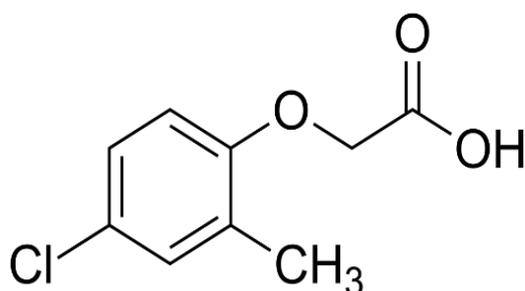


Figura 1.8 - Fórmula estrutural do MCPA.

1.8 Caracterização dos adsorventes

Uma caracterização completa dos adsorventes é necessária por forma a antecipar possíveis aplicações para os mesmos. Entre os parâmetros químicos considerados relevantes, destaca-se a identificação dos grupos funcionais, com recurso à espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), a composição química (CHNS-O), a determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc), e a presença de cinzas. Por outro lado, é também relevante a determinação da área superficial aparente, do volume poroso e do tamanho médio dos poros.

1.8.1 Espectroscopia FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) funciona fazendo incidir na amostra uma radiação com comprimentos de onda na região do infravermelho, ou seja, na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹. A espectroscopia de infravermelho baseia-se na observação de que as ligações químicas vibram a frequências específicas, o que permite identificar a presença de diferentes grupos funcionais.

1.8.2 Análise Elementar

A análise elementar permite determinar o teor de carbono, hidrogénio, oxigénio, nitrogénio, enxofre, entre outros, que fazem parte dos materiais em análise. No caso específico dos carvões ativados, estes possuem uma elevada percentagem de carbono pois é o elemento que predomina na sua constituição. A percentagem do oxigénio é também relevante, pois dá uma indicação da presença de grupos funcionais que serão responsáveis pela acidez ou basicidade do material.

1.8.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é determinado diretamente a partir do valor de pH da solução, no qual a carga na superfície do adsorvente é nula. Uma das formas de identificar o pH_{pcz} é com recurso às de titulações potenciométricas de soluções com diferentes valores de pH, contendo o adsorvente. O valor de pH onde as curvas das titulações potenciométricas se cruzam permite identificar o pH_{pcz}. Outra forma de identificar o pH_{pcz} é com base em resultados que confirmam que para concentrações de sólidos superiores a 7% (m/V), o pH da solução tende para um valor contante, qualquer que seja o valor do pH inicial da solução, sendo o mesmo identificado como o pH_{pcz} [114].

1.8.4 Microscopia eletrónica de varrimento e EDX

A espectroscopia eletrónica de varrimento e a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDX), é uma técnica usada para gerar imagens na superfície do material, bem como para identificar a presença de heteroátomos. É uma técnica bastante utilizada no estudo e análise das propriedades de imagem de micropartículas e nanopartículas em materiais sólidos. O uso desta técnica, pode proporcionar uma ampliação e gerar uma imagem de um material até 500.000 vezes maior [115].

1.9 Isotérmicas de adsorção

Uma isotérmica de adsorção exprime a relação em equilíbrio, da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, expressa em função da concentração do soluto presente em solução, sendo estes dados obtidos a uma temperatura constante.

De acordo com as respetivas representações, as isotérmicas de adsorção, como ilustrado na Figura 1.9, podem ser divididas em quatro classes.

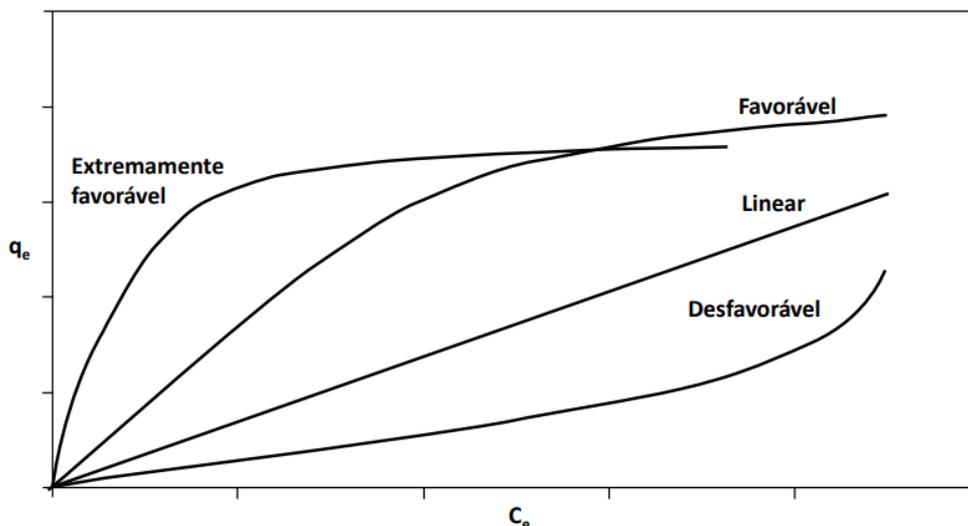


Figura 1.9 – Representação de diferentes tipos de isotérmicas [116].

Da análise da forma das isotérmicas é possível obter informações sobre o processo de adsorção. As isotérmicas com a curva descendente são consideradas favoráveis, e com a curva ascendente são consideradas desfavoráveis. Por seu lado, na isotérmica linear, a quantidade adsorvida aumenta de forma direta com a concentração de soluto em solução.

O processo de adsorção ocorre devido à afinidade existente entre o adsorvente e o adsorvivo, sendo que as ligações que se estabelecem podem ser predominantemente químicas ou físicas. A adsorção pode ocorrer até que seja estabelecido um equilíbrio entre a concentração de soluto adsorvido (adsorvato), na superfície do adsorvente, e a respetiva concentração na solução. A afinidade entre o adsorvente e o adsorvivo é determinante para o estado de equilíbrio que se alcança entre as duas fases. No entanto, a adsorção e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente dependem da força iónica, do pH da solução, da concentração do poluente, da velocidade de agitação, da temperatura de trabalho e do tempo de contato entre adsorvente e adsorvivo [116].

1.9.1 Modelo da isotérmica de Langmuir

O modelo de Langmuir assenta na pressuposição de que os adsorvatos ficam retidos na superfície do adsorvente, num número de sítios funcionais bem definidos. Cada sítio pode conter apenas uma espécie adsorvida, os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e as espécies adsorvidas não estabelecem qualquer tipo de interação entre elas [116]. O modelo de Langmuir pode ser traduzido pela equação 1:

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{max}k_L C_{eq}} + \frac{1}{Q_{max}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Q_{ads} - é a quantidade do adsorvato adsorvida por massa de adsorvente após atingir o equilíbrio (mg g^{-1});

C_{eq} - concentração do soluto em solução, após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1});

k_L - constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1});

Q_{max} - quantidade máxima de adsorvato retida por massa de adsorvente (mg g^{-1}).

Com base na equação de Langmuir, o parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, R_L , que é um fator adimensional, pode ser calculado com base na equação 2. O mesmo permite obter informações sobre a forma da isotérmica e saber se a adsorção é predominantemente favorável ou não, de acordo com a Tabela 1.7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 1.7 - Fator de separação e tipo de isotérmica.

Fator de separação, R_L	Tipo de isotérmica
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

1.9.2 Modelo de isotérmica de Freundlich

O modelo de Freundlich é usado para descrever a adsorção de diferentes solutos em sistemas predominantemente heterogêneos. O modelo de Freundlich é traduzido pela equação 3 [116].

$$\ln Q_{ads} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_{eq} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

K_F - é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade máxima de adsorção (mg mg^{-1});

n_F - é o expoente de Freundlich e é um parâmetro adimensional;

$1/n_F$ - está relacionado com a energia ou intensidade de adsorção, relacionada com a heterogeneidade da superfície do adsorvente;

Q_{ads} e C_{eq} - têm o mesmo significado que na equação 1.

2.0 Estudos cinéticos de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção permitem determinar o tempo de contacto necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Os estudos cinéticos de adsorção dos vários poluentes podem ser descritos pelas equações matemáticas desenvolvidas por Lagergren [118]. A cinética de adsorção simples é representada pela equação de pseudo-primeira ordem, e que pode ser expressa pela equação 4:

$$\log (Q_{ads} - Q_t) = \log (Q_{ads}) - \frac{k}{2.303} t \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

Q_t - é a quantidade de adsorvato adsorvida, em diferentes momentos (mg g^{-1});

Q_{ads} - é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k - é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t - é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (min).

A integração da equação de pseudo-primeira, quando a $Q_t = 0$ e $t = 0$, e quando $Q_t = Q_{ads}$ em $t = t$ pode ser expressa matematicamente pela equação 5 [116].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_{ads}^2} + \frac{1}{Q_{ads}} t \quad \text{Equação 5}$$

Quando a velocidade de adsorção inicial é igual: $h = kQ_{ads}^2$, equação 4 transforma-se numa equação de pseudo-segunda ordem e pode ser expressa pela equação 6:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{ads}^2} + \frac{1}{t}$$

Equação 6

Onde:

K_2 - é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

Os outros parâmetros têm o significado definido anteriormente.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipamentos e Materiais

2.1.1 Produção de carvões ativados

- Forno tubular horizontal rotativo semi-industrial, High Temp Technology, TR-334/2018, fabricado pela Thermolab, Portugal.

2.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

- Espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier da Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Spectrum Two, adquirido à ILC, Portugal.

- Pastilhador de Specac com 13 mm de diâmetro.

- Prensa hidráulica da Specac, pressão máxima 15 toneladas.

2.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento

Microscópio eletrónico de varrimento da Phenom ProX Desktop, adquirido à ILC, Portugal.

2.1.4 Determinação do ponto de carga zero

- Banho termostaticado de marca Grant, modelo SS40-D, adquirido à VWR, Portugal.

- Potenciómetro de marca Nach, fornecido pela empresa Sensio+ MM374.

2.1.5 Análise elementar

- Analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA 3000, com o Software CallidusTM.

- Microbalança Sartorius modelo M2P (0.01m g).

- Cápsulas de tungsténio 3.5x5 mm, usadas para análise de carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre.

- Cápsulas de prata usadas para a determinação do oxigénio.
- Padrão para o CHNS - Sulfanilamida (usada como referência na quantificação de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre), grau de pureza p.a., Sigma-Aldrich.
- Padrão para o O₂ - Ciclohexanona (2,4-dinitrofenil) hidrazona, grau de pureza p.a, Sigma-Aldrich.

2.1.6 Quantificação de corantes e pesticidas

- Espectrofotómetro de UV/Vis modelo Evolution 300 da Thermo Corporation, adquirido à Fisher Scientific, Portugal.
- Células de quartzo ou de vidro.

2.1.7 Equipamentos de uso comum

- Balança analítica, modelo AG245 da Metler Toledo, com resolução de 0.1mg.
- Material de vidro de uso corrente em laboratório.
- Estufa da Memmert EU 200.

2.1.8 Adsorventes e precursores

- Fibra de Adansonia digitata L (Imbondeiro).
- Fibras de Restolho.
- Flor de bambu.
- Flor de maias.
- Serradura de Tectona Grandis (Teca).

2.1.9 Gases e reagentes

- Nitrogénio C-45 (N₂), grau de pureza 99.995 %, da Gasin, utilizado na produção dos carvões ativados.

- Hélio 4.6 (He), grau de pureza 99.996 %, Linde, utilizado na análise elementar.
- Oxigénio 4.5 (O₂), grau de pureza 99.995 %, Linde, utilizado na análise elementar.
- Brometo de potássio (KBr), grau de p.a, da Sigma Aldrich, utilizado na preparação das pastilhas para a análise por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier.
- Nitrato de sódio, (NaNO₃), grau de 98%, da Riedel-deHaën, utilizado na determinação do ponto de carga zero.
- Hidróxido de potássio (KOH), grau de pureza 87.5 %, da Merck (p.a.), J.M. Vaz Pereira, utilizado como agente ativante na produção de carvões ativados, por ativação química.
- Etanol (CH₃CH₂OH), p.a, J.M.G. Santos, utilizado na regeneração dos adsorventes.
- Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), nome da IUPAC: (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid, fórmula química: C₉H₉O₃Cl, grau de pureza 95% da Sigma-Aldrich, usado nos ensaios de adsorção, na fase líquida.
- Azul de metileno, nome da IUPAC: [7-(dimethylamino)phenothiazin-3-ylidene]-imethylazanium, chloride, fórmula química: C₁₆H₁₈ClN₃S, grau de pureza » 85% da Sigma Aldrich, usado na adsorção em fase líquida.
- Alaranjado de metilo, nome da IUPAC: 4-dimethylaminoazobenzene-4-sulfonic acid sodium salt, fórmula química: C₁₄H₁₄N₃O₃SNa, grau de pureza » 85% da Sigma – Aldrich, usado na adsorção em fase líquida.

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Pre-tratamento dos adsorventes originais

Os adsorventes naturais usados no presente trabalho, e ilustrados na Figura 2.1, foram a Teca (T), Imbondeiro (I), Flor de Bambu (FB), Flor de Maias (FM) e o Restolho (R). Foram recolhidos outros tipos de biomassa, mas apenas estes cinco foram selecionados para os trabalhos seguintes.

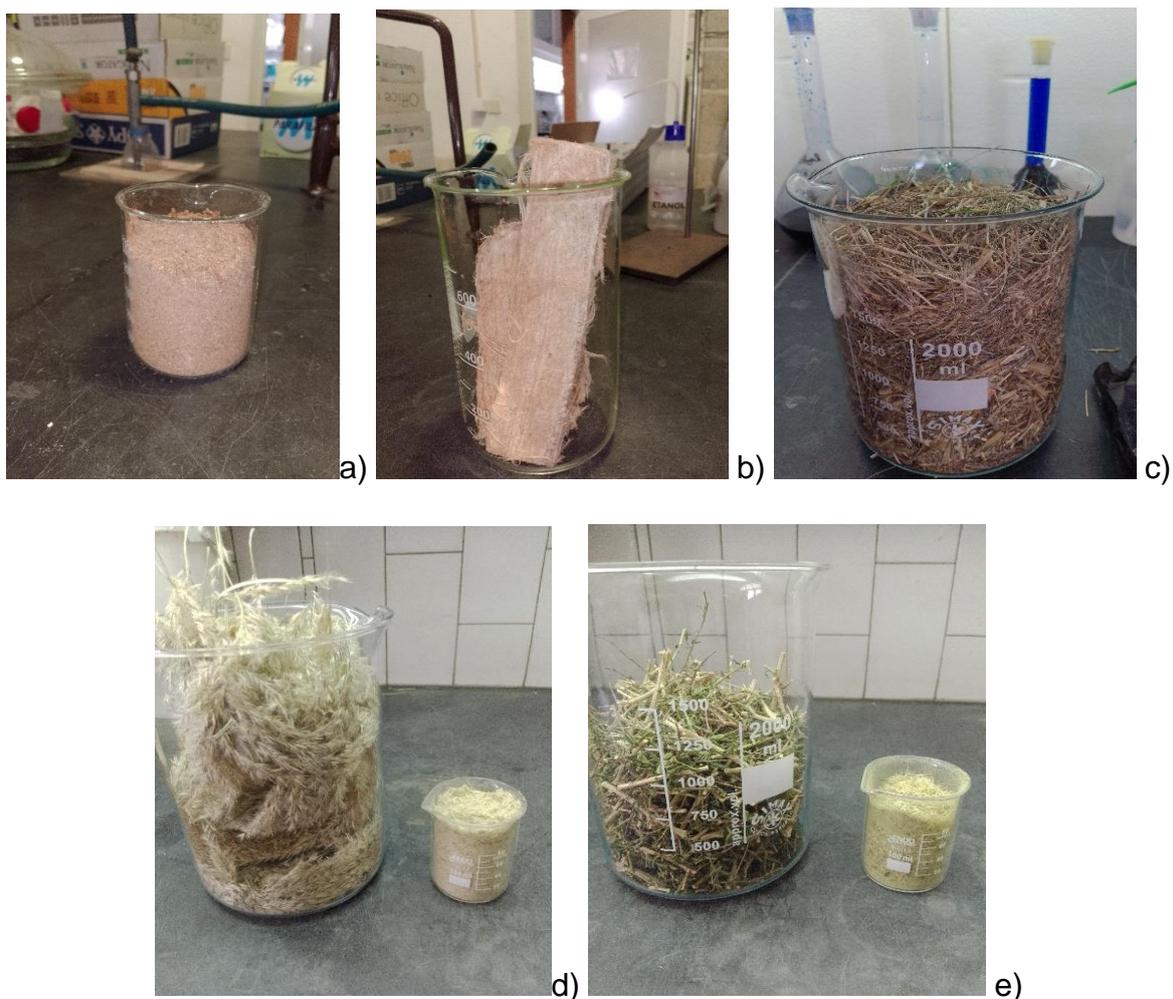


Figura 2.1 – Amostras dos adsorventes naturais: a) Teca, b) Imbondeiro, c) Restolho, d) Flor de Bambu, e) Flor de Maia.

A serradura da Teca foi proveniente de Timor – Leste e de Moçambique, o Imbondeiro foi proveniente de Angola e de Moçambique, a Flor de Bambu, a Flor de Maia e o Restolho foram coletados na região do Alentejo, mais precisamente nos arredores da cidade de Évora, Portugal.

Após a coleta, as amostras foram secas durante 3 dias ao sol e posteriormente foram colocadas a secar na estufa, a uma temperatura de 323 K, até que a massa ficasse constante. Este procedimento tinha como finalidade a secagem dos precursores e a remoção de alguns compostos orgânicos mais voláteis.

Após a secagem, os diferentes tipos de biomassa foram reduzidos a tamanhos mais pequenos e posteriormente triturados. Os mesmos foram ainda lavados com 2 L de água destilada, a 80°C, durante 1h afim de remover todas as impurezas que pudessem ser libertados posteriormente durante o processo de adsorção.

2.2.2 Produção de carvões ativados por ativação química

Para a produção dos carvões ativados (ACs) foram usados os cinco precursores de origem natural. Os ACs foram produzidos pela ativação química a uma temperatura final de 873 K, sendo usado como agente ativante o hidróxido de potássio. Os ACs foram produzidos no forno tubular horizontal rotativo semi-industrial, High Temp Technology, TR-334/2018, fabricado pela Thermolab, como exibido na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Forno tubular horizontal da Thermolab. Equipamento usado para a produção de carvões ativados.

Com base em trabalhos anteriores, realizados no nosso laboratório de investigação, e para fins comparativos, a ativação química dos precursores foi realizada com hidróxido de potássio, como agente ativante, numa proporção de 1:1. Para tal, pesaram-se cerca de 4 g do precursor que foram colocados em cadinhos de cerâmica e misturadas, a seco, com o KOH.

Os cadinhos foram colocados no forno e submetidos a uma rampa de aquecimento de 10 K min^{-1} até aos 873 ou 973 K, as amostras permaneceram a esta temperatura durante 30 min. A ativação e o arrefecimento dos materiais de carbono ocorreram sob fluxo de nitrogénio de 70 mL min^{-1} . Após atingirem a temperatura ambiente, os ACs foram removidos do forno e submetidos a lavagens sucessivas, com água destilada, até que o pH da água de lavagem fosse próximo do da água destilada. Por fim, os ACs foram secos numa estufa a 378 K, durante aproximadamente 48 horas. Os ACs foram arrefecidos e, posteriormente pesados, o que permitiu determinar o rendimento do processo.

2.3 Caracterização dos adsorventes

2.3.1 Determinação do pH no ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos 5 adsorventes naturais foi determinado com base no princípio das titulações mássicas. É uma técnica que consiste em colocar pequenas quantidades da amostra em contacto com diferentes meios dispersantes. Normalmente são pesadas entre 0 e 10% (m/V). Com base em trabalhos anteriores, é consensual que para razões de ACs/solução superiores a 7% m/V, o pH da solução permanece constante e neste caso é identificado como sendo igual ao pH no ponto de carga zero [114]. Assim, uma massa correspondente a 350 mg de cada adsorvente natural foi pesada e colocada em contacto com 5 ml de uma solução de nitrato de sódio 0.1 mol dm⁻³. Para a determinação de pH no ponto de carga zero dos ACs, procedemos de forma semelhante ao descrito para os adsorventes naturais. As amostras foram colocadas, em agitação contínua, a 20 rotações por minuto, num banho termostaticado, como ilustrado na Figura 2.3 a), a uma temperatura 298 K, durante 48 horas. Após este período, e com recurso a um potenciómetro como ilustrado na Figura 2.3 b), o pH do meio foi lido e registado.



Figura 2.3 – a) Banho termostalizado, b) Potenciómetro de marca Nach.

2.3.2 Análise elementar

A análise elementar fornece informações sobre a percentagem de carbono (C), hidrogénio (H), nitrogénio (N), enxofre (S) e oxigénio (O) presente nos diferentes materiais, como por exemplo nos adsorventes naturais e nos carvões ativados. No decorrer deste trabalho foram realizadas as análises elementares dos ACs. A análise elementar foi efetuada num analisador automático CNSH-O, Elemental Analyser, da marca Eurovector, série Euro EA 3000, como ilustrado na 2.4 a).

Com recurso a uma balança analítica de alta precisão ($\pm 10^{-2}$ mg) da marca Sartorius, AGP Gottingen M2P, como mostra na Figura 2.4 b), o padrão específico, em função dos elementos a quantificar, foi pesado, selado e colocado na tombola (porta amostras), Figura 2.4 c). A sulfanilamida (CHNSO) foi o padrão utilizado durante a determinação do CNHS (C - 41.84 %; H - 4.68 %; N - 2.27 %; S - 18.62 % e O - 18.58 %). A ciclohexanona (2,4-dinitrofenil) hidrazona foi utilizada como padrão na quantificação do oxigénio (C - 51.79 %; H - 5.07 %; N - 20.14 % e O - 23.00 %).

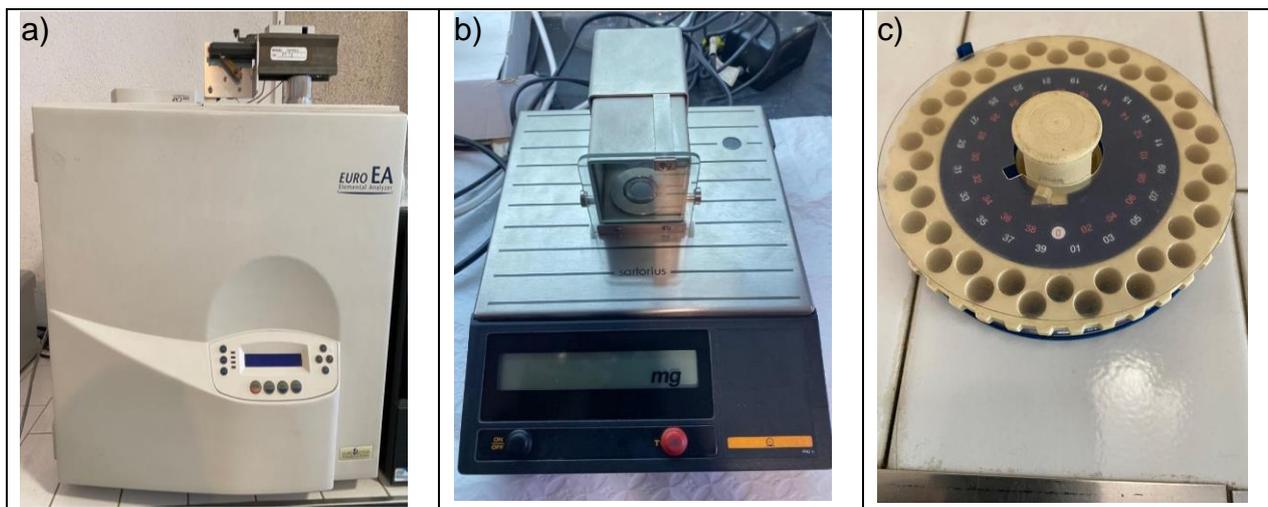


Figura 2.4 - Equipamentos usados na determinação da análise elementar: a) analisador elementar, b) balança analítica, c) porta amostras ou tombola.

Os ACs foram também pesados de forma rigorosa e as cápsulas foram seladas e colocadas no porta-amostras. As análises foram feitas em triplicado e entre cada amostra foi deixado um by-pass para que se algum resto de amostra dos ensaios anteriores, ficasse na tombola, não contaminasse os ensaios seguintes, como exemplo da Tabela 2.1. Após identificação cuidada, o porta amostras foi colocado no aparelho.

Tabela 2.1 – Exemplo de sequência usada na identificação das amostras, colocadas na tumbola do analisador elementar.

Posição no Porta-amostra	Tipo de ensaio	Massa / mg
0	By-pass1	
1	Branco	Cápsula vazia
2	By-pass2	
3	Padrão	1.312
4	By-pass3	
5	Teca1	1.406
6	Teca2	1.412
7	Teca3	1.318
8	By-pass4	

Durante a análise, as amostras são transferidas para o interior do analisador, são então varridas por um caudal contínuo de hélio e oxigênio, que as transporta até ao reator. Durante a realização da análise elementar, os materiais são oxidados e transformados em diferentes óxidos (NO_x, CO₂, H₂O, SO₂) que são posteriormente reduzidos e separados na coluna. Os resultados são apresentados sobre a forma de percentagem de CHNS.

2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A identificação dos grupos funcionais nos adsorventes de origem natural e nos ACs foi conseguida com recurso à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e foi efetuada no modo de transmitância com os adsorventes dispersos em KBr ou diretamente em modo ATR.

Foram preparadas pastilhas com os adsorventes naturais e com os ACs numa mistura com KBr, numa proporção de 1:500. Pesaram-se aproximadamente 0.3 mg dos adsorventes naturais e ACs, aos quais foram posteriormente adicionados 150 mg de KBr. A mistura foi triturada, num almofariz de ágata, até se tornar num pó fino e homogéneo. A mistura foi transferida para um pastilhador e foi submetida a uma pressão de 10 toneladas, durante 5 minutos, como mostra na Figura 2.5. A pastilha foi retirada do pastilhador e foi seca numa estufa a 373 K, sendo depois arrefecida e guardada num exsiccador.



Figura 2.5 – Equipamento usado no FTIR: a) Prensa usada na preparação das pastilhas; b) Espectrofotómetro de infravermelho, em modo ATR.

Para a obtenção do espectro de FTIR, foram efetuados varrimentos num intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , usando 4 cm^{-1} de resolução, num intervalo de 0.5 cm s^{-1} , sendo efetuados um total de 20 varrimentos para cada espectro. Algumas amostras foram também analisadas em modo de ATR, sendo que não foram obtidas diferenças significativas quer em termos de identificação das bandas presentes ou da intensidade das mesmas, entre as duas formas.

2.3.4 Microscopia eletrónica de varrimento e EDX

As amostras a analisar foram reduzidas a pó e colocadas no porta amostras. O mesmo foi soprado sob um fluxo de ar, para remoção de todas as partículas soltas, para que durante a análise, as mesmas não fossem para o detetor. O porta amostras foi posteriormente colocado no interior do aparelho, como ilustrado na Figura 2.6, e a análise foi efetuada, sob uma aceleração de 5 a 15 KV.



Figura 2.6 – Analisador de SEM.

2.3.5 Remoção do azul de metileno, alaranjado de metilo e ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético da fase aquosa

Foram feitos ensaios de remoção do azul de metileno (MB), o alaranjado de metilo (MO) e do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), da fase aquosa.

A quantificação dos corantes e do pesticida foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível, com recurso a células de vidro ou de quartzo, usando o equipamento apresentado na Figura 2.7.



a)



b)

Figura 2.7 – Equipamento usado na quantificação dos corantes e do pesticida: a) espectrofotómetro de ultravioleta / visível, b) células de quartzo.

2.3.6 Definição das retas de calibração

A quantificação dos corantes MB, MO e do pesticida MCPA removido pelos vários adsorventes, só foi possível com recurso a retas de calibração. Inicialmente, foram preparadas soluções mãe para cada corante e para o pesticida em estudo, o que permitiu a preparação de várias soluções padrão de menor concentração.

2.3.6.1 Retas de calibração do azul de metileno

Para o MB preparou-se uma solução mãe de 500 mg dm^{-3} . A partir desta solução foram preparadas sete soluções por diluições sucessivas, e cujas concentrações variaram entre 0.5 e 12.5 mg dm^{-3} , em meio neutro. Foram também preparadas retas de calibração em meio ácido e em meio básico. Todas as diluições necessárias foram realizadas com água destilada, ou com água acidificada, com um pH próximo de 3 (adição de solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$) ou basificada, com pH próximo de 10 (adição de solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Durante a quantificação do MB por espectrofotometria de UV/VIS foi efetuado um varrimento, entre 400 e 800 nm, com vista à identificação dos comprimentos de onda (c.d.o.) característicos, onde a absorvância era máxima. O comprimento de onda de absorvância máximo para o MB foi de 667 nm, sendo o mesmo usado para efetuar as leituras de absorvância para definir a reta de calibração e posteriormente quantificar o MB em solução, em meio neutro.

2.3.6.2 Retas de calibração do alaranjado de metilo

Para o MO, preparou-se uma solução mãe de 500 mg dm^{-3} . A partir desta solução foram preparadas nove soluções por diluições sucessivas, em meio neutro, e cujas concentrações variaram entre 1 e 20 mg dm^{-3} . Foram também preparadas retas de calibração em meio ácido e em meio básico. As diluições foram realizadas com água destilada, ou com água acidificada (solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$) ou basificada (solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Durante a quantificação do MO por espectrofotometria de UV/VIS foi efetuado um varrimento, entre 400 e 800 nm, com vista à identificação dos comprimentos de onda característicos, onde a absorvância era máxima. O comprimento de onda de absorvância máximo foi de 467 nm, em meio neutro ou básico e de 510 nm em meio ácido. Estes c.d.o. foram usados para efetuar as leituras de absorvância para a definição da reta de calibração e posteriormente quantificação do MO, em diferentes meios.

2.3.6.3 Reta de calibração do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético

Preparamos uma solução mãe de MCPA com uma concentração de 500 mg dm⁻³. A partir desta solução foram preparadas oito soluções por diluições sucessivas, e cujas concentrações variaram entre 2.5 e 100 mg dm⁻³, em meio ácido. Todas as diluições necessárias foram realizadas com água destilada acidificada, cujo pH foi previamente ajustado (pH = 3), com uma solução de HCl 1 mol dm⁻³.

Durante a quantificação do pesticida por UV/Vis, foi efetuado um varrimento, entre 200 e 400 nm, para identificar os comprimentos de onda, onde a absorvância era máxima. Para o MCPA foram identificados dois c.d.o., onde a absorvância apresentava um máximo, ou seja, a 228 e a 278 nm. Os dados para a definição das retas de calibração foram obtidos aos dois c.d.o. Para as soluções de MCPA, mais concentradas foi usada a reta de calibração obtida da 278 nm, e para as soluções mais diluídas foi usada a reta de calibração obtida a 228 nm.

2.3.7 Estudo cinético de adsorção do MB

Um parâmetro importante nos estudos de remoção dos poluentes da fase líquida é sem dúvida o tempo necessário para que este processo alcance o equilíbrio. Para determinar o tempo de equilíbrio para a adsorção do MB nos vários adsorventes naturais, pesaram-se de forma rigorosa 25 mg de duas amostras de Teca e Imbondeiro em Erlenmeyers, aos quais foram adicionados 25.0 ml ou 50.0 ml de uma solução contendo 4 mg dm⁻³ de MB. Para determinar o tempo de equilíbrio a partir de soluções concentradas, foi feito o estudo do tempo de equilíbrio para a adsorção do MB no Imbondeiro, usando uma solução contendo 250 mg dm⁻³. As suspensões foram colocadas, sob agitação contínua a 20 rotações por minuto, num banho termostatizado, à temperatura ambiente. A diferentes intervalos de tempo foram retiradas alíquotas que permitiram a quantificação de MB presente em solução. O estudo cinético foi seguido até às 168 horas. A quantidade de MB removida da solução, por grama de adsorvente em função do tempo foi determinada usando a seguinte equação:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{V (C_0 - C_{\text{eq}})}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

Q_{ads} - é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹);

C_0 e C_{eq} - são a concentração inicial e do equilíbrio, respetivamente (mg dm^{-3});

V - é o volume da solução utilizado (dm^{-3});

m - é a massa do adsorvente (g).

2.3.8 Influência da temperatura na adsorção do MB

Para avaliar a influência da temperatura, na adsorção do MB nos vários adsorventes, foram realizados ensaios de adsorção a 298, 305 e 313 K. Para tal pesaram-se, de forma rigorosa, 25 mg de cada adsorvente, que foram colocadas em Erlenmeyers, aos quais foram adicionados 25.0 ml de uma solução contendo o MB, com uma concentração de 8 mg dm^{-3} . Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostatizado, sob agitação contínua, durante 24 horas. A quantidade de MB removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada.

2.3.9 Influência de pH no estudo de adsorção do MB

Para avaliar a influência do pH do meio, na adsorção do MB, pesaram-se de forma rigorosa 25 mg de cada adsorvente natural, que foram colocados em Erlenmeyers aos quais foram adicionados 25.0 mL de uma solução contendo o MB, com uma concentração de 8 mg dm^{-3} . Para o meio ácido, o pH da solução foi ajustado a $\text{pH}=3$, para o meio neutro o pH foi mantido próximo de 7, e em meio básico o pH foi ajustado a 10. Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostatizado, a uma temperatura de 298 K, sob a agitação contínua, durante 24 horas. A quantidade de MB removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada.

2.3.10 Isotérmicas de adsorção do MB

Para proceder à obtenção das isotérmicas de adsorção do MB, pesaram-se, de forma rigorosa, cerca de 25 mg do adsorvente natural, que foram colocadas em vários Erlenmeyers, aos quais foram adicionados 25.0 ml de soluções contendo diferentes concentrações de MB. As concentrações das soluções usadas variaram entre 50 e 400 mg dm^{-3} , e o pH foi mantido próximo de 7. Os Erlenmeyers foram postos no banho termostatizado, a 298 K, sob a agitação contínua, durante 24 horas. Para fins comparativos, foram obtidas isotérmicas de adsorção do MB no AC-Imb-700 e também em ACs preparados previamente, no nosso laboratório, a partir da Teca, por ativação química com

KOH e K_2CO_3 a uma temperatura de 973 K. Para tal, pesaram-se de forma rigorosa cerca de 10 mg de cada AC, que foram colocadas em Erlenmeyers. A cada Erlenmeyer foram adicionados 25.0 ml de uma solução contendo o MB, em meio neutro, e cujas concentrações variaram entre 7.5 e 400 mg dm^{-3} . Após o tempo de equilíbrio, as suspensões foram filtradas e o MB presente em solução foi determinado. Nos outros ACs preparados a partir dos diferentes tipos de biomassa, usados neste trabalho (por limitações das quantidades de ACs disponíveis), foram apenas obtidos alguns valores de quantidades adsorvidas para uma concentração inicial de 250 mg L^{-1} .

2.3.11 Estudos de regeneração dos adsorventes

A desadsorção dos poluentes dos adsorventes saturados ou a sua regeneração, é uma etapa que avaliar se os adsorventes têm possibilidades de serem usados várias vezes antes de serem considerados resíduos. Para tal, os adsorventes começaram por ser completamente saturados com o MB. Pesaram-se, em triplicado e de forma rigorosa, cerca de 25 mg dos adsorventes originais de Restolho e de Imbondeiro, que foram colocadas em Erlenmeyers aos quais foram adicionados 25.0 mL de uma solução contendo MB, com uma concentração de 250 mg dm^{-3} , em meio neutro. Os Erlenmeyers foram colocados num banho termostaticado, a 298 K, sob agitação contínua, durante 24 horas. Os adsorventes saturados com MB, foram separados do sobrenadante e foram colocados a secar na estufa, a 303 K, durante 2 dias. A quantidade de MB adsorvida em cada adsorvente foi determinada como descrito anteriormente, no ponto 2.3.7.

Os adsorventes saturados com MB e secos, como ilustrado na Figura 2.8, foram pesados e colocados em Erlenmeyers. A regeneração teve início com a adição a cada Erlenmeyer, de respetivamente, 25.0 ml de uma solução de NaOH 0.1 mol dm^{-3} , 25.0 ml de uma solução de NaOH 0.01 mol dm^{-3} , 25.0 ml de etanol (CH_3CH_2OH). Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostaticado, a 298 K, sob a agitação contínua, durante 24 horas.

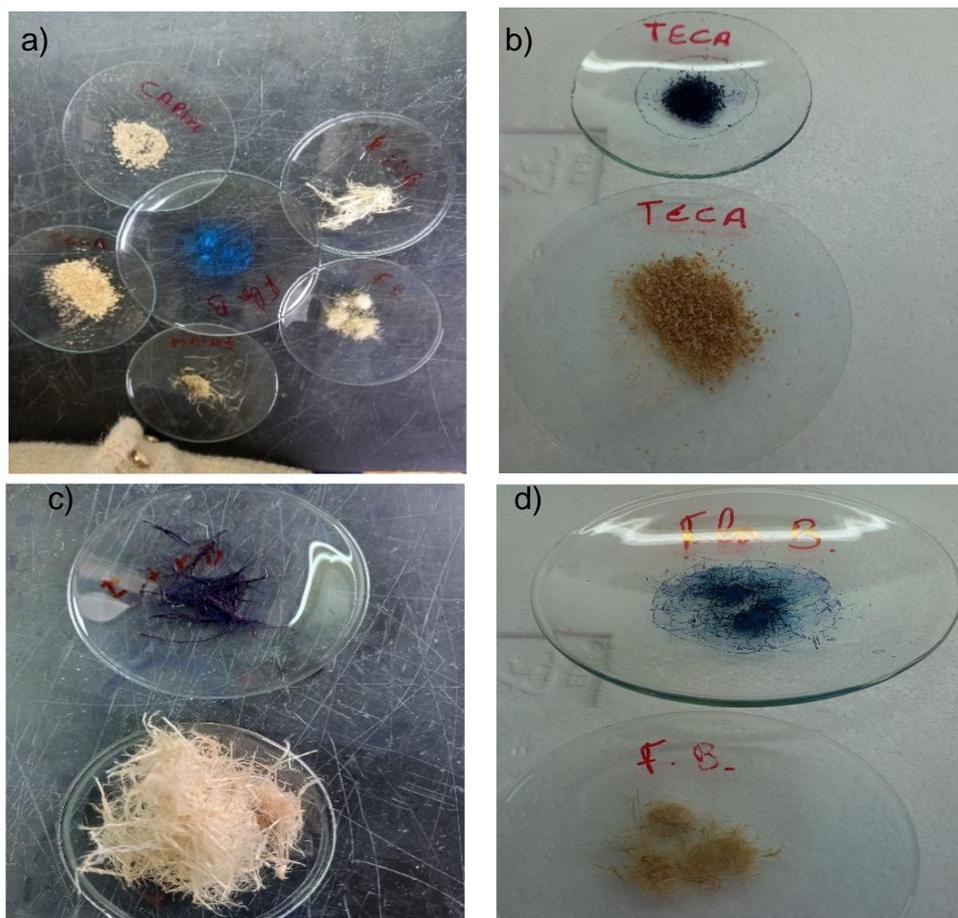


Figura 2.8 – Adsorventes antes e após estarem saturados: a) Vários adsorventes naturais, b) Teca, c) Imbondeiro, d) Flor de Bambu.

Após equilíbrio, os adsorventes foram separados do sobrenadante e colocados a secar na estufa, para serem reutilizados num novo ciclo de adsorção. A quantidade de MB que passou para a solução, ou seja, que desadsorveu, de cada um dos adsorventes, com recurso às diferentes soluções de lavagem, foi quantificada. Os adsorventes regenerados e secos, foram novamente pesados em Erlenmeyers, e procedeu-se a um novo ciclo de adsorção de MB. Após um período de contacto de 24 horas, as quantidades de MB adsorvidas durante o segundo ciclo de adsorção foram determinadas.

2.3.12 Estudo cinético da adsorção do MO

A determinação do tempo de contacto para que a adsorção do MO atinja o equilíbrio foi inicialmente realizada no imbondeiro. Como os adsorventes naturais adsorviam uma quantidade relativamente baixa de MO, os estudos cinéticos foram também realizados usando os ACs da Teca e do Imbondeiro, obtidos por ativação química com KOH a uma temperatura final de 873 K. Pesaram-se de forma rigorosa 25 mg do adsorvente

natural ou 10 mg de cada AC, aos quais foram adicionados 25.0 ml de uma solução contendo 60 mg dm⁻³ de MO. As suspensões foram colocadas, sob agitação contínua a 20 rotações por minuto, num banho termostatizado, à temperatura ambiente. A diferentes intervalos de tempo foram retiradas alíquotas dos diferentes Erlenmeyers que permitiram a quantificação do corante presente em solução. O estudo cinético foi seguido até às 168 horas. A quantidade de MO removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada.

2.3.13 Influência da temperatura na adsorção do MO

Para avaliar a influência da temperatura, na adsorção do MO, foram usados os adsorventes naturais de Restolho e Imbondeiro e foram realizados ensaios de adsorção a 298, 303 e 313 K. Para tal pesaram-se, de forma rigorosa, 25 mg de cada adsorvente, que foram colocados em Erlenmeyers, aos quais foram adicionados 25.0 ml de uma solução contendo o MO, com uma concentração de 50 mg dm⁻³, em meio ácido, ou seja, o pH da solução foi ajustado a 3. Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostatizado, sob agitação contínua, durante 24 horas. A quantidade de MO removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada.

2.3.14 Influência de pH no estudo de adsorção do MO

Para avaliar a influência do pH do meio, na adsorção do MO, foram usados os adsorventes naturais de Restolho e Imbondeiro. Pesaram-se de forma rigorosa 25 mg de cada adsorvente natural, que foram colocadas em Erlenmeyers aos quais foram adicionados 25.0 mL de uma solução contendo o MO. Para o meio ácido, o pH da solução foi ajustado a pH=3, em meio neutro o pH era de 7 e em meio básico o pH foi ajustado a 11. Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostatizado, a uma temperatura de 298 K, sob a agitação contínua, durante 24 horas. A quantidade de MO removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada. De forma semelhante, foi avaliada a influência de pH no estudo de adsorção do MO nos ACs preparados por ativação química, a uma temperatura de 873 K. Para tal, pesaram-se de forma rigorosa 10 mg dos AC de Restolho (AC-R-873) e Imbondeiro (AC-Imb-873) e adicionaram-se 25.0 ml de uma solução de MO.

2.3.15 Isotérmicas de adsorção do MO

Para proceder à obtenção das isotérmicas de adsorção do MO, foram usados os adsorventes naturais, Restolho, Teca e Imbondeiro. Para tal, pesaram-se de forma rigorosa, cerca de 25 mg de cada adsorvente natural, aos quais foram adicionados 25.0 mL de solução de MO, cujas concentrações variaram entre 5 e 100 mg dm⁻³. Os Erlenmeyers foram postos no banho termostaticado, a 298 K, sob a agitação contínua, durante 24 horas. Para fins comparativo, foram também obtidas isotérmicas de adsorção do MO nos carvões ativados da Teca, previamente preparados em laboratório por ativação química com KOH e K₂CO₃ a uma temperatura de 973 K.

Em alguns adsorventes naturais e ACs foram obtidas apenas as quantidades adsorvidas a partir de soluções com uma concentração de 60 ou 100 mg L⁻¹.

2.3.16 Estudo cinético da adsorção do MCPA

Para determinar o tempo de equilíbrio para a adsorção do MCPA, foram usados os ACs obtidos por ativação química com KOH, a uma temperatura final de 873 K. Pesaram-se de forma rigorosa duas amostras de 10 mg, aos quais foram adicionados 25.0 mL de uma solução contendo 250 mg dm⁻³ de MCPA. As suspensões foram colocadas, sob agitação contínua a 20 rotações por minuto, num banho termostaticado, à temperatura ambiente. A diferentes intervalos de tempo foram retiradas alíquotas que permitiram a quantificação do poluente presente em solução. O estudo cinético foi seguido até às 48 horas.

2.3.17 Influência da temperatura na adsorção do MCPA

Para avaliar a influência da temperatura, na adsorção do MCPA, foram usados os os ACs de Restolho e flor de Bambu, preparados por ativação química, a uma temperatura de 873 K. Para fins comparativos, foi feito o estudo da influência de temperatura na remoção de MCPA usando os ACs de Teca, preparado por ativação química com o KOH e K₂CO₃, a uma temperatura de 973 K. Foram realizados ensaios de adsorção a 298 e 313 K. Para tal pesaram-se, de forma rigorosa, 10 mg de cada adsorvente, que foram colocados em Erlenmeyers, aos quais foram adicionados 25.0 ml de uma solução contendo o MCPA, com uma concentração de 100 mg dm⁻³. Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostaticado, sob agitação contínua, durante 24 horas. A quantidade de poluente removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada.

2.3.18 Influência de pH no estudo de adsorção do MCPA

Para avaliar a influência do pH do meio, na adsorção do MCPA, foi usado o AC, previamente preparado em laboratório, a partir da Teca, por ativação química com KOH e K_2CO_3 a uma temperatura de 973 K. Para tal, pesaram-se de forma rigorosa 10 mg de cada AC, que foram colocadas em Erlenmeyers aos quais foram adicionados 25.0 mL de uma solução contendo o MCPA, com uma concentração de 100 mg dm^{-3} . Para o meio ácido, o pH da solução foi mantido próximo de 3, para o meio neutro o pH foi ajustado a 7, e em meio básico o pH foi ajustado a 10. Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostatizado, a uma temperatura de 298 K, sob a agitação contínua, durante 24 horas. A quantidade de MCPA removida da solução, por grama de adsorvente foi determinada.

2.3.19 Isotérmicas de adsorção do MCPA

Verificamos que a quantidade de MCPA removida pelos diferentes adsorventes naturais era muito baixa. Assim quisemos avaliar a possibilidade de utilizar os ACs preparados a partir dos 5 tipos de biomassa na remoção de MCPA. Para proceder à obtenção das isotérmicas de adsorção do MCPA, foram usados os ACs obtidos a partir de restolho e flor de bambu, por ativação química com KOH a uma temperatura final de 873 K. Para fins comparativos, o mesmo procedimento foi usado para a obtenção das isotérmicas de adsorção de MCPA em ACs, preparados anteriormente no nosso laboratório, a partir da serradura de Teca, por ativação química com KOH ou K_2CO_3 , a temperatura de 973 K. Para tal, pesaram-se de forma rigorosa cerca de 10 mg de cada AC, que foram colocadas em Erlenmeyers. A cada Erlenmeyer foram adicionados 25.0 ml de uma solução contendo o MCPA, em meio ácido, e cujas concentrações variaram entre 15 e 200 mg dm^{-3} . Os Erlenmeyers foram colocados no banho termostatizado, a uma temperatura de 298 K e sob a agitação contínua, de 20 rotações por minuto, durante 24 horas. Após o tempo de equilíbrio, procedeu-se à quantificação do MCPA presente na solução e à determinação da capacidade máxima de adsorção dos diferentes ACs.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados relativos à seleção, preparação, caracterização dos adsorventes naturais e dos respetivos carvões ativados e utilização dos mesmos na remoção do MB, MO e MCPA da fase aquosa.

Os ACs foram preparados por ativação química com KOH, a uma temperatura de 873 ou 973 K, usando o procedimento muito semelhante ao usado em trabalhos realizados por outros elementos do grupo de trabalho, com outros precursores. O rendimento da ativação química variou entre 17% para a flor de Bambu e os 21% para a Teca.

Os adsorventes naturais e os carvões ativados preparados a partir dos mesmos foram caracterizados química e fisicamente. A análise elementar forneceu informações sobre a percentagem de C, H, N, S e O. O FTIR permitiu identificar os grupos funcionais presentes na superfície nos vários adsorventes e a microscopia eletrónica de varrimento com EDX permitiu identificar a presença de porosidade e de alguns heteroátomos nos diferentes adsorventes. Foi também determinado o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

3.1 Análise elementar e determinação do pH no ponto de carga zero

A análise elementar permitiu determinar a percentagem de CHNS em cada adsorvente e os resultados obtidos estão incluídos na Tabela 3.1. A análise elementar foi efetuada nos ACs e verificou-se que os mesmos apresentam teores de carbono muito elevados. O AC preparado a partir da Teca apresenta o teor de carbono mais elevado, ou seja 78.3 % e AC preparado a partir de restolho apresenta o teor em carbono mais baixo, na ordem de 69.3%. As percentagens de nitrogénio e de hidrogénio são relativamente baixas na maioria dos ACs, estando por vezes abaixo do limite de deteção do aparelho. A exceção foi verificada nos ACs preparados a partir de flor de Maia e de flor de Bambu, que apresentam percentagens de nitrogénio de 2.7 e 1.3%, respetivamente. Em todos os ACs preparados a partir dos cinco tipos de biomassa não se detetou a presença de enxofre. No entanto, nos ACs preparados a partir dos precursores mais macios, como flor de bambu e restolho a presença de cinzas era perceptível, embora os mesmos fossem ativados a 873 K.

Os valores do pH no ponto de carga zero foram determinados quer nos adsorventes naturais quer nos respetivos ACs e estão incluídos na Tabela 3.1. Os adsorventes naturais apresentam valores de pH_{pcz} com um carácter ácido, enquanto os ACs apresentam um valor de pH_{pcz} entre 6.67 e 7.74, ou seja, apresentam um carácter essencialmente neutro, ou ligeiramente básico.

Tabela 3.1 - Composição elementar dos ACs, preparados por ativação química com KOH, a 873 K e pH no ponto carga zero dos vários adsorventes.

Amostra	Composição elementar / %				pH _{Pcz}	
	N	C	H	S	AC	Respetivo adsorvente natural
AC_R_KOH_873	0.7	69.3	0.1	--	7.4	4.4
AC_T_KOH_873	0.4	78.3	1.2	--	7.1	4.7
AC_I_KOH_873	0.6	72.1	--	--	6.9	5.4
AC_FB_KOH_873	1.3	70.5	0.1	--	6.7	5.1
AC_FM_KOH_873	2.7	70.5	0.9	--	7.7	4.6

3.2 Caracterização dos adsorventes por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

A identificação dos grupos funcionais nos adsorventes naturais e nos ACs foi feita com base nos espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em modo de transmitância com KBr ou por reflexão total atenuada (ATR) que é uma técnica padrão mais fácil de usar. Os espectros de infravermelho obtidos nos vários adsorventes naturais, nos ACs preparados a partir dos mesmos e nos adsorventes naturais saturados com MB, estão apresentados nas Figuras 3.1 a 3.5.

A obtenção destes espectros tinha como objetivo identificar as diferenças entre os precursores e os ACs obtidos por ativação química e ainda identificar algumas bandas características dos poluentes em estudo e que ficam retidos nos adsorventes, quando estes se encontram saturados. Como os espectros obtidos nos vários adsorventes naturais e nos respetivos ACs são relativamente semelhantes, os mesmos foram discutidos em simultâneo e apenas as diferenças significativas foram discutidas separadamente.

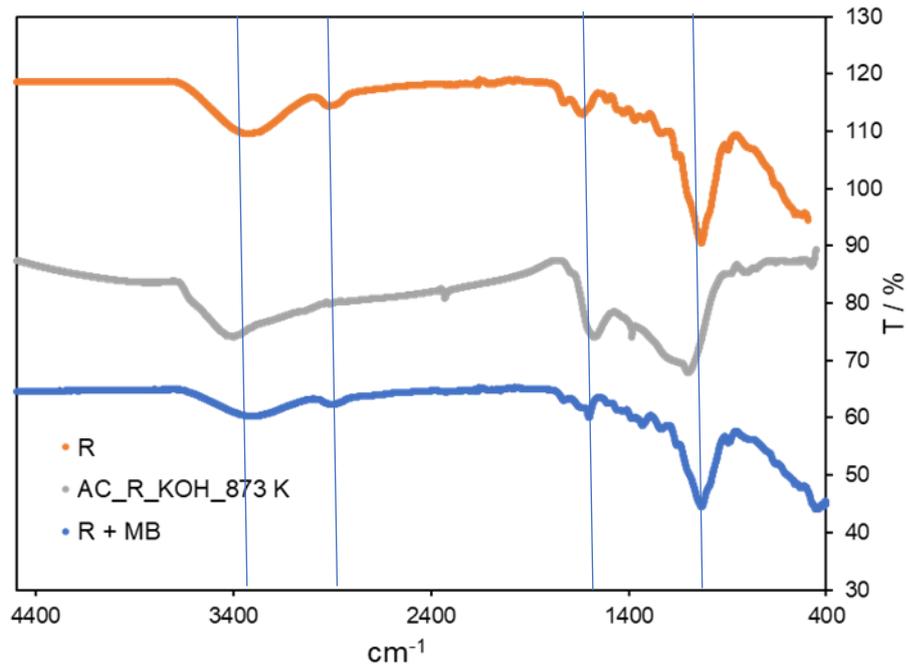


Figura 3.1 - Espectros de FTIR obtidos no Restolho, no Restolho saturado com MB e no AC preparado a partir de Restolho, por ativação química, com KOH, a 873 K.

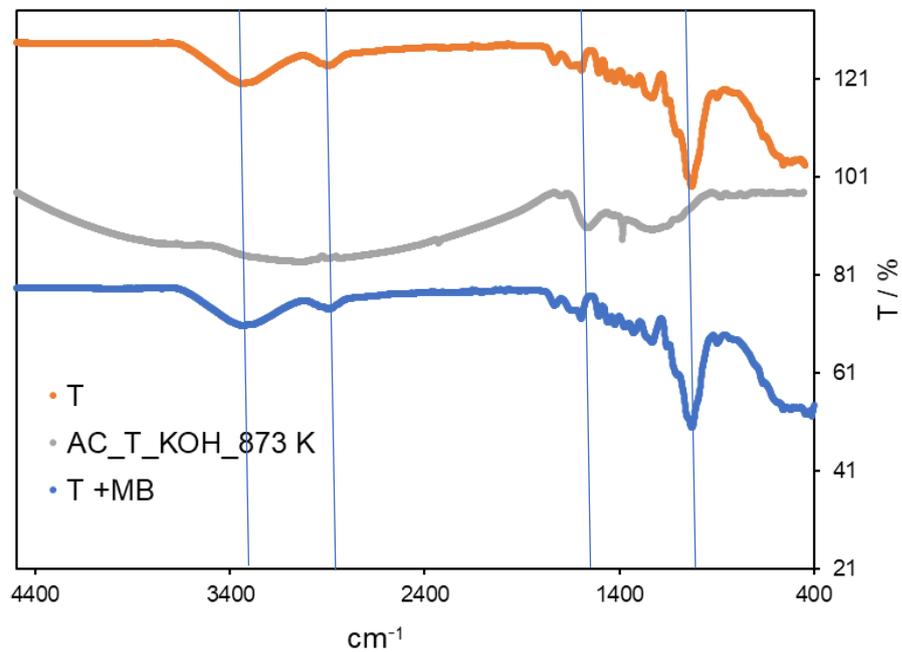


Figura 3.2 - Espectros de FTIR obtidos na Teca, na Teca saturada com MB e no AC preparado a partir de Teca, por ativação química, com KOH, a 873 K.

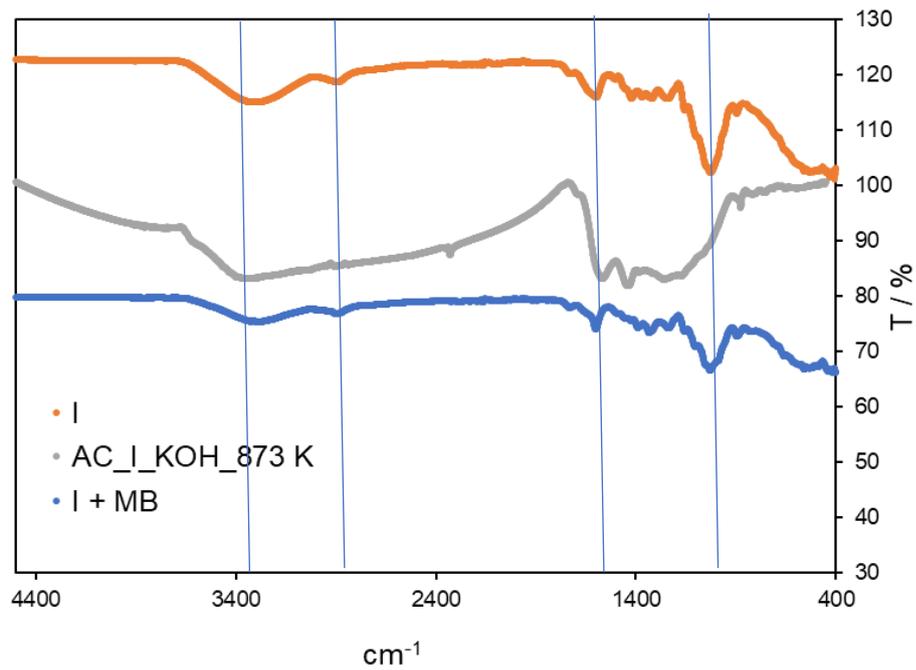


Figura 3.3 - Espectros de FTIR obtidos no Imbondeiro, no Imbondeiro saturado com MB e no AC preparado a partir de Imbondeiro, por ativação química, com KOH, a 873 K.

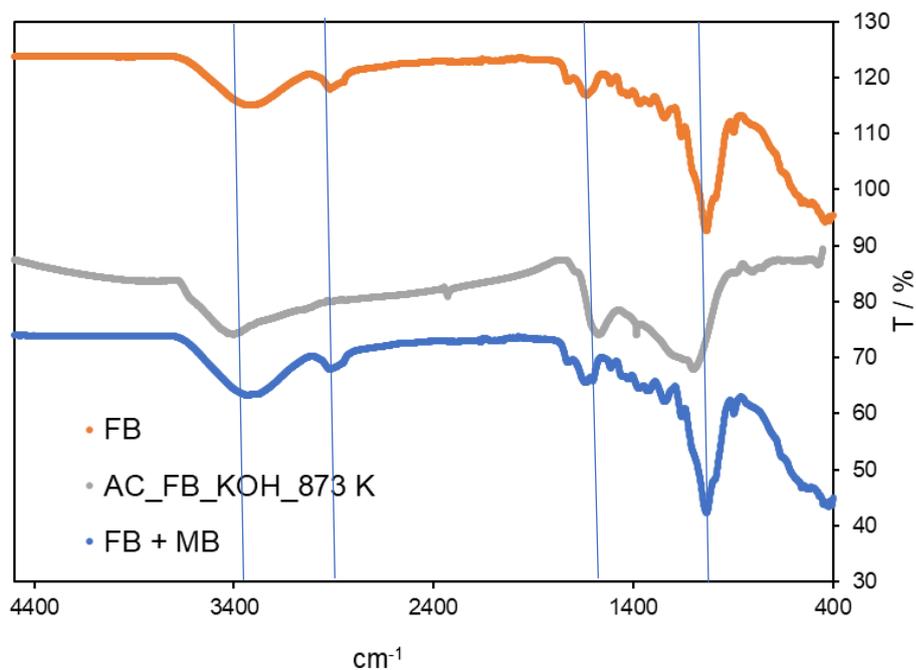


Figura 3.4 - Espectros FTIR obtidos na flor de Bambu, na flor de Bambu saturada com MB e no AC preparado a partir da flor de Bambu, por ativação química, com KOH, a 873 K.

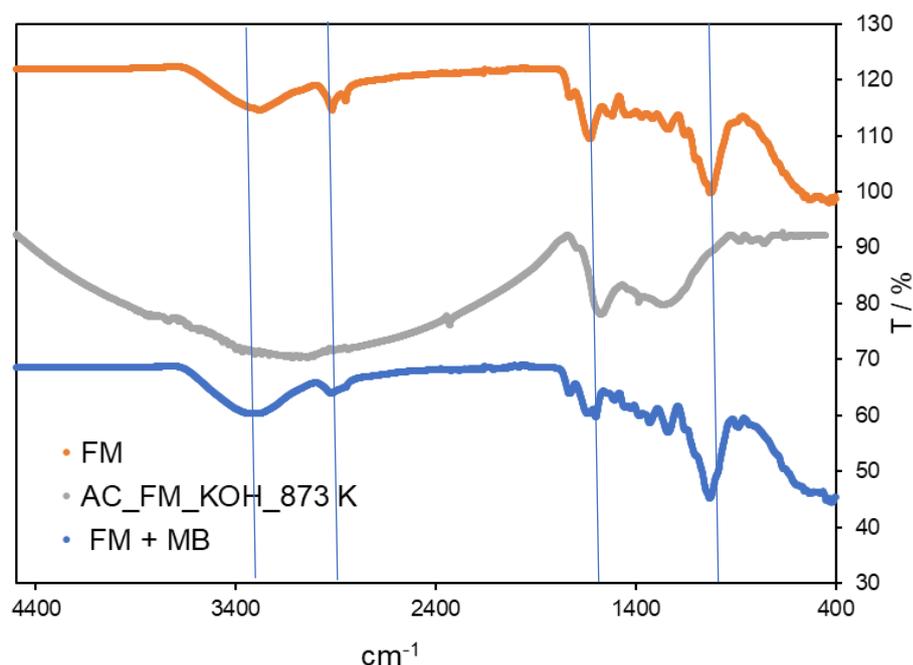


Figura 3.5 - Espectros de FTIR obtidos na flor de Maia, na flor de Maia saturada com MB e do AC preparado a partir da flor de Maia, por ativação química, com KOH, a 873 K.

Todos os adsorventes naturais apresentam bandas que de um modo geral são características de materiais lenhocelulósicos. Os grupos predominantes neste tipo de materiais são os fenólicos, carbonilos, esteres, éteres e hidroxilo existentes em diferentes combinações. Nas Figuras 3.1 a 3.5, os espectros de cor alaranjada (correspondentes aos adsorventes naturais) e os de cor azul (correspondentes aos adsorventes naturais saturados em MB), apresentam uma banda larga e bem definida entre os 3200 e 3600 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída às vibrações em modo de estiramento do grupo O–H ou à presença de grupos NH, sendo que as bandas destes dois grupos funcionais podem estar sobrepostas. As bandas, com uma intensidade mais baixa, por volta de 2889 cm^{-1} , correspondem às vibrações C–H, nos grupos metilo e metileno em modo de vibração simétrico e assimétrico. Sendo que estas últimas são praticamente imperceptíveis nos ACs.

A banda, entre 1100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , pode ser atribuída às vibrações na ligação C–O, num grupo C–OH primário ou secundário. Estes grupos hidroxilo são característicos da componente celulósica dos materiais adsorventes naturais usados neste trabalho e não estão presentes nos respectivos ACs.

Nos vários espectros, a linha a cinza, correspondente aos ACs, que também apresentam uma banda, mas de menor intensidade à observada nos precursores, por volta dos 3400 cm^{-1} , mas que está mais deslocada para números de onda mais elevados, e que pode ser atribuída ao grupo O-H ou NH. A menor intensidade desta banda indica a presença de uma menor quantidade de grupos hidroxilos, que podem estar presentes sobre a forma de ácidos carboxílicos, o que está de acordo com a obtenção de valores de pH_{pcz} mais elevados nos ACs. A banda por volta dos 2800 e 3000 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação C-H numa hibridação sp^3 ou sp^2 .

As bandas identificadas entre 1510 a 1750 cm^{-1} , e que apresentam uma maior intensidade nos ACs, podem ser atribuídas à presença de grupos C=C, C=O e NO. Nos vários espectros identificam-se várias bandas de menor intensidade entre 1300 e 1570 cm^{-1} que podem ser atribuídas à vibração e flexão no plano da ligação C-H e a deformações na ligação C-O, presentes em grupos fenólicos.

3.3 Caracterização dos adsorventes por SEM e por EDX

Para a obtenção das imagens em microscopia eletrónica de varrimento usamos um microscópio eletrónico de varrimento da Phenom ProX Desktop e as várias imagens obtidas estão apresentadas na Figura 3.6 a) a j).

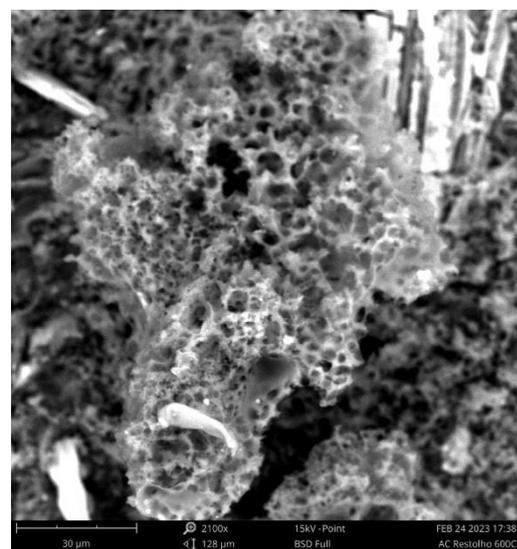
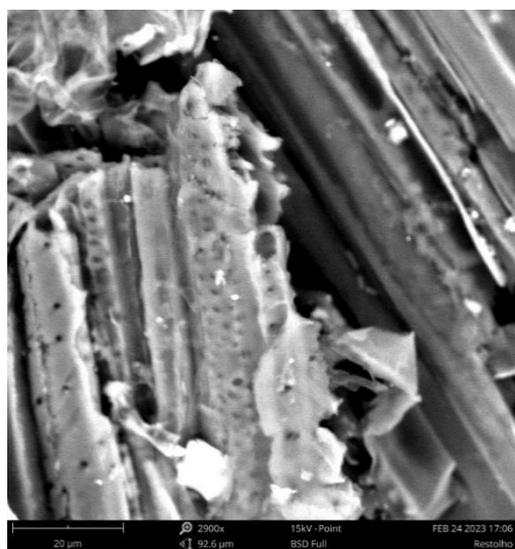
No que respeita aos ACs obtidos a partir dos diferentes precursores verifica-se a ocorrência de uma abertura da porosidade, quando comparado com o respectivo precursor, como ilustrado na Figura 3.6 (a-b; c-d; e-f; g-h; i-j). No entanto, também é possível observar que a estrutura geral dos precursores é mantida. Em particular nos ACs produzidos a partir do restolho e do imbondeiro, a presença de fibras alongadas é bem notória.

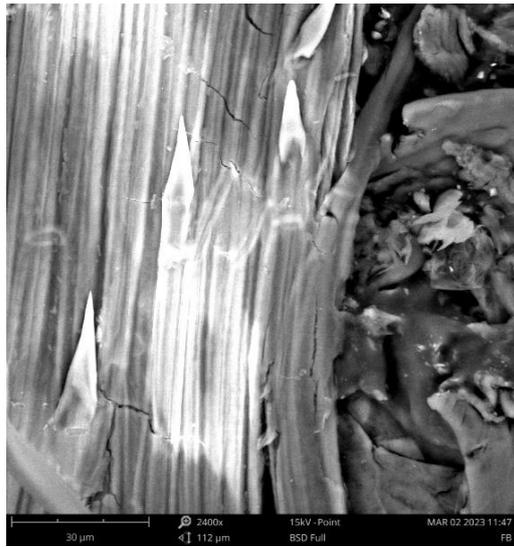
Os ACs foram preparados por ativação química com KOH, e em algumas imagens observa-se a presença de partes mais brancas que por EDX foram atribuídas à presença do agente ativante, ou seja, ao KOH. Foi notório que nos precursores originais a percentagem do oxigénio era superior quando comparada com os ACs, tendo sido também identificados a presença de alguns componentes inorgânicos, tais como a presença de cálcio, silício, sódio, como apresentado na Tabela 3.2.

No caso particular na flor de Bambu e na flor de Maia, o nitrogénio foi identificado em quantidades que atingiram o 7.1 e 6.2%, respetivamente. Os dados da Tabela foram obtidos por EDX, mas nos ACs preparados a partir de flor de Bambu e da flor de Maia, a análise elementar também confirmou a presença de nitrogénio.

Tabela 3.2 - Composição elementar nos adsorventes naturais e nos ACs obtida por EDX.

Amostra	%					
	N	C	O	Si	Ca	K
Restolho	--	30.0	65.6	3.5	--	
Teca	--	39.9	60.1	--	--	
Imbondeiro	--	34.1	66.9		--	
Flor de Bambu	7.1	27.1	65.6		--	
Flor de Maia	6.2	25.9	68.2	3.9	--	
AC_Restolho_873	--	45.2	53.5	--	--	1.5
AC_Teca_873		48.2	51.3	--	0.5	--
AC_Imbondeiro_873	--	49.8	49.2	--	0.4	0.6
AC_flor de Bambu_873	--	47.5	51.3	1.2	--	--
AC_flor de Maia_873		48.8	51.2		--	--

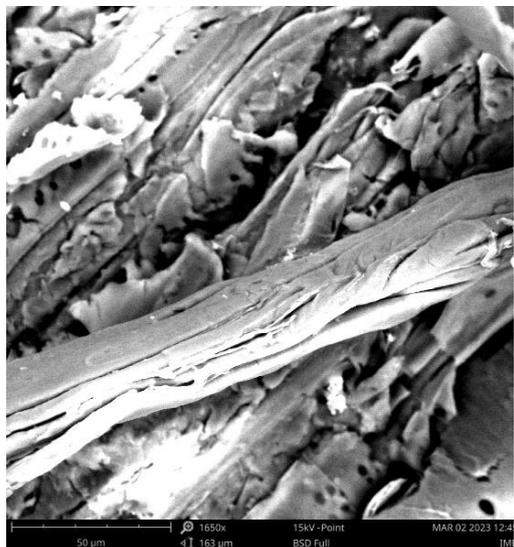




c)



d)



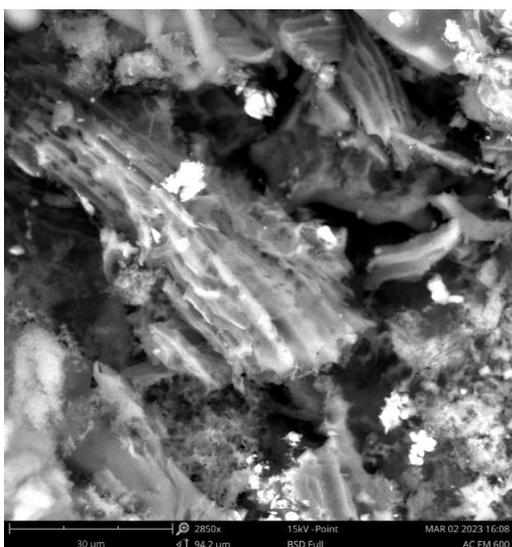
e)



f)



g)



h)

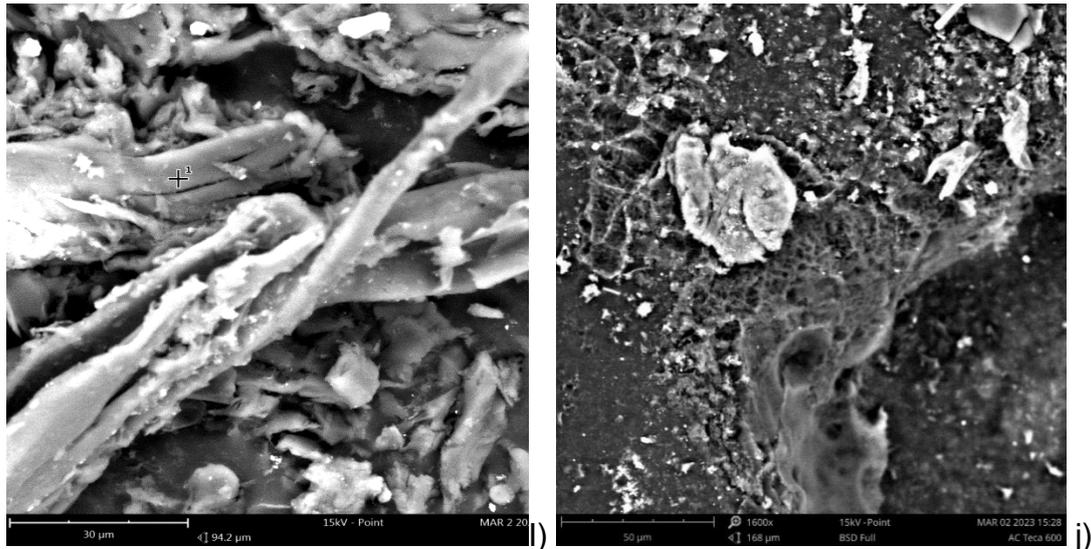


Figura 3.6 – Imagens de SEM: a) Restolho, b) AC de Restolho, c) Flor de bambu, d) AC de Flor de Bambu, e) Imbondeiro, f) AC de Imbondeiro, g) Flor de Maias, h) AC de Flor de Maias, i) Teca, j) AC de Teca.

3.4 Remoção do MB, MO e MCPA da fase líquida

Foram feitos vários ensaios de adsorção do MB, MO e de MCPA nos adsorventes naturais e nos respectivos ACs, com o objetivo de averiguar a possibilidade de utilização destes adsorventes na remoção de poluentes, com ênfase para a remoção de corantes e herbicidas, presentes em meio aquoso.

Os poluentes presentes em solução aquosa foram quantificados por UV-Vis. Os comprimentos de onda (c.d.o.) de absorvância máxima dos corantes e do pesticida foram previamente identificados, sendo de 667 nm para o MB, 467 nm para o MO em meio neutro ou básico e 510 nm em meio ácido e 228 e 280 nm para o MCPA. Estes c.d.o. foram identificados com base nos espectros apresentados nas Figuras 3.7 a 3.9.

Para determinar as quantidades dos corantes, MB e MO e do pesticida, MCPA, removidas pelos diferentes adsorventes utilizou-se a espectrofotometria de UV/Vis. A quantificação dos mesmos foi feita com recurso a um padrão externo, o que levou à preparação de retas de calibração específicas para as diferentes condições de trabalho utilizadas e que estão apresentadas nas Figuras 3.10 a 3.12, respetivamente para o MB, MO e MCPA.

As retas de calibração apresentam uma boa linearidade, nas gamas de concentrações utilizadas e os coeficientes de correlação encontram-se muito próximos de 1.

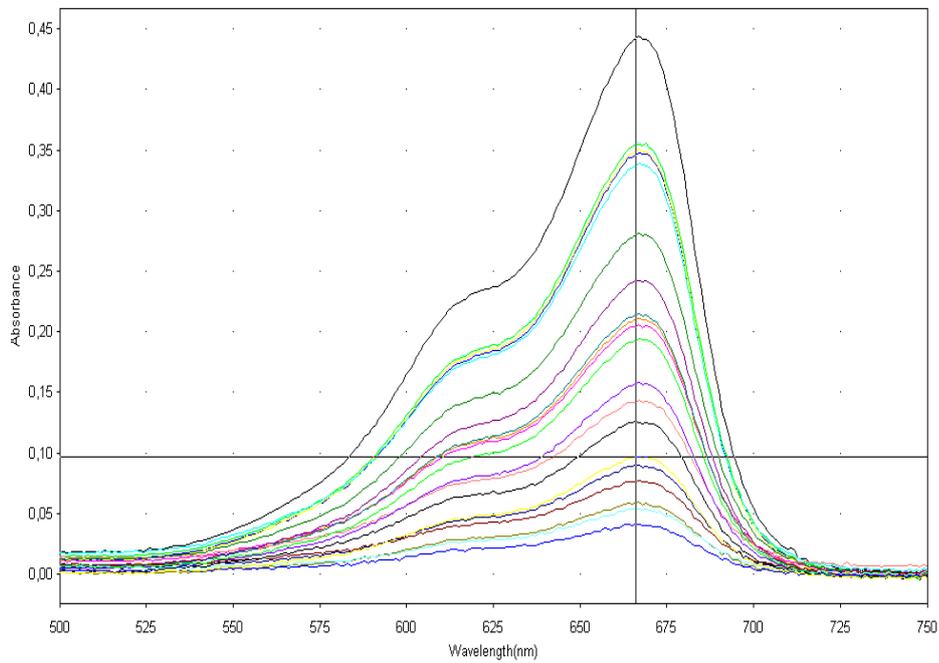


Figura 3.7 – Espectro de UV/Vis com o comprimento de onda de absorvância máxima do azul de metileno.

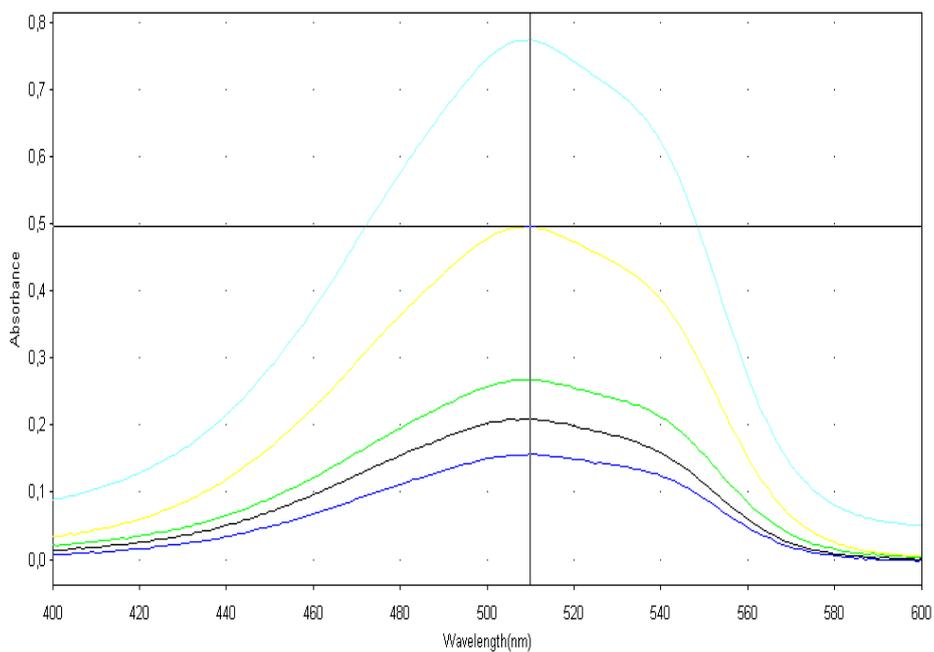


Figura 3.8 – Espectro de UV/Vis com o comprimento de onda de absorvância máxima do alaranjado de metilo, em meio ácido.

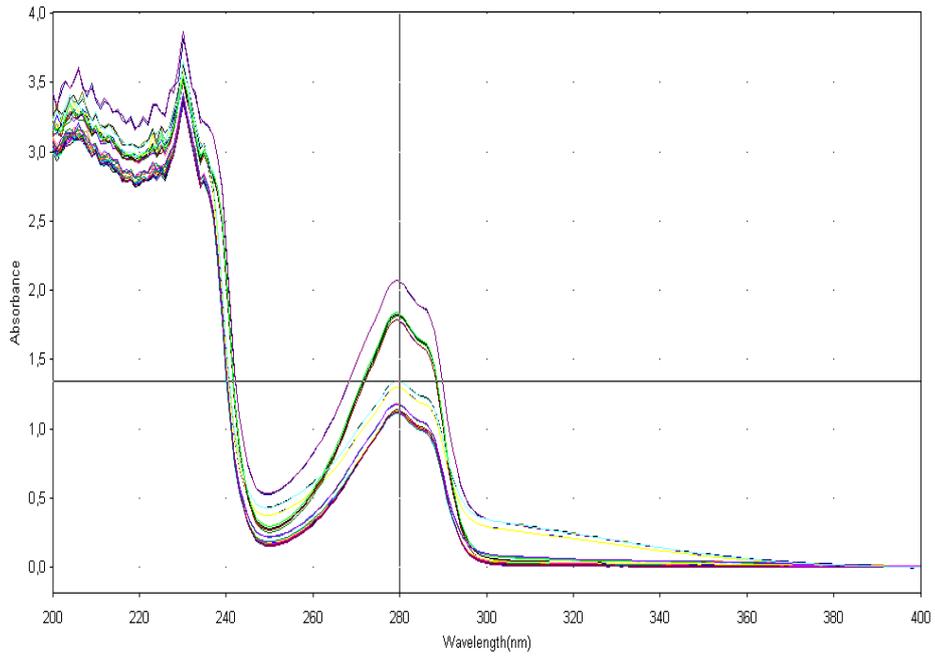


Figura 3.9 – Espectro de UV/Vis, com comprimento de onda de absorvância máxima para o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético.

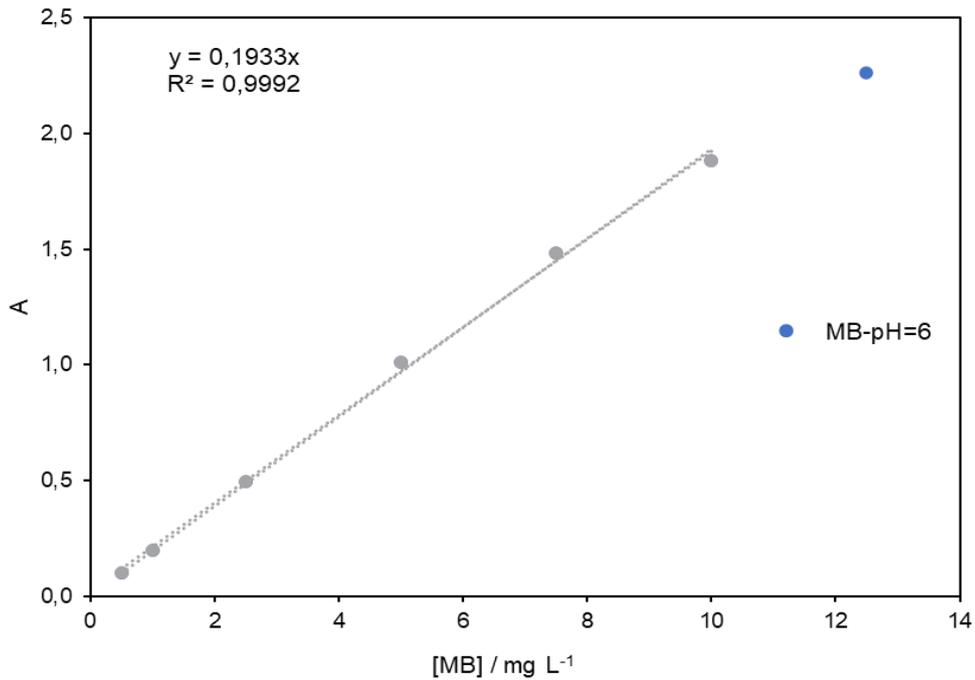


Figura 3.10 - Retas de calibração para o azul de metileno, obtida a pH = 6

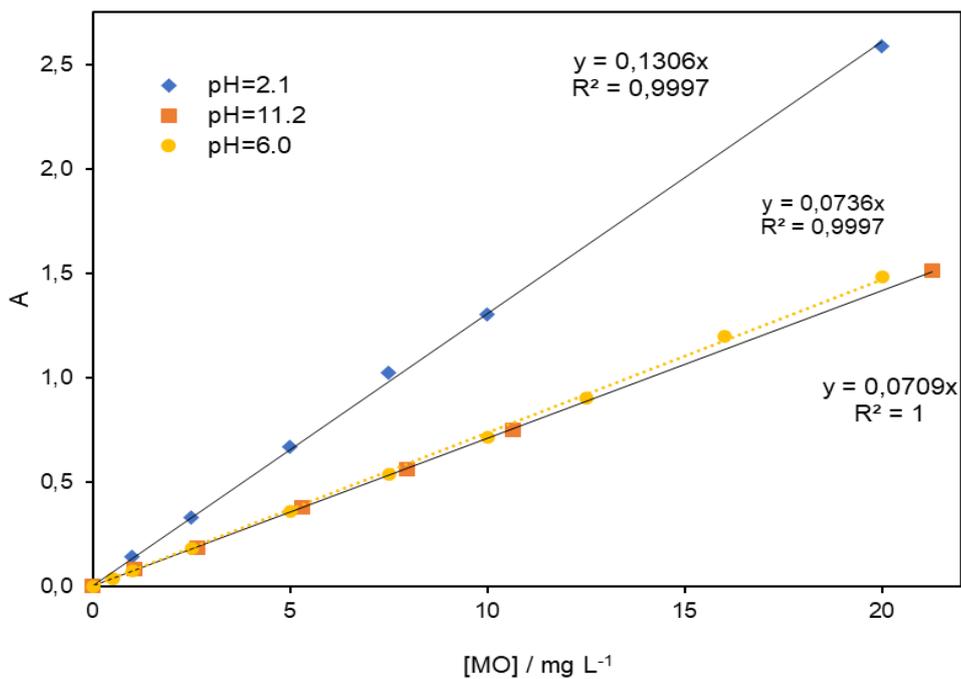


Figura 3.11 - Retas de calibração do alaranjado de metilo, obtidas em meio ácido, neutro e básico.

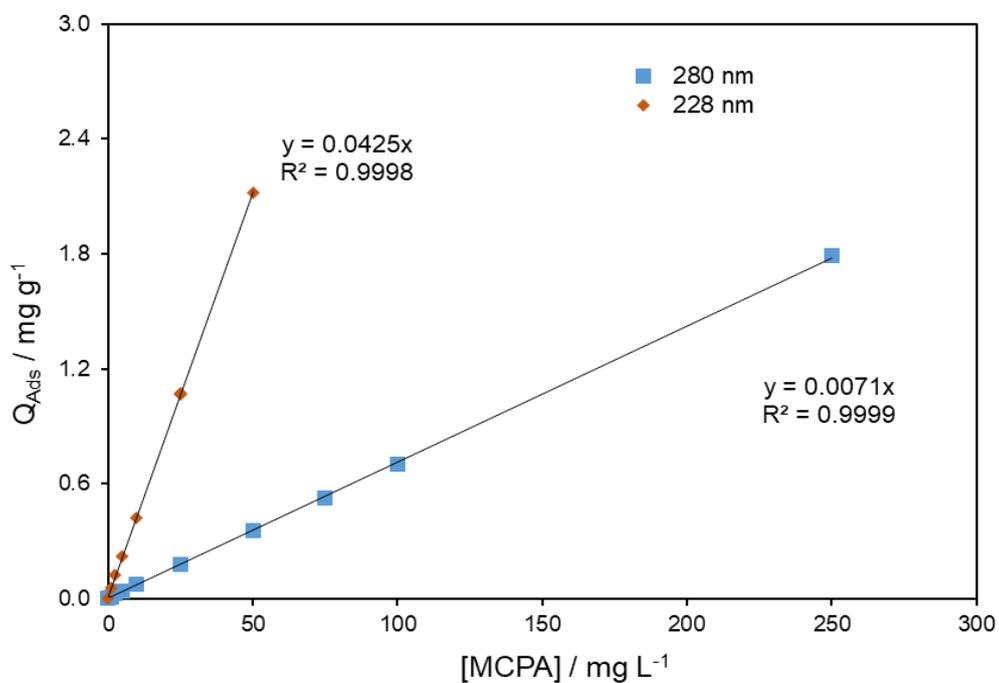


Figura 3.12 - Retas de calibração para o MCPA, obtidas a 228 e 280 nm, a pH = 3.

3.4.1 Estudo cinético do MB

O estudo cinético é uma fase importante nos estudos de remoção dos poluentes da fase líquida, pois permite determinar o tempo necessário para que este processo alcance o equilíbrio. Os resultados do estudo cinético do MB, para concentrações relativamente baixas, estão apresentados na Figura 3.13. O tempo de equilíbrio para a adsorção do MB foi de aproximadamente 48 horas, para os ensaios realizados a partir de soluções diluídas. A Teca e Imbondeiro, mostraram comportamentos semelhantes no que diz respeito à quantidade máxima de MB adsorvida. Quando os adsorventes foram colocados num volume de solução mais pequeno, o equilíbrio é atingido mais rapidamente, ou seja, após 2 horas e a percentagem de remoção de MB atinge os 100%. Quando os dois adsorventes foram colocados em contacto com um maior volume de solução, com a mesma concentração, o equilíbrio demorou mais tempo a ser alcançado. Como um maior volume de solução contém uma maior quantidade de MB, a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente é muito superior. Após atingir o tempo de equilíbrio, ambos os adsorventes removeram aproximadamente a mesma quantidade de MB, ou seja, 1.6 e 3.8 mg g⁻¹, a partir de 25 ou 50 ml de solução, com uma concentração inicial de 4 mg dm⁻³.

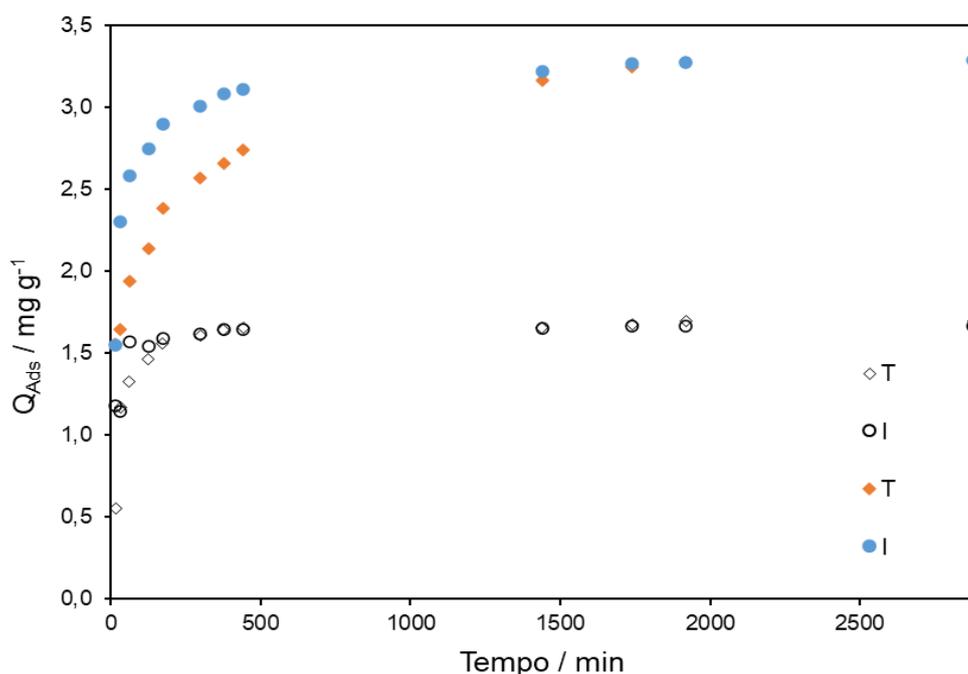


Figura 3.13 - Estudo cinético de adsorção do MB nos adsorventes naturais, Tectona e Imbondeiro, usando 25 ou 50 ml de uma solução contendo 4 mg dm⁻³ de MB. Os símbolos fechados correspondem aos ensaios efetuados com um maior volume de solução de MB.

No decorrer dos trabalhos verificamos que as quantidades de MB adsorvidas nos vários adsorventes naturais eram relativamente elevadas e neste caso optamos por fazer o estudo cinético da adsorção do MB, mas a partir de uma solução contendo 250 mg dm^{-3} . Os resultados estão apresentados na Figura 3.14. A avaliação do tempo de equilíbrio para a adsorção do MB foi prolongada até um tempo de contacto de 168 h. No entanto, o equilíbrio de adsorção foi atingido após 48 h e como após 24 h de contacto a quantidade de MB adsorvida era superior a 90% e por conveniência de trabalho optamos por utilizar, nos ensaios posteriores, um tempo de contacto de 24 h.

Os dados do estudo cinético da adsorção do MB no Imbondeiro foram analisados com recurso a equações de pseudo primeira e pseudo segunda ordem e as representações gráficas estão incluídas nas Figuras 3.15 e 3.16. Com base nos dados apresentados na Tabela 3.3, verifica-se que a representação de pseudo primeira ordem apresenta uma melhor correlação com os dados experimentais. No entanto, a quantidade máxima adsorvida pela equação de pseudo segunda ordem esta mais próximo do valor experimental daí se possa deduzir que a adsorção do MB no Imbondeiro é essencialmente uma reação de pseudo segunda ordem.

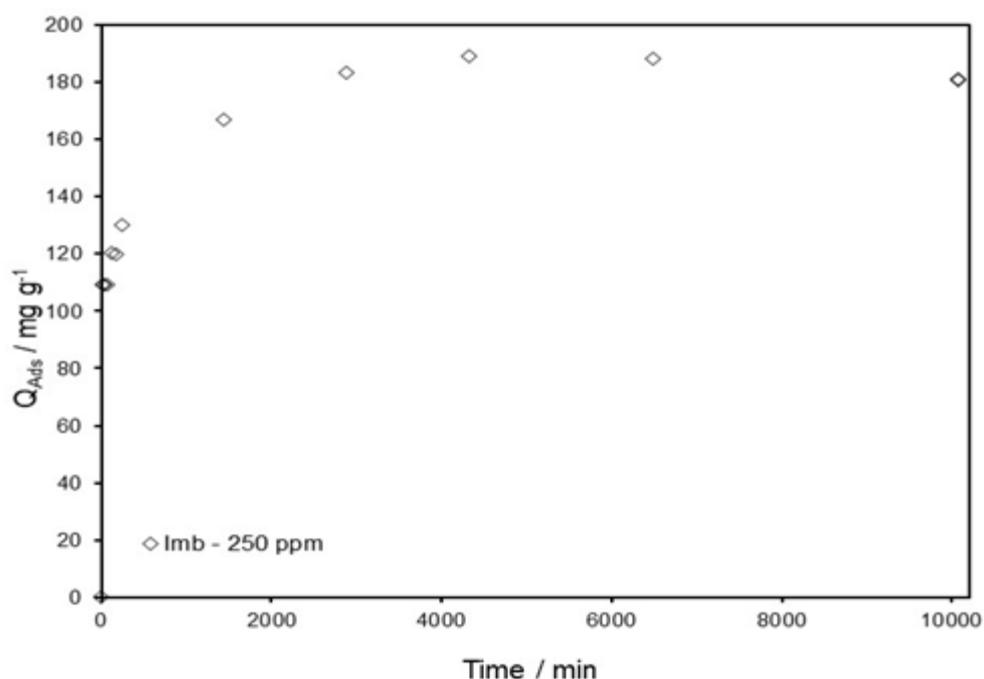


Figura 3.14 - Estudo cinético de adsorção do MB no Imbondeiro, usando uma solução contendo 250 mg dm^{-3} de MB.

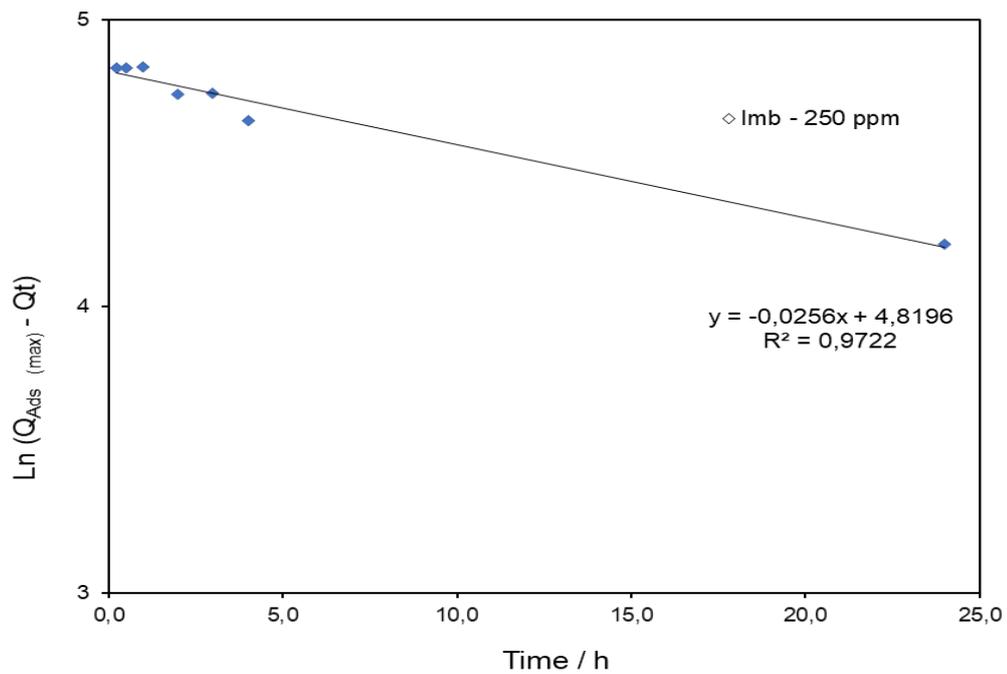


Figura 3.15 - Representação de pseudo primeira ordem para a adsorção do MB no Imbondeiro.

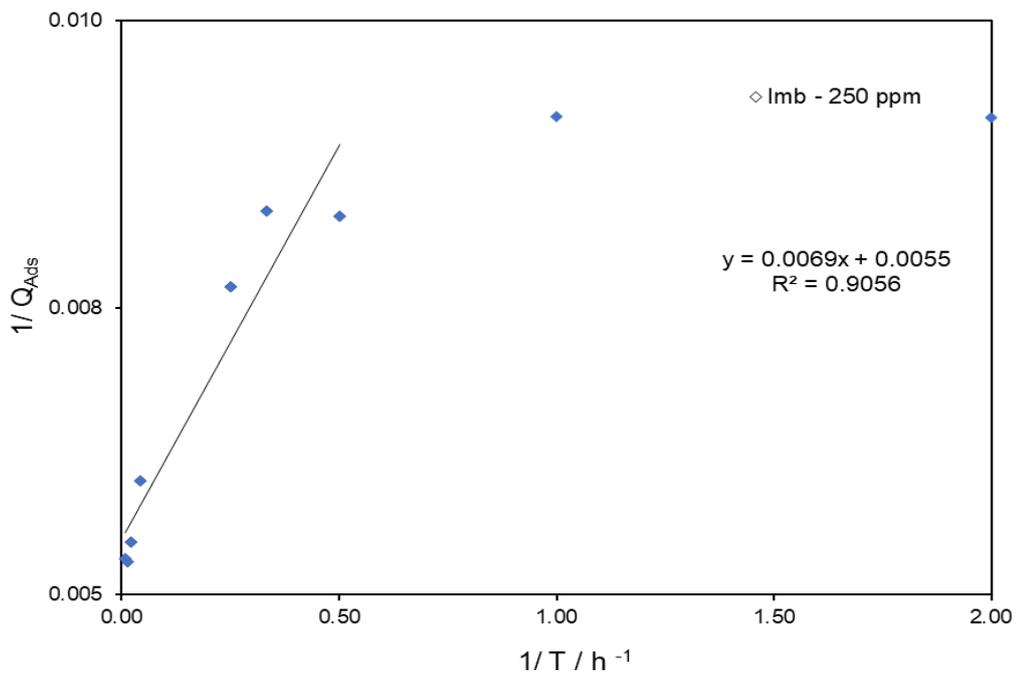


Figura 3.16 - Representação de pseudo segunda ordem para a adsorção do MB no Imbondeiro.

Tabela 3.3 - Parâmetros da aplicação das equações de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. O estudo cinético foi realizado no imbondeiro a partir de uma solução de 250 mg L⁻¹ de MB.

Adsorventes	Q _{max, exp} /mg g ⁻¹	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			
		Q _{max1, cal1} /mg g ⁻¹	K ₁ /h ⁻¹	R ²	Q _{max, cal2} /mg g ⁻¹	V ₀ / mg g ⁻¹ h ⁻¹	K ₂ /h ⁻¹	R ²
Imbondeiro	156.8	123.9	0.0256	0.97	181.8	144.9	0.01	0.91

3.4.2 Influência de temperatura na adsorção do MB

Para avaliar o efeito da temperatura, os ensaios de adsorção do MB, no diferentes adsorventes naturais, foram realizados a 298, 305 e 313 K e os resultados estão apresentados nas Figuras 3.17 a 3.21.

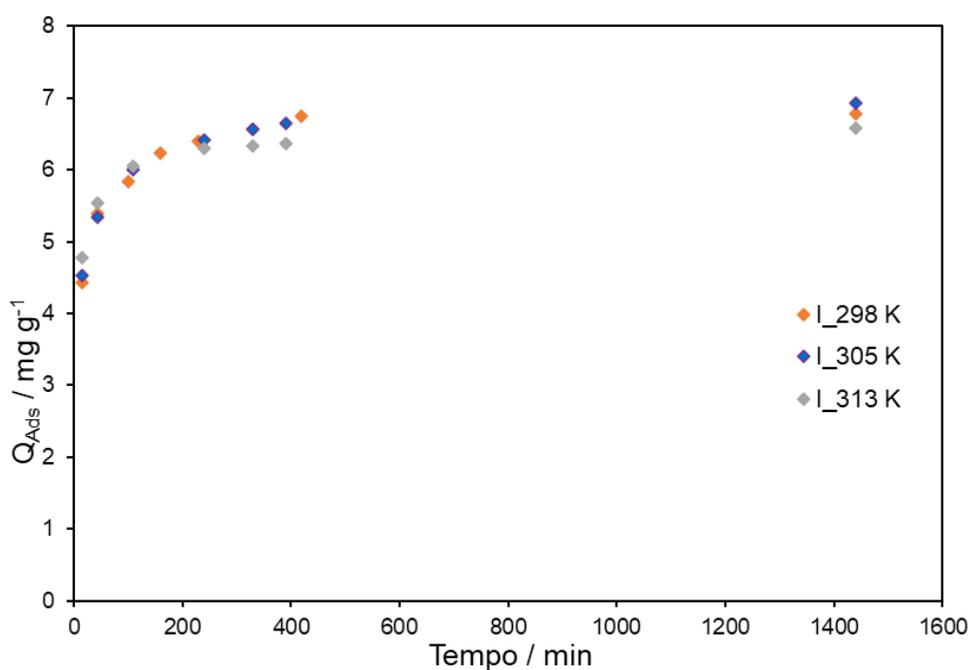


Figura 3.17 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a Imbondeiro como adsorvente.

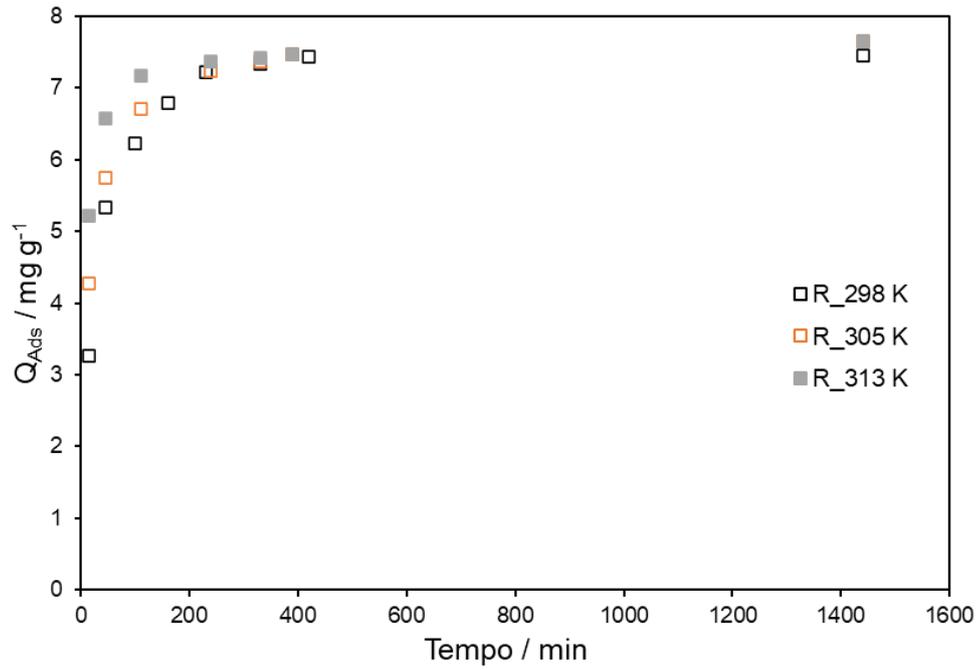


Figura 3.18 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a Restolho como adsorvente.

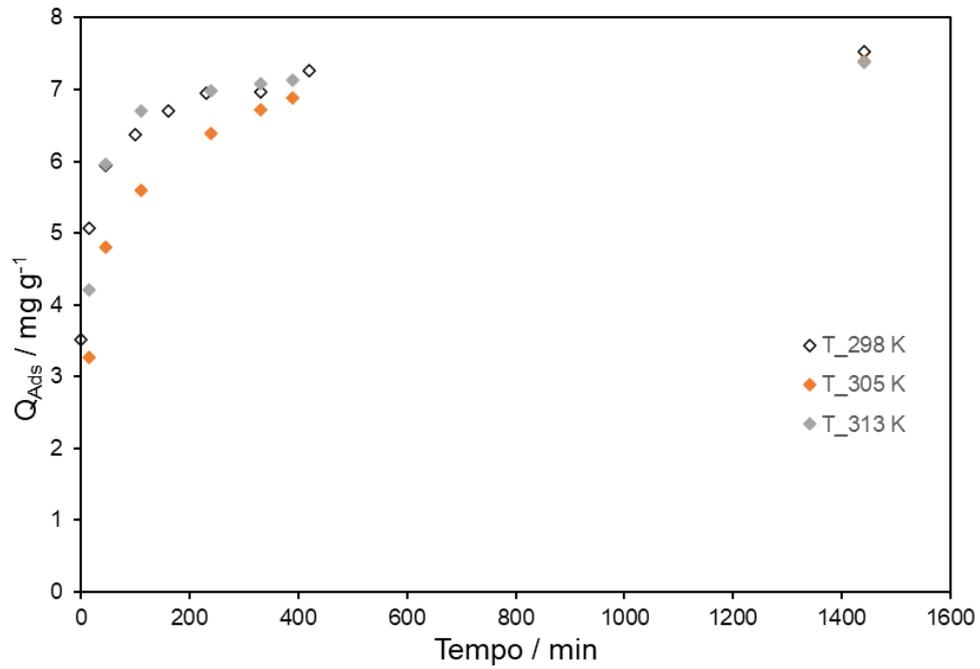


Figura 3.19 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a Teca como adsorvente.

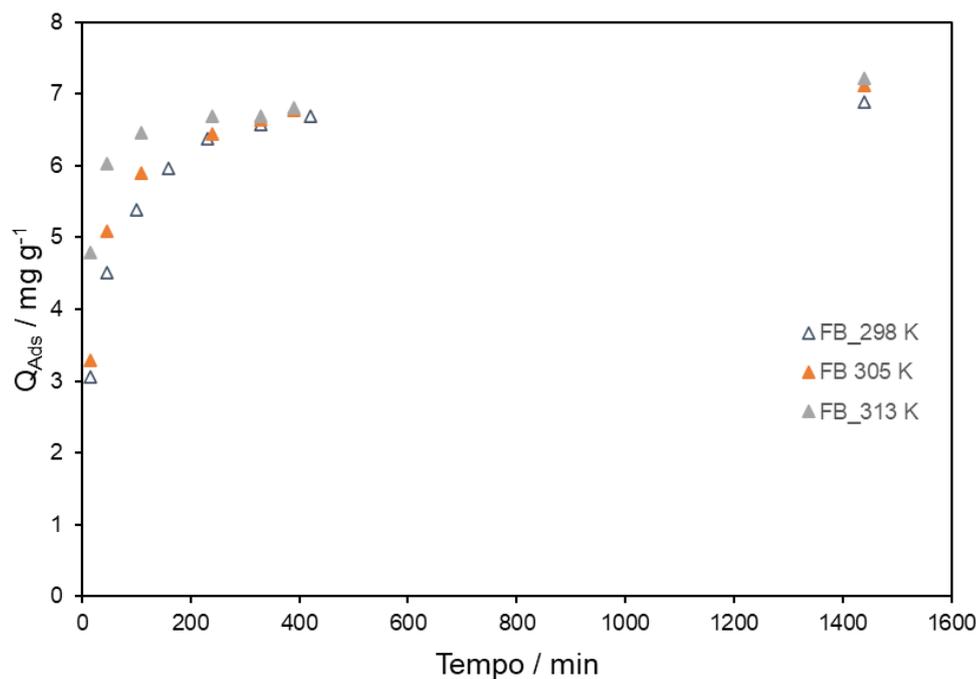


Figura 3.20 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a flor de Bambu como adsorvente.

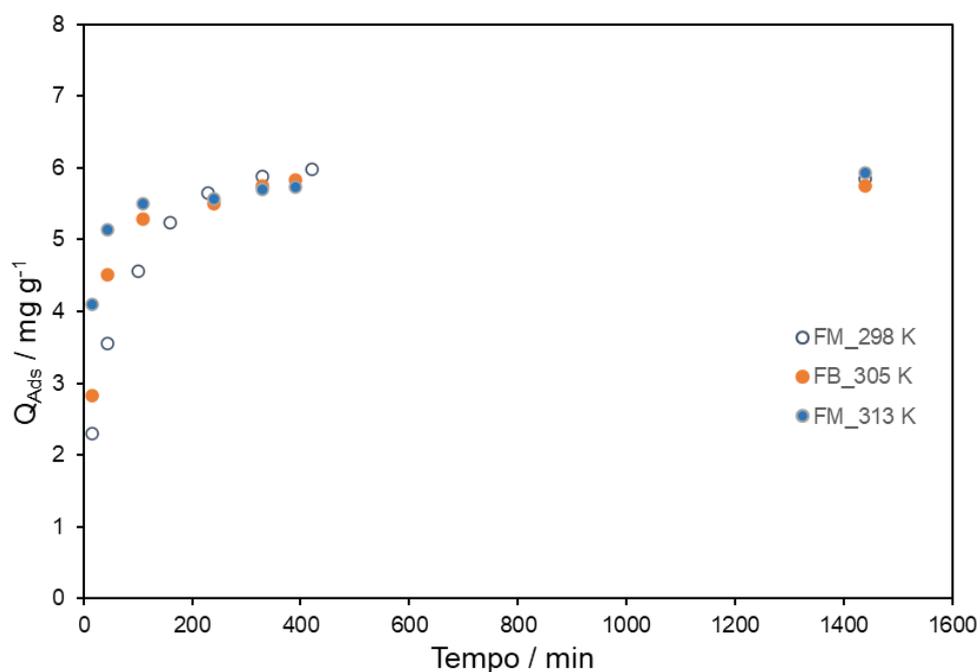


Figura 3.21 - Influência de temperatura, na remoção do MB, usando a flor de Maia como adsorvente.

Com base nos resultados, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção do imbondeiro não sofre uma alteração significativa no intervalo de temperatura considerado, Figura 3.17. No entanto, nos outros adsorventes, o aumento da temperatura reduz o tempo necessário para que a capacidade máxima de adsorção seja alcançada. Ou seja, o aumento da temperatura favorece a cinética da adsorção, permitindo avançar que a adsorção do MB é um processo essencialmente endotérmico. Ao fim de sete horas, a quantidade de MB adsorvida é independente da temperatura de trabalho. A avaliação da influência dos outros parâmetros e a obtenção das isotérmicas de adsorção de MB nos adsorventes naturais e nos ACs, foram realizadas a 298 K.

3.4.3 Influência de pH na adsorção do MB

Para avaliar a influência do pH do meio, os ensaios de remoção do MB, nos vários adsorventes naturais foram feitos em meio ácido, neutro e básico e os resultados estão apresentados na Figura 3.22.

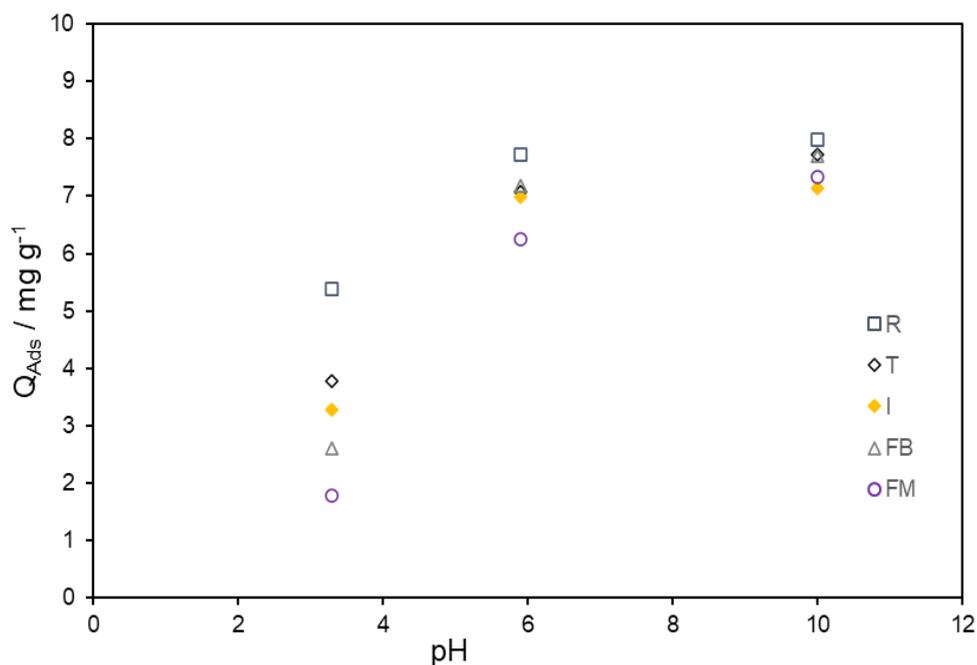


Figura 3.22 - Influência de pH, na remoção do MB da fase aquosa, pelos adsorventes naturais.

Os dados apresentados na Figura 3.22 permitem verificar que a capacidade de adsorção, dos adsorventes naturais, em meio ácido é significativamente inferior quando comparada com os resultados obtidos, em meio neutro e básico. A maior capacidade de adsorção em meio neutro ou em meio básico, pode ser atribuída à natureza química do corante MB e ao pH_{pzc} dos adsorventes naturais [70]. O MB é um corante catiónico, a sua carga superficial é positiva. O valor de pH_{pzc} dos adsorventes naturais, mostra que os mesmos têm propriedades ligeiramente ácidas, o que possibilita o aumento da interação eletrostática dos adsorventes e do corante, favorecendo o processo de adsorção em meio neutro ou básico. Assim, o estudo da influência dos outros parâmetros e a obtenção das isotérmicas de adsorção de MB nos adsorventes naturais e nos ACs foram feitos em meio neutro.

3.4.4 Isotérmicas de adsorção do MB

Os valores da capacidade máxima de adsorção do MB nos adsorventes naturais e nos ACs, preparados por ativação química, a uma temperatura de 873 K, estão apresentados na Figura 3.23 e na Tabela 3.4, tendo sido utilizado um tempo de contacto de 24 horas.

Os adsorventes naturais não foram submetidos a uma caracterização estrutural, mas a maior capacidade de remoção de MB pelo Imbondeiro, pode ser explicada pelo fato de o material apresentar uma área superficial e um volume microporoso superior quando comparado com os outros adsorventes.

Com base nas imagens obtidas por SEM, é possível confirmar a presença de uma estrutura porosa mais aberta no imbondeiro, Figura 3.6 f).

Os ACs obtidos a partir dos adsorventes naturais, seguem a mesma tendência no que diz respeito a quantidade máxima do MB adsorvido, como apresentado na Figura 3.24. Como a quantidade de AC produzida a partir de cada um dos adsorventes naturais era relativamente pequena, optou-se por avaliar a capacidade de adsorção apenas a partir de uma solução contendo 250 mg L⁻¹ de MB, como apresentado na Tabela 3.4.

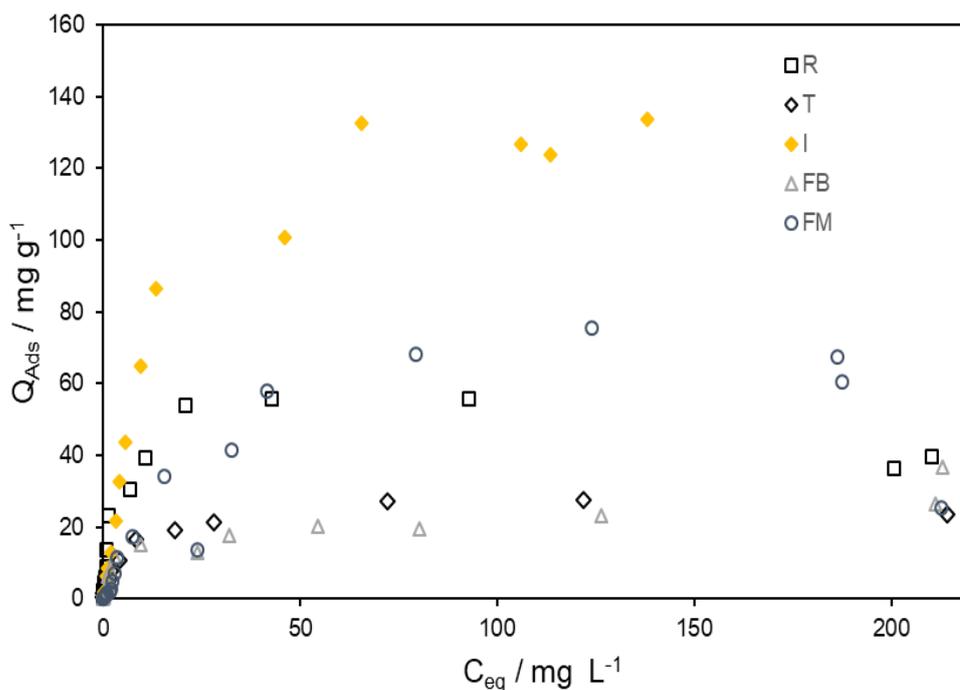


Figura 3.23 - Isotérmicas de adsorção do MB, no Restolho (R) Teca (T), Imbondeiro (I), Flor de bambu (FB) e Flor de Maias (FM).

Como a quantidade de AC produzida a partir de cada um dos adsorventes naturais era relativamente pequena, optou-se por avaliar a capacidade de adsorção dos mesmos apenas a partir de uma solução contendo 250 mg L^{-1} de MB e não obtivemos a isotérmica completa. A quantidade de MB adsorvido por massa de adsorvente é mais elevado no AC de Imbondeiro, preparado a 973 K , ou seja, $158.3.3 \text{ mg g}^{-1}$, sendo de 132.6 mg g^{-1} no AC preparado a 873 K , enquanto que o AC preparado a partir da Teca a 873 K é o que apresenta a capacidade de remoção mais baixa, ou seja 82.8 mg g^{-1} .

A baixa capacidade de remoção do AC preparado a partir da Teca pode ser atribuída ao fato de a madeira Teca ser muito dura e requerer uma temperatura mais elevada para a sua ativação. Na realidade, no grupo já tinham sido preparados anteriormente ACs a partir da Teca por ativação com KOH ou K_2CO_3 , mas a temperaturas superiores, 973 e 1073 K . Esses ACs demonstraram possuir uma estrutura porosa muito aberta também foram testados por nós na remoção do MB [69].

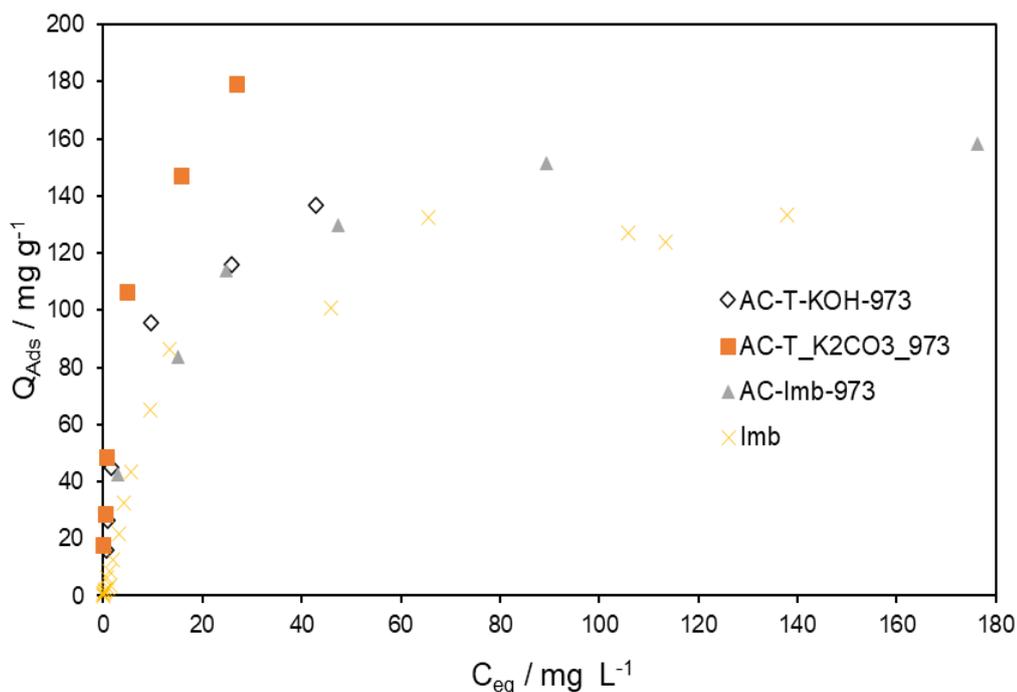


Figura 3.24 - Isotérmicas de adsorção do MB obtidas nos ACs preparados a 973 K e no Imbondeiro.

Na realidade, no grupo já tinham sido preparados anteriormente ACs a partir da Teca por ativação com KOH ou K_2CO_3 , mas a temperaturas superiores, 973 e 1073 K. Esses ACs demonstraram possuir uma estrutura porosa muito aberta [69] e quando testados na remoção do MB apresentaram um melhor desempenho. Refira-se por exemplo, que a área superficial do AC de Teca preparado com K_2CO_3 é de $2828 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume poroso total é de $1.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o volume microporoso é de $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o tamanho médios, encontra-se na gama dos microporos [69].

Dos dados da Tabela 3.4 realça-se o Imbondeiro que sendo um adsorvente natural remove quantidade de MB muito semelhantes às alcançadas pelos ACs preparados a 873 K. Os outros adsorventes selecionados também apresentam bons desempenhos no que se refere à remoção de MB, removendo quantidades de MB sempre superiores a 23.7 mg g^{-1} , mas no caso do Restolho e flor de Maia estes valores aproximam-se dos 60 mg g^{-1} .

Em alguns dos ACs, embora sendo preparados a 873 K apresentavam vestígios de cinzas e nesta situação as suas capacidades de adsorção podem ser incrementadas se as condições de preparação dos mesmos também forem otimizadas.

Tabela 3.4 - Adsorção do MB nos adsorventes naturais e nos ACs, usando uma concentração de 250 mg L⁻¹.

Adsorvente	Q _{ads} / mg g ⁻¹
Restolho	55.6
Teca	27.9
Imbondeiro	156.8
Flor de Bambu	23.7
Flor de Maia	60.6
AC_R_KOH_873	110.4
AC_T_KOH_873	82.9
AC_I_KOH_873	123.3
AC_FB_KOH_873	117.9
AC_FM_KOH_873	95.1
AC_I_KOH_973	158.3
AC_T_KOH_973	156.1
AC_T_K ₂ CO ₃ _973	185.1

As isotérmicas de adsorção do MB obtidas nos vários ACs e no Imbondeiro foram analisadas com recurso às equações de Langmuir e Freundlich. Com base nas equações de Langmuir e de Freundlich, sob uma forma linearizadas, obtivemos as representações gráficas incluídas nas Figuras 3.25 e 3.26 e os parâmetros obtidos estão incluídos na Tabela 3.5. De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.5, a equação de Langmuir permite um melhor ajuste aos dados experimentais.

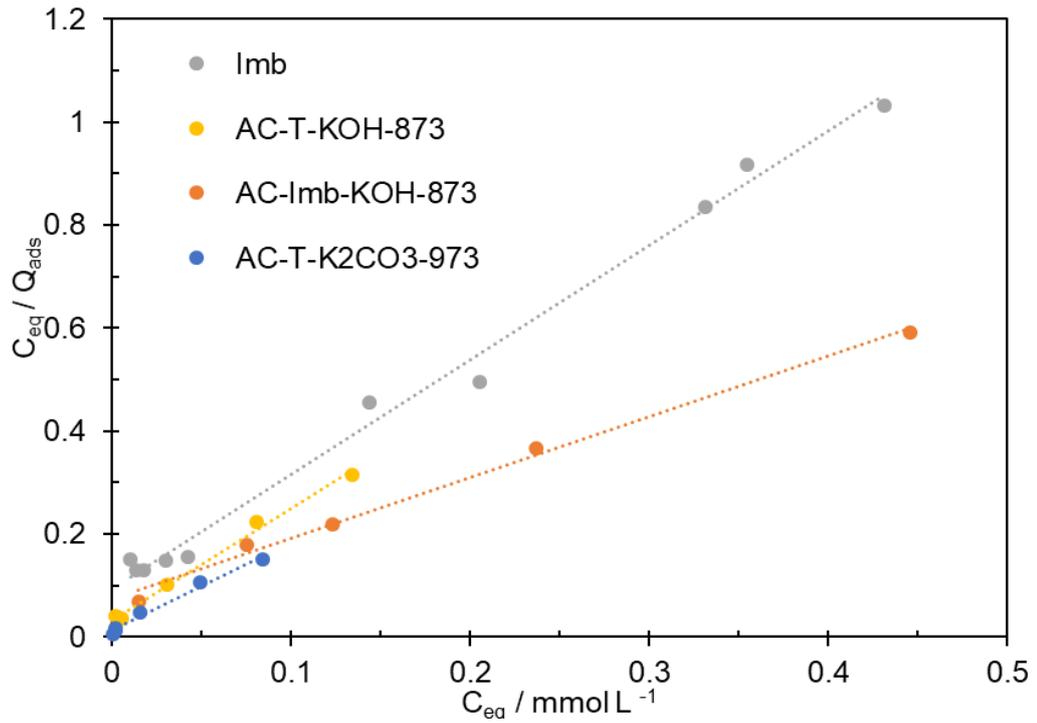


Figura 3.25 – Representação de Langmuir para a adsorção do MB nos diferentes adsorventes.

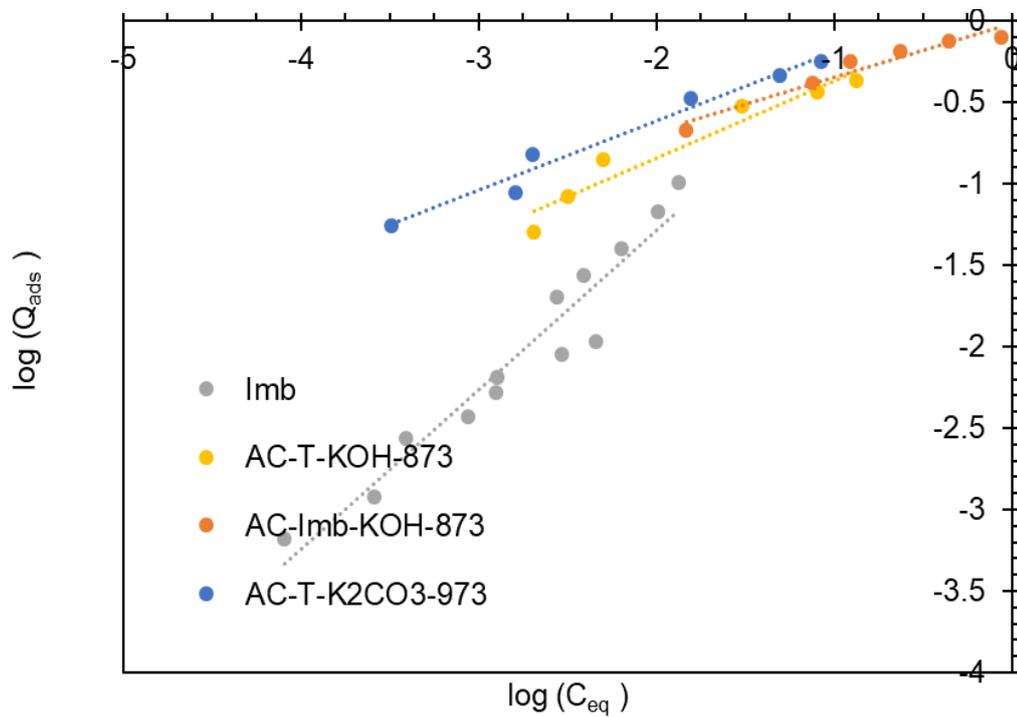


Figura 3.26 – Representação de Freundlich para a adsorção do MB nos diferentes adsorventes.

Tabela 3.5 - Parâmetros das isotérmicas de adsorção do MB obtidas no Imbondeiro e em alguns ACs, com recurso às equações de Langmuir e de Freundlich

Adsorventes	n_{\max} /mg g ⁻¹	n_{mL} /mg g ⁻¹	K_L /dm ³ mmol ⁻¹	R^2	K_F /mmolg ⁻¹ [dm ³ mmol ⁻¹] ^{1/n_F}	n_F	R^2
IMb	156.8	153.8	14.1	0.99	1.01	1.69	0.94
AC-Imb-KOH-873 K	158.1	169.5	12.3	0.97	0.84	3.36	0.94
AC-T-KOH-973 K	136.8	148.3	4.93	0.95	0.84	2.91	0.94
AC-T-K ₂ CO ₃ -973 K	179.0	250.2	7.65	0.99	0.97	3.09	0.97

n_{\max} - valor de adsorção máxima de MB, retirado da isotérmica, n_{mL} – capacidade de monocamada, K_L - constante de Langmuir e K_F e n_F – constante e expoente de Freundlich

3.4.5 Remoção do MB nos filtros de areia lenta contendo os adsorventes

Para avaliar a possibilidade de utilizar estes adsorventes na remoção do MB em contínuo foram preparados filtros de areia lenta contendo uma camada de um dos adsorventes naturais ou de um carvão ativado. Um exemplo dos filtros preparados, para a remoção do MB, está incluído na Figura 3.27.

Para tal, foram filtrados 250 mL, de uma solução de MB, com uma concentração de 50 mg L⁻¹. Foram filtrados 250 mL de forma sucessiva até que a remoção fosse de 100%. Enquanto a remoção do MB de 100 % fosse alcançada, o ciclo de filtração era repetido. A remoção do MB só foi inferior a 100%, após a filtração de 1, 1.5 e 0.75 L de solução de MB nos filtros contendo Restolho, Imbondeiro e Teca.

No filtro contendo o AC de Teca, preparado a 973 K, com KOH, a remoção de MB só foi inferior a 100%, após a filtração 2 L de solução de MB, com uma concentração de 50 mg L⁻¹. A quantidade de MB removida, por grama de adsorvente, foi determinada, e os resultados estão apresentados na Tabela 3.6. Os resultados mostram que os filtros foram eficazes na remoção do MB, tendo sido removido 24.7, 18.3 e 49.8 mg g⁻¹, nos filtros contendo Restolho, Teca e o imbondeiro, respetivamente. O filtro de AC de Teca, preparado a 973 K, mostrou maior eficácia na remoção de MB, a quantidade máxima adsorvida é de 49.3 mg g⁻¹.



Figura 3.27 – Exemplo dos filtros de areia lenta usados durante o processo de remoção do MB da solução aquosa.

Tabela 3.6 - Adsorção de MB nos filtros de areia lenta contendo os vários adsorventes.

Adsorvente	$Q_{ads} / \text{mg g}^{-1}$
Restolho	24.7
Teca	18.3
Imbondeiro	49.8
AC_T_KOH_973 K	49.3

As quantidades de MB removidas por grama de adsorvente nos filtros de areia lenta são muito inferiores às obtidas em meio estático o que põe em relevo a necessidade de um tempo de contacto mínimo para que a adsorção ocorra.

3.4.6 Regeneração dos adsorventes saturados com MB

A regeneração dos adsorventes que consiste na desorção dos poluentes dos adsorventes saturados é uma etapa muito importante, pois permite que o adsorvente seja usado várias vezes antes de ser considerado um resíduo. Por outro lado, pode permitir também a recuperação do adsorvato que pode ser reutilizado. Os resultados referentes à desadsorção do MB nos adsorventes naturais (Restolho e Imbondeiro) estão apresentados nas Tabelas 3.7 e 3.8.

Os adsorventes foram inicialmente saturados com recurso a uma solução de MB, com uma concentração de 250 mg L⁻¹. Depois de saturados, os adsorventes foram lavados permitindo a passagem do MB para a solução de lavagem. Após o primeiro ciclo de regeneração, notou-se uma ligeira diminuição da capacidade de adsorção face ao MB nos dois adsorventes naturais. A diminuição da capacidade de adsorção pode ser atribuída a modificações na estrutura porosa ou à redução dos locais ativos disponíveis para que a adsorção ocorra [114,115].

A possibilidade de regeneração e reutilização dos adsorventes foi explorada numa perspetiva de aumentar a sustentabilidade do processo de purificação da água para consumo. Após o primeiro ciclo de regeneração, o restolho regenerado com uma solução de NaOH – 0.1 M apresentou uma percentagem de remoção 83 %, quando comparada com a remoção alcançada no 1º ciclo.

Tabela 3.7 - Adsorção do MB no Restolho antes e após o 1º ciclo de regeneração.

Adsorção de MB antes de regeneração		Adsorção de MB após o 1º ciclo de regeneração	
Solvente usado	Q _{ads} / mg g ⁻¹	Q _{ads} / mg g ⁻¹	% Remoção em relação ao 1º ciclo
Etanol	63.7	52.9	83.0
NaOH 0.1M	61.6	40.3	65.4
NaOH 0.01M	53.5	38.8	72.5

Tabela 3.8 - Adsorção do MB no Imbondeiro antes e após o 1º ciclo de regeneração.

Adsorção de MB antes de regeneração		Adsorção de MB após o 1º ciclo de regeneração	
Solvente usado	$Q_{ads} / \text{mg g}^{-1}$	$Q_{ads} / \text{mg g}^{-1}$	% Remoção em relação ao 1º ciclo
Etanol	150.8	65.7	43.8
NaOH 0.1M	137.3	71.3	51.9
NaOH 0.01M	132.4	78.1	58.9

Por seu lado, após o primeiro ciclo de regeneração, o imbondeiro regenerado com etanol apresentou uma percentagem de remoção na ordem dos 43.8 %, quando comparada com a remoção de MB alcançada no 1º ciclo. No entanto, a regeneração com uma solução de NaOH – 0.01M permite obter percentagens de remoção de MB, no 2º ciclo, na ordem dos 58.9%. Todos estes ensaios são ainda preliminares, mas de qualquer forma, a possibilidade de regenerar estes adsorventes naturais, se necessário, torna-se promissora. Os adsorventes saturados com MB, foram submetidos apenas a um ciclo de lavagem com a solução escolhida, (foram lavados apenas com 25 mL de solução) mas se os mesmos fossem lavados várias vezes seguidas, a desadsorção do MB seria mais elevada e o seu desempenho nas etapas seguintes seria superior.

3.4.7 Estudo cinético do MO

Com base nos primeiros ensaios de adsorção do MO, percebemos que os resultados obtidos nos adsorventes naturais eram pouco reprodutíveis, principalmente quando obtidos a partir de soluções com elevadas concentrações. Por outro lado, as capacidades máximas de adsorção do MO, nos adsorventes naturais eram relativamente baixas. Assim, os ensaios de otimização dos vários parâmetros que influenciam a adsorção do MO foram realizados nos ACs preparados a partir dos adsorventes naturais a 873 K. Para determinar o tempo de equilíbrio para a adsorção do MO, foram usados os ACs preparados a partir da Teca e do Imbondeiro, por ativação química, numa razão de 1:1, a uma temperatura final de 873 K. Para fins comparativos, foram também usados os ACs preparados previamente, no nosso laboratório, a partir da Teca, por ativação química com KOH ou K_2CO_3 , numa razão de 1:1, a uma temperatura de 973 K. Foi usada uma solução de MO, com uma

concentração de 62.7 mg dm^{-3} e os resultados obtidos estão representados na Figura 3.28. Só após a otimização de alguns parâmetros optamos por fazer o estudo cinético da adsorção do MO no Imbondeiro, sendo que esses dados também estão apresentados na Figura 3.28. Os resultados mostram que os ACs têm um comportamento semelhante, e em todos eles o equilíbrio foi atingido rapidamente, ou seja, em menos de 4 horas. Verificamos que o Imbondeiro apresentou um comportamento semelhante. Como as soluções de MO usadas no estudo cinético, com os ACs, tinham todas a mesma concentração, é notório, que a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente é ligeiramente superior nos ACs preparados a partir da Teca, por ativação química com KOH ou K_2CO_3 , a 973 K. Estes resultados podem ser explicados pelo fato destes ACs apresentarem uma área superficial aparente e um volume poroso superior [69], quando comparados com o AC reparado a 873 K. O carvão ativado preparado a partir de Imbondeiro apresentou a capacidade de remoção de MO mais baixa, talvez devido à presença de cinzas que o mesmo continha. Como já referido anteriormente as condições de preparação dos ACs ainda não foram otimizadas.

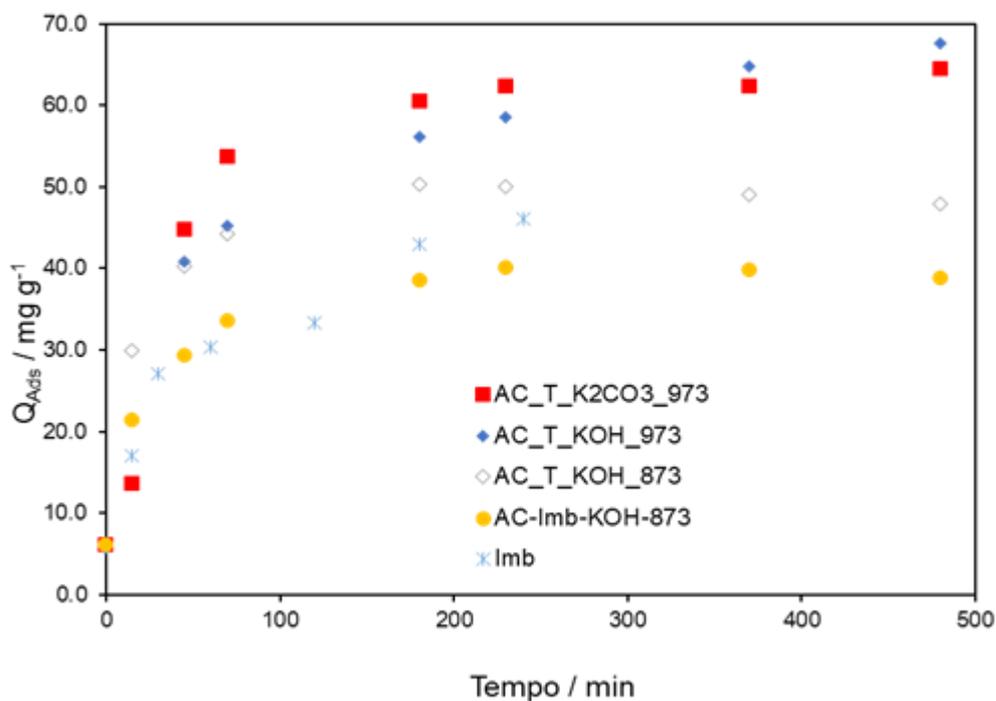


Figura 3.28 - Estudo cinético de adsorção do MO nos ACs de Teca, preparados com K_2CO_3 ou KOH, a uma temperatura de 973 e do AC de Teca, preparados com KOH, a uma temperatura de 873 K, (concentração de MO = 62.7 mg dm^{-3}) e no Imbondeiro, (concentração de MO = 100 mg dm^{-3}).

3.4.8 Influência da temperatura na remoção de MO

Para avaliar o efeito da temperatura, sobre a adsorção do MO, foram realizados ensaios, nos adsorventes naturais a 298 e 313 K, e os resultados estão apresentados na Tabela 3.9. A adsorção foi realizada a partir de soluções de MO com uma concentração de 50 mg L⁻¹. Com base nos resultados, verifica-se que o aumento da temperatura favorece a adsorção do MO, ou seja, este é um processo essencialmente endotérmico.

Tabela 3.9 - Influência da temperatura na remoção de MO.

Adsorvente	Q _{ads} / mg g ⁻¹ a 298 K	Q _{ads} / mg g ⁻¹ a 313 K
Restolho	9.1	20.6
Imbondeiro	16.0	21.2

3.4.9 Influência de pH do meio na adsorção do MO

Para avaliar a influência de pH do meio na remoção do MO da fase líquida, foram usados o Restolho e o respetivo carvão ativado. Os dados obtidos em meio ácido, neutro e em meio básico, estão apresentados na Figura 3.29.

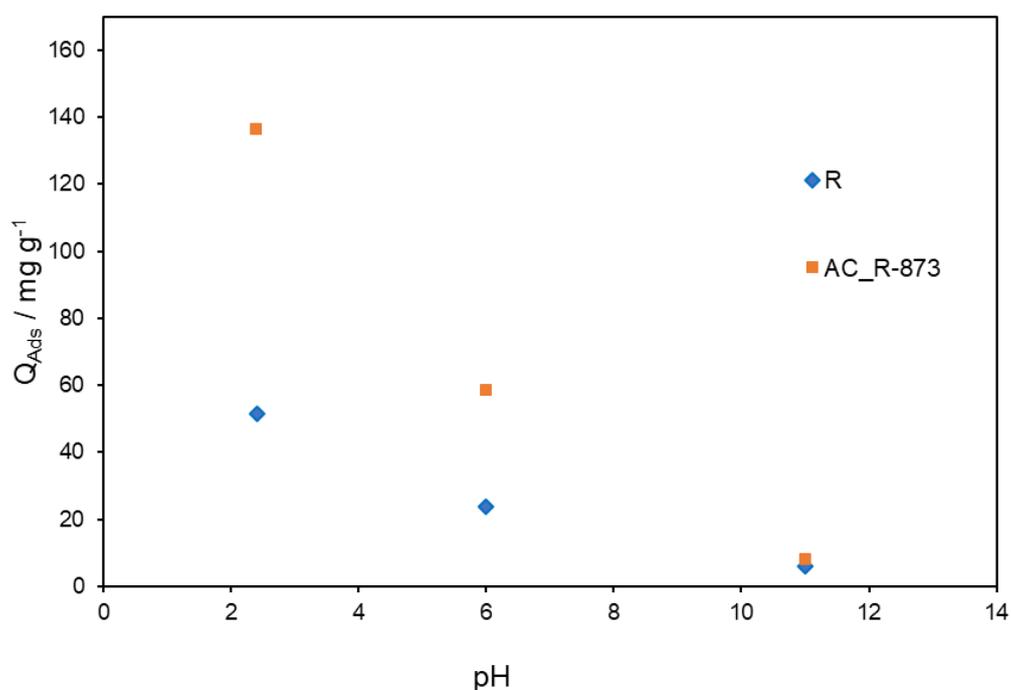


Figura 3.29 - Influência de pH do meio, na remoção do MO da fase aquosa.

Com base nos resultados verifica-se que a capacidade de adsorção dos adsorventes naturais e dos seus ACs em meio ácido é superior quando comparada com os resultados obtidos, em meio básico. A maior capacidade de adsorção em meio ácido, pode ser atribuída à natureza química do corante MO e ao pH_{pcz} dos adsorventes naturais e dos ACs [68]. A superfície dos adsorventes possui uma carga positiva em pH menor que o pH_{pcz} e uma carga negativa para valores de pH maior do que o pH_{pcz}. O MO é um corante aniônico, que está carregado negativamente, os grupos funcionais dos adsorventes estão carregados positivamente, portanto, ocorre a interação devido à força eletrostática e a ligação de hidrogénio, favorecendo o processo de adsorção em meio ácido. Em meio básico, observou-se uma diminuição na quantidade de remoção de corante devido à repulsão entre o corante carregado negativamente e a superfície dos adsorventes carregada negativamente, à medida que os iões hidroxilos cobriam a superfície dos adsorventes. Assim, o estudo da influência dos outros parâmetros e a obtenção das isotérmicas de adsorção de MO nos vários adsorventes naturais e nos ACs foram feitos em meio ácido.

3.4.10 Isotérmicas de adsorção do MO

Para proceder à obtenção das isotérmicas de adsorção do MO, foram usados adsorventes naturais, como o Restolho, Teca e Imbondeiro. Para fins comparativos, foram também obtidas isotérmicas de adsorção do MO nos ACs previamente preparados a partir da Teca, no nosso laboratório, por ativação química com KOH ou K₂CO₃, a uma temperatura de 973 K, como ilustrado na Figura 3.31.

As isotérmicas de adsorção do MO obtidas nos adsorventes naturais estão representados na Figura 3.30, e verifica-se que a quantidade de MO adsorvido por massa de adsorvente é relativamente semelhante. Nos AC preparados a 873 K foram apenas obtidos um ponto de adsorção de MO a partir de uma solução com uma concentração inicial de 100 mg dm⁻³, como apresentado na Tabela 3.10.

Com base nas isotérmicas, Figura 3.31, é notório que a quantidade de MO adsorvido por massa de adsorvente é mais elevado no AC preparado por ativação química com K₂CO₃, a 973 K. A maior capacidade de remoção do MO neste AC, pode atribuída ao volume microporoso superior quando comparado com o AC preparado por ativação química com KOH, como já referido anteriormente.

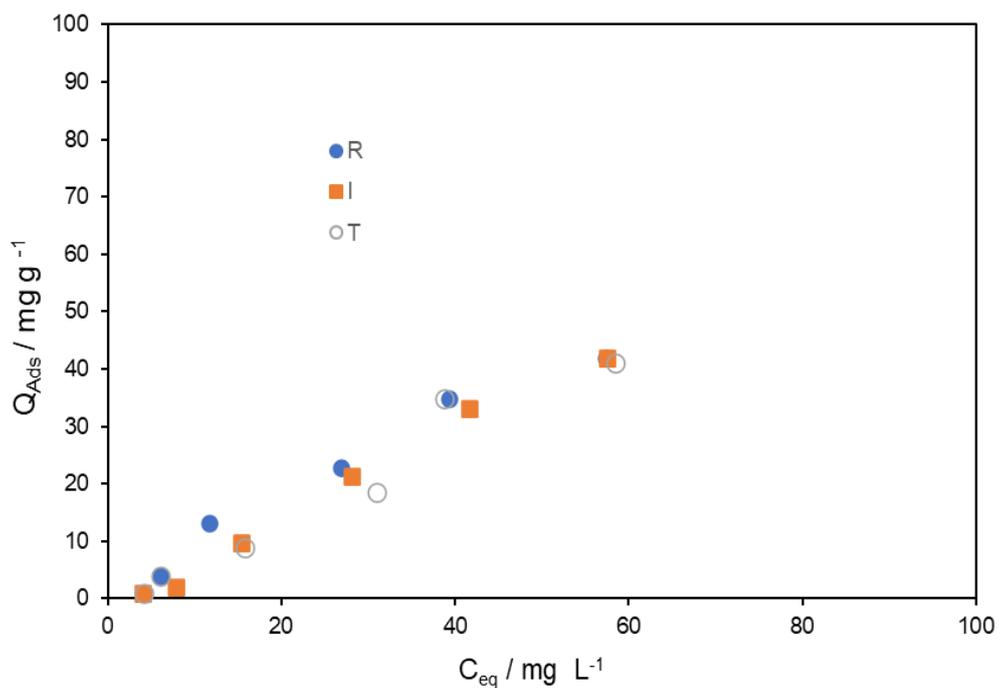


Figura 3.30 - Isotérmicas de adsorção do MO no Restolho, Imbondeiro e Teca, realizadas a pH = 3.

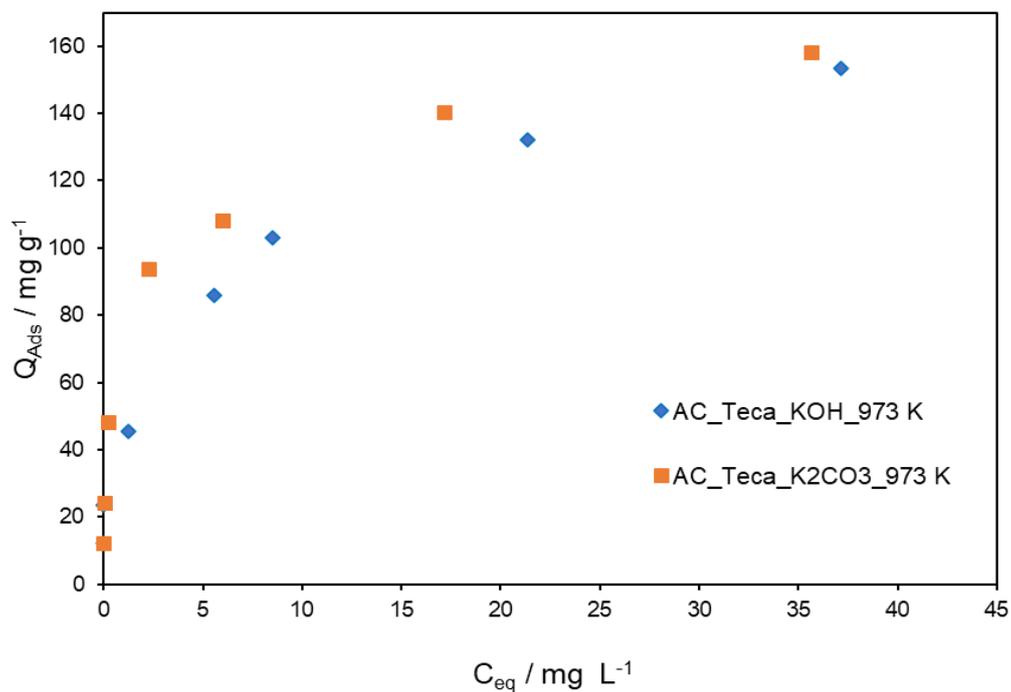


Figura 3.31 - Isotérmicas de adsorção do MO nos ACs preparados por ativação química com KOH ou K_2CO_3 , a 973 K, realizadas a pH = 3.

Tabela 3.10 - Adsorção do MO nos adsorventes naturais e nos ACs, usando uma solução com uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹.

Adsorvente	Q _{ads} / mg g ⁻¹
Restolho	30.8
Teca	29.8
Imbondeiro	51.5
Flor de Bambu	54.3
Flor de Maia	32.5
AC_R_KOH_973 K	37.9
AC_I_KOH_973 K	44.4
AC_FB_KOH_973 K	31.6
AC_FM_KOH_973 K	36.2
AC_T_KOH_973 K	55.8
AC_T_K ₂ CO ₃ _973 K	59.3

As quantidades adsorvidas em cada adsorvente apresentadas na Tabela 3.10 não correspondem exatamente às capacidades máximas de adsorção de cada adsorvente. Entre os vários ensaios de adsorção realizados em meio ácido, verificamos que quando usamos soluções cujas concentrações são muito elevadas, ou seja, superiores a 100 mg dm⁻³, as mesmas precipitam após um período de preparação superiores a 24 h. Assim optamos por fazer as isotérmicas, mas indo só até concentrações iniciais de MO na ordem dos 100 mg dm⁻³. Fizemos o seguimento da estabilidade de uma solução de MO, preparada a pH = 3, com uma concentração de 100 mg dm⁻³ e verificamos que após um tempo de preparação de 48h, a mesma deixa de estar estável.

Assim os estudos cinéticos prolongados efetuados a partir de soluções concentradas deixam de ter validade. As isotérmicas apresentadas anteriormente foram também obtidas a partir de soluções cuja concentração inicial mais elevada era apenas de 100 mg dm⁻³. Uma avaliação da estabilidade das soluções de MO e sobre a influência do pH do meio permitirão avaliação de forma mais acertiva o desempenho dos vários adsorventes.

3.4.11 Remoção do MO nos filtros de areia lenta contendo os adsorventes

A adsorção do MO foi também realizada em filtros de areia lenta, contendo os diferentes adsorventes naturais e o AC preparado a partir da Teca. Um exemplo dos filtros usados na remoção do MO, está incluído na Figura 3.32. Nos ensaios de remoção do MO, a filtração iniciou-se através da passagem sucessiva de 250 mL de solução de MO, com uma concentração de 16 mg L^{-1} .

A saturação dos adsorventes naturais foi verificada após a passagem de 500 mL de solução de MO nos filtros. No caso do filtro contendo o AC preparado a partir da Teca, a saturação do adsorvente ocorreu após a filtração de 2.5 L de solução de MO, com uma concentração de 16 mg L^{-1} . Os resultados mostraram que os filtros lentos feitos de areia contendo os adsorventes naturais removem pouca quantidade de MO, tendo sido removidos 2.8 , 2.1 e 2.8 mg g^{-1} , nos filtros contendo o Restolho, Teca e Imbondeiro, respetivamente. Este fenómeno pode ter sido influenciado pelo tempo de contacto entre o adsorvente e o corante, pois nestes ensaios a filtração teve uma duração de aproximadamente 3 minutos. Foi visto na secção 3.4.7, que o processo de adsorção tem início após 15 minutos de contacto do adsorvente e o corante. O filtro contendo o AC de Teca, mostrou-se mais eficaz na remoção de MO, tendo apresentado um desempenho de 16.3 mg g^{-1} .



Figura 3.32 – Exemplo dos filtros de areia lenta usados durante o processo de remoção do MO da solução aquosa.

Nesta situação, os filtros preparados estão a desempenhar a função de adsorvente e um tempo mínimo de contato entre o adsorvente e o adsorvato é necessário para que a adsorção seja eficaz. A função de filtro permite reter as partículas em suspensão e neste caso os filtros serão mais eficazes.

É de salientar que foram efetuados alguns ensaios de destabilização de suspensões contendo argila, com recurso à adição de agentes de coagulação ($Al_2(SO_4)_3$) e que foram depois submetidas a um processo de filtração. Visualmente, os resultados apresentam-se muito promissores. Na realidade, as águas retiradas dos poços, e usadas diretamente para consumo pela população, contém partículas em suspensão que serão facilmente retidas nos filtros de areia lenta que contém uma camada do meio filtrante.

Tabela 3.11 - Adsorção de MO nos filtros de areia lenta contendo os vários adsorventes.

Adsorvente	$Q_{ads} / mg\ g^{-1}$
Restolho	2.8
Teca	2.1
Imbondeiro	2.8
AC_T_KOH_973 K	16.3

3.4.12 Adsorção do MCPA

Os adsorventes naturais foram usados nos ensaios de remoção do MCPA da fase líquida. No entanto, os mesmos apresentaram baixas capacidades de remoção, quer em meio neutro ou em meio ácido, mesmo a partir de soluções relativamente concentradas, variando entre 0 e $42.2\ mg\ g^{-1}$, na flor de Maia e Teca, respetivamente. Assim os estudos cinéticos e a determinação da influência do pH do meio e da temperatura na adsorção do MCPA foram realizados nos ACs obtidos a partir dos cinco tipos de biomassa.

3.4.13 Estudo cinético do MCPA

Para determinar o tempo de equilíbrio para a adsorção do MCPA, foram usados os ACs obtidos por ativação química com KOH, a uma temperatura de 873 K. Para este estudo foi usada uma solução de MCPA com a concentração de $250\ mg\ dm^{-3}$ e os resultados estão apresentados na Figura 3.33. O tempo necessário para que a 65% da capacidade máxima

de adsorção fosse alcançada foi de aproximadamente 5 horas, mas o tempo de equilíbrio só foi alcançado após 66 h de contacto. Por questões práticas o tempo de contacto usado na determinação da influência de alguns parâmetros foi de 24 h. Como a concentração inicial da solução de MCPA utilizada era bastante elevada, as quantidades adsorvidas, após diferentes tempos de contacto, correspondem praticamente à capacidade máxima de adsorção dos carvões utilizados.

O AC preparado a partir de Flor de bambu registou a quantidade adsorvida, superior, na ordem de 100 mg g^{-1} , enquanto o AC preparado a partir da Teca registou o valor mais baixo, na ordem de 59.5 mg g^{-1} , após um tempo de contacto de 72 h.

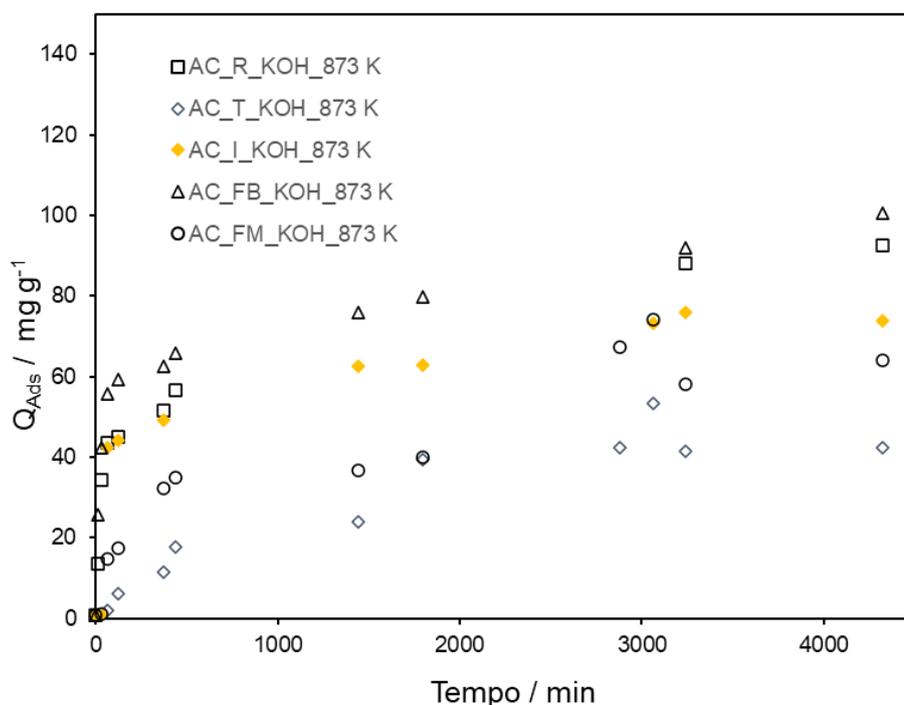


Figura 3.33 - Estudo cinético de adsorção dos ACs, com uma solução de MCPA, com uma concentração de 250 mg dm^{-3} .

3.4.14 Influência de temperatura na remoção de MCPA

O efeito da temperatura na adsorção do MCPA, foi realizada usando os ACs de Restolho e de flor de Bambu preparados por ativação química, a uma temperatura de 873 K. Os ensaios foram realizados a 298 e 313 K e os resultados estão apresentados na Tabela 3.12. Para fins comparativos, foi feito o estudo da influência de temperatura na remoção de MCPA usando os ACs de Teca, preparado por ativação química com o KOH e K_2CO_3 , a

uma temperatura de 973 K. Com base nos resultados, verifica-se que o aumento da temperatura favorece a adsorção do pesticida. Apesar de verificar um ligeiro aumento de capacidade máxima, os estudos da influência dos outros parâmetros, assim como a obtenção das isotérmicas de adsorção de MCPA nos adsorventes foram realizados a 298 K. No entanto, como as temperaturas em Moçambique são relativamente superiores a 298 K, espera-se que estes adsorventes tenham um melhor desempenho, face à remoção do MB, MO e MCPA, do que os aqui apresentados.

Tabela 3.12 - Influência de temperatura na remoção de MCPA, com uma concentração de 100 mg dm⁻³.

Adsorvente	Q _{ads} / mg g ⁻¹ a 298 K	Q _{ads} / mg g ⁻¹ a 313 K
AC-Imb-KOH-873K	62.5	101.1
AC_R_KOH_873 K	94.6	111.0
AC_FB_KOH_873 K	108.3	119.8
AC_T_KOH_973 K	94.2	96.6
AC_T_K ₂ CO ₃ _973 K	114.2	169.9

3.4.15 Influência de pH no estudo de adsorção do MCPA

Para avaliar a influência do pH do meio, na adsorção do MCPA, foi usado carvão ativado da Teca, previamente preparado em laboratório por ativação química com KOH e K₂CO₃ a uma temperatura de 973 K. Os ensaios foram feitos em meio ácido, neutro e em meio básico, e estão apresentados na Figura 3.34.

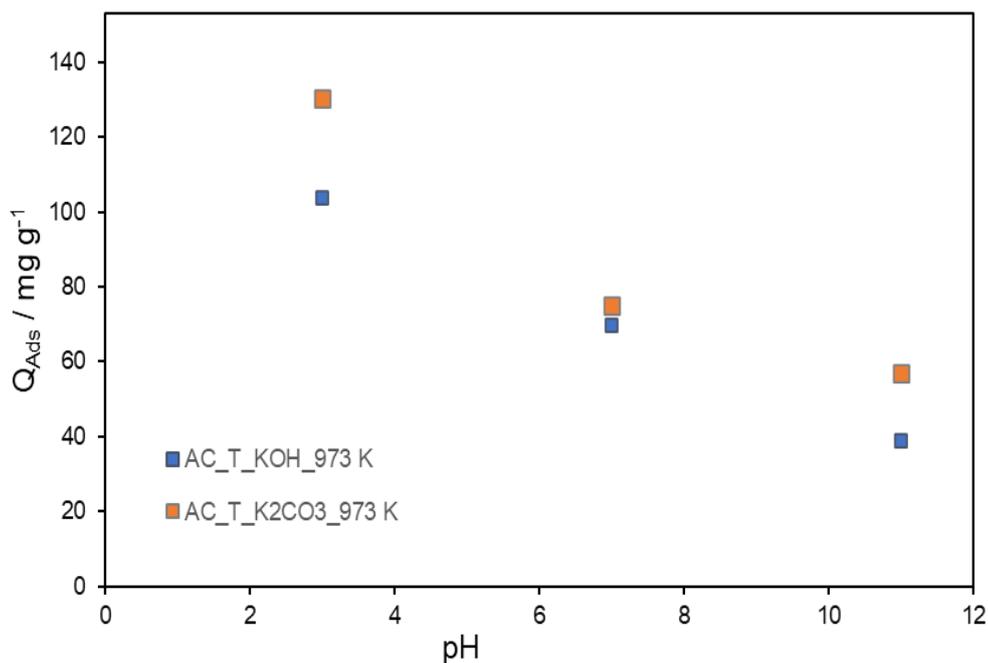


Figura 3.34 - Influência de pH, na remoção do MCPA da fase aquosa, pelos ACs, preparados por ativação química com KOH, a uma temperatura de 973 K.

Com base nos resultados verifica-se que a capacidade de adsorção dos ACs em meio ácido são superiores aos resultados obtidos em meio neutro e em básico. O fato de MCPA ser um ácido e o valor de pH_{pcz} dos ACs serem ligeiramente básicas, o processo de adsorção é favorável em meio ácido. Assim, o estudo da influência dos outros parâmetros e a obtenção das isotérmicas de adsorção de MCPA nos ACs foram feitos em meio ácido.

3.4.16 Isotérmicas de adsorção do MCPA

Os adsorventes naturais foram usados nos ensaios de remoção do MCPA da fase líquida. No entanto, as capacidades máximas de remoção obtidas em meio ácido, variaram entre 0 e 42.2 mg g⁻¹, na flor de Maia e Teca, respectivamente, o que é significativamente baixo, quando comparado com as quantidades adsorvidas nos referidos ACs, como ilustrado na Figura 3.35. Para a obtenção das isotérmicas do MCPA, foram usados os ACs do Restolho e de Flor de Bambu preparados por ativação química a 873 K. Os resultados estão apresentados na Figura 3.35.

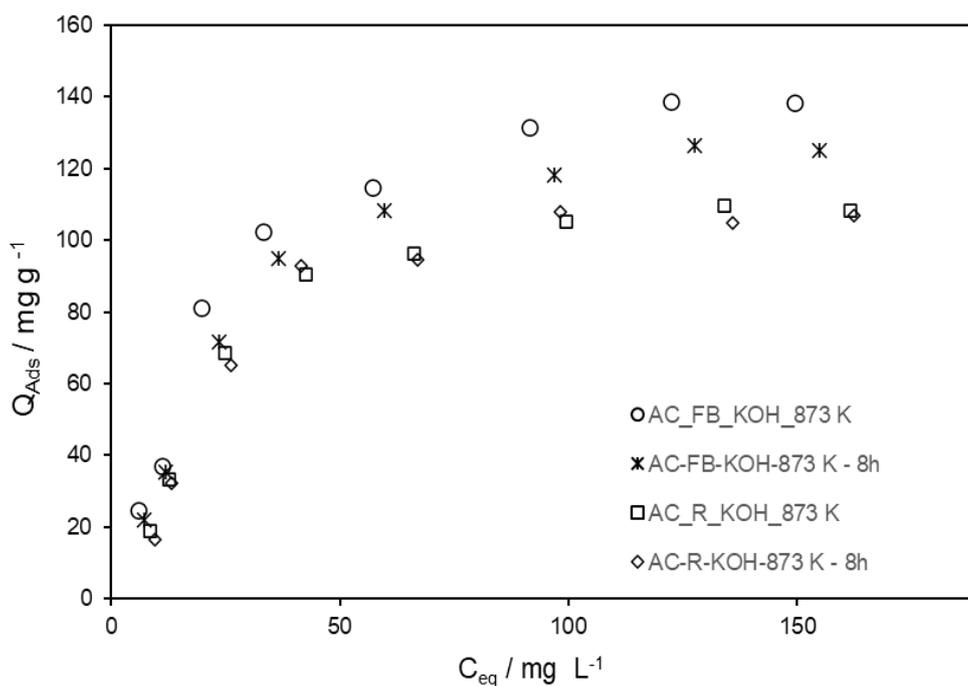


Figura 3.35 - Isotérmicas de adsorção do MCPA nos ACs de Restolho e flor de Bambu preparado por ativação química com KOH a 873 K.

Os resultados mostram que a quantidade de MCPA adsorvido por massa de adsorvente é mais elevado no AC de flor de Bambu (138.8 mg g^{-1}) do que no AC de Restolho (109.6 mg g^{-1}). Para fins comparativos, estes resultados foram comparados com isotérmicas de adsorção do MCPA que foram obtidos previamente em ACs preparados a partir da Teca, por ativação química com o KOH e K_2CO_3 , a 973 K. Os dois ACs apresentaram capacidade de remoção do MCPA muito superiores (AC-T-KOH -973 – 245 mg g^{-1} e AC-T-KOH -973 – 378 mg g^{-1} [69] aos valores obtidos nos ACs preparados durante este trabalho. No entanto no decorrer deste trabalho os ACs foram preparados a 873 K e as condições de preparação dos mesmos ainda não estão otimizadas.

No global, o AC de Teca, preparado por ativação química com o KOH ou K_2CO_3 , a 973 K [117], apresenta a capacidade de adsorção superior, quando comparado com os ACs de Restolho e Imbondeiro, preparado por ativação química com o KOH, a uma temperatura de 873 K. Neste caso, a maior capacidade de adsorção pode ser atribuída a temperatura de ativação mais elevada, que permite o desenvolvimento da estrutura porosa, ou seja, o desenvolvimento da área superficial, tamanho de poros e volume poroso [117].

Uma comparação entre os resultados obtidos referentes à adsorção dos dois corantes e do pesticida, como apresentado na Tabela 3.13 permitiram concluir que os adsorventes naturais podem ser usados com sucesso na remoção do MB. É de salientar que o adsorvente natural à base de imbondeiro é o que apresenta melhor desempenho em relação à remoção do corante MB e ao MCPA. A Flor de Bambu mostrou ser o melhor adsorvente para a remoção do corante MO, mas apresentando uma capacidade máxima de adsorção apenas ligeiramente superior à do Imbondeiro. O uso dos adsorventes naturais no tratamento das águas para o consumo humano mostra-se ser uma solução viável, o que pode permitir reduzir as dificuldades que existem no tratamento de água potável em países em desenvolvimento, como é o caso de Moçambique.

Tabela 3.13 - Adsorção do MB, MO e MCPA nos adsorventes naturais.

Adsorvente	$Q_{ads} / \text{mg g}^{-1}$		
	$[\text{MB}]_i = 250 \text{ mg dm}^{-3}$	$[\text{MO}]_i = 100 \text{ mg dm}^{-3}$	$[\text{MCPA}]_i = 250 \text{ mg dm}^{-3}$
Restolho	55.6	30.8	74.6
Teca	27.9	29.8	73.6
Imbondeiro	156.8	51.5	75.7
Flor de Bambu	23.7	54.3	13.6
Flor de Maia	60.6	32.5	4.2

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram aprofundados conhecimentos relacionados com a valorização de biomassa através do seu uso diretamente como adsorventes ou da sua transformação em carvões ativados.

Os adsorventes de origem natural usados no decorrer deste trabalho foram o Restolho, serradura da madeira de Teca, Imbondeiro, flor de Bambu e flor de Maia. Os ACs usados como adsorventes foram preparados a partir destes precursores por ativação química, usando o KOH como agente ativante, numa razão de 1:1, a uma temperatura de 873 K. Os vários adsorventes utilizados foram caracterizados, através da determinação do pH_{Hz}, da análise elementar, por FTIR e espectroscopia eletrônica de varredura.

A determinação do pH_{Hz} permitiu confirmar que os adsorventes naturais tinham uma natureza essencialmente ácida, enquanto que, os respetivos ACs eram ligeiramente básicos. O SEM permitiu verificar que os ACs preservavam a estrutura dos precursores, embora apresentassem uma estrutura porosa mais aberta.

Os adsorventes naturais selecionados, assim como alguns ACs, foram testados na remoção de do MB, MO e MCPA da fase líquida. Para fins comparativos, foram também usados dois carvões ativados, previamente preparados no laboratório, a partir da Teca por ativação química com KOH ou K₂CO₃, a 973 K.

Os carvões ativados apresentaram maior capacidade de remoção face aos dois corantes e ao MCPA quando comparados com os respetivos precursores. No entanto, o imbondeiro, usado diretamente na remoção do MB, MO e MCPA apresentou uma capacidade máxima de remoção de MB de 156.8 mg g⁻¹, que é em certos casos superior aos valores obtidos em alguns ACs preparados a 873 K. Em relação à remoção do MO, os ACs mostraram sempre um melhor desempenho do que os respetivos precursores naturais.

Os ACs preparados previamente, partir da Teca por ativação química com KOH e K₂CO₃, mas a 973 K exibiram uma capacidade máxima de adsorção face ao MCPA semelhante aos valores determinados anteriormente, ou seja, de 245.0 e 373.2 mg g⁻¹, no AC-T-KOH-973 e no AC-T-K₂CO₃-973, respetivamente. Estes valores são relativamente superiores aos obtidos nos ACs preparados a 873 K. No entanto, nas mesmas condições experimentais, os adsorventes naturais apresentaram uma fraca capacidade de adsorção face ao MCPA. A produção de ACs a partir dos adsorventes naturais utilizados carece ainda de otimização das condições de ativação e prevê-se que o desempenho dos mesmos como adsorventes venha a ser melhorado.

Foram construídos filtros para a remoção de MB e de MO para simular os resultados obtidos durante um processo de filtração. Os resultados mostram que os filtros contendo os adsorventes naturais e os ACs são eficazes na remoção do MB. No entanto, para a remoção do MO, os filtros apresentaram um desempenho muito baixo.

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho são muito promissores. A possibilidade de utilização dos desperdícios das atividades agrícolas, dando destaque de momento ao desempenho do imbondeiro, no tratamento de águas para consumo, nos países em desenvolvimento, apresenta-se como uma mais valia, principalmente para as populações das zonas rurais.

A utilização dos desperdícios da agricultura, é uma forma de valorização dos mesmos e de reduzir o impacto sobre o meio ambiente e que vai de acordo com a economia circular. A sua conversão em carvões ativados apresenta-se também como uma forma de valorização dos mesmos. Esta solução é mais dispendiosa, mas apresenta sem dúvida algumas vantagens.

Os desperdícios da agricultura, com destaque para o imbondeiro, e sua transformação em ACs, são apontados como adsorventes de baixo valor económico, o que permite o seu uso no tratamento de águas para o consumo humano, ajudando a resolver as dificuldades existentes no tratamento de água potável, principalmente na remoção de compostos corados básicos, em países em desenvolvimento, como é o caso de Moçambique.

5 TRABALHO FUTURO

Os resultados apresentados no presente trabalho de dissertação de mestrado são o reflexo do progresso e da investigação feita durante dois anos.

No decorrer deste trabalho foram aprofundados conhecimentos relacionados com valorização de biomassa através do seu uso direto como adsorventes naturais ou da sua transformação em carvões ativados. Os vários adsorventes foram caracterizados com recurso a diferentes técnicas de análise, tais como a determinação do pH no ponto de carga zero, a análise elementar, a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier, e espectroscopia eletrónica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Como forma de aprofundar os conhecimentos no processo de adsorção em fase líquida dos nossos adsorventes naturais e dos ACs, seria recomendável efetuar os ensaios de caracterização, nomeadamente, adsorção de nitrogénio, a 77 K, uma técnica que permite observar a estrutura porosa dos nossos adsorventes, ou seja, o desenvolvimento da área superficial, tamanho de poros e volume poroso, o XPS, uma técnica, que tem como recurso escrever detalhadamente os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que é uma técnica que permite quantificar de dois poluentes que se encontram em simultâneo na solução.

Investigar e otimizar várias condições, com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção em fase líquida dos adsorventes naturais, que é uma forma de valorização dos desperdícios gerados na agricultura e de reduzir o impacto sobre o meio ambiente.

Em todos ensaios realizados neste trabalho, o imbondeiro, usado diretamente na remoção do MB, MO e MCPA apresentou uma capacidade máxima de remoção, que é em certos casos superior aos valores obtidos em alguns ACs preparados a 873 K. Seria recomendável estudar e testar a possibilidade de uso deste adsorvente nas ETAs, em substituição do carvão ativado no tratamento de água.

Fazer o tratamento da água, usando os nossos adsorventes naturais e avaliar os parâmetros de qualidade de água, para perceber se os mesmos respeitam os critérios estabelecidos pela legislação moçambicana.

Ademais, é recomendável estudar e analisar a viabilidade económica da produção à escala industrial do adsorvente imbondeiro.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F.B. Asghari, A.A. Mohammadi, M.H. Dehghani, M. Yousefi, Data on assessment of groundwater quality with application of ArcGIS in Zanjan, Iran, *Data in Brief*, 18, 2008, 375–379.
- [2] K. Voudouris, D. Voutsas, *Water Quality Monitoring and Assessment* (Ed.), Intech, Croatia, 12, 2012. 481–494. ISBN 978-953-51-0486-5.
- [3] J.O. Ighalo, A.G. Adeniyi, A Comprehensive Review of Water Quality Monitoring and Assessment in Nigeria, *Chemosphere*, 260, 2020, 127569.
- [4] *Water Reuse, Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater*, the national academies press Washington, D.C, 2012. Consultado a 26 de Março de 2023.
- [5] N.R. Ekere, V.E. Agbazue, B.U. Ngang, J.N. Ihedioha, Hydrochemistry and Water Quality Index of groundwater resources in Enugu north district, Enugu, Nigeria, *Environ. Monit. Assess*, 3, 2019, 150-191.
- [6] <https://www.fipag.co.mz/index.php/pt/sobre-nos/sobre-o-fipag>, consultado a 24 de Março de 2023.
- [7] Pronasar - programa nacional de abastecimento de água e saneamento rural inquérito de base 2011. Consultado a 27 de Março de 2023.
- [8] <https://www.unicef.org/mozambique/%C3%A1gua-saneamento-e-higiene>, consultado a 03 de Abril de 2023.
- [9] Diploma Ministerial n.º 180/2004, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano em Moçambique, revendo o Decreto presidencial n.º 11/1995 de 29 de dezembro. Aprovado em de 15 de setembro de 2004.
- [10] K. O'Dowd, A. Martínez-García, I. Oller, M.I. Polo-López, S. Couso-Pérez, E. Ares-Mazás, H. Gomez-Couso, A. García-Gil, J. Marugán, R. Marasini, K.G. McGuigan, S.C. Pillai, Efficient solar disinfection (SODIS) using polypropylene based transparent jerrycans: An investigation into its effectiveness, viability, and water sample toxicity, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11, 2023, 109787.
- [11] J. Mac Mahon, L.W. Gill, Sustainability of novel water treatment technologies in developing countries: Lessons learned from research trials on a pilot continuous flow solar water disinfection system in rural Kenya, *Development Engineering*, 3, 2018, 47–59.

- [12] D.O. Olukanni, M.A. Ebuete, W.U. Anake, Drinking water quality and sanitation issues: A survey of a semi-urban setting in Nigeria, *Int. J. Res. Eng. Sci. IJRES*, 2, 2014, 58–65.
- [13] Tratamento de Água | Geral (agda.pt), consultado a 24 de Agosto de 2023.
- [14] J. Bratby, *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. IWA publishing, Third Edition, 2016. ISBN: 9781780407494.
- [15] H. Kashfi, S. Mousavian, M. Seyedsalehi, P. Sharifi, G. Hodaifa, A.S. Salehi, A. Takdastan, Possibility of utilizing natural coagulants (*Trigonella foenum-graecum* and *Astragalus gossypinus*) along with alum for the removal of turbidity. *International journal of environmental science and technology*, 16, 2019, 2905-2914.
- [16] N.T. Hoa, C. T. Hue, Enhanced water treatment by *Moringa oleifera* seeds extract as the bio-coagulant: role of the extraction method. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 67, 2018, 634-647.
- [17] D. Dongxia, X. Fengqi, W. Tingyong Wang, G. Yu, F. Hongtian, The effect of filtration and electrolysis on ballast water treatment; *Ocean Engineering*, 268, 2023, 113301.
- [18] P.G. Jang, B. Hyun, K. Shin, Ballast water treatment performance evaluation under real changing conditions. *J. Mar. Sci. Eng*, 8, 2020, 817.
- [19] CAWST, *Bio-sand Filter Construction Manual*. Centre for Affordable Water and Sanitation technology, Calgary. 2012. [consultado a 20/04/ 2023]. Disponível em PDF - Biosand Filter Construction Guide affordable point of use drinking water treatment method
- [20] R. Mulhern, M. Stallard, H. Zanib, J. Stewart, E. Sozzi, J.M. Gibson, Are carbon water filters safe for private wells? Evaluating the occurrence of microbial indicator organisms in private well water treated by point-of-use activated carbon block filters, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 238, 2021, 113852.
- [21] E.G. Santos, O.L.S. Alsina, F.L.H. Silva, Desempenho de biomassa na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Quím Nova*, 30, 2007, 327-331.
- [22] F.H. de Souza, P.B. Roecker, D.D. Silveira, M.L. Sens, L.C. Campos, Influence of slow sand filter cleaning process type on filter media biomass: backwashing versus scraping, *Water Research*, 189, 2021, 116581.
- [23] A.E. Burakova, E.V. Galunina, I.V. Burakovaa, A.E. Kucherovaa, S. Agarwalb, A.G. Tkacheva, V.K. Guptab, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured

materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 2016, 702–712.

[24] F.H. de Souza, P.B. Roecker, D.D. Silveira, M.L. Sens, L.C. Campos, Influence of slow sand filter cleaning process type on filter media biomass: backwashing versus scraping, *Water Research*, 189, 2021, 116581.

[25] I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, Activated Carbons Prepared from Natural and Synthetic Raw Materials with Potential Applications in Gas Separations, *Advanced Materials Research*, 107, 2010, 1-7.

[26] I.P.P. Cansado, R.B. Cristóvão, P.A.M. Mourão, Valorisation of *Tectona Grandis* tree sawdust through the production of high activated carbon for environment applications, *Bioresource Technology*, 249, 2018, 328–333.

[27] B.G.K. Steiger, Z. Zhou, Y.A. Anisimov, R.W. Evitts, L.D. Wilson, Valorization of agro-waste biomass as composite adsorbents for sustainable wastewater treatment, *Industrial Crops & Products*, 191, 2023, 115913.

[28] W. Wu, S. Li, P. Xie, X. Li, H. Chang, S.H. Ho, Algal-fungal interactions, and biomass production in wastewater treatment: Current status and future perspectives, *Algal Research*, 70, 2023, 103021.

[29] E. Menya, J. Jjagwe, H.M. Kalibbala, H. Storz, P.W. Olupot, Progress in deployment of biomass-based activated carbon in point-of-use filters for removal of emerging contaminants from water: A review, *Chemical Engineering Research and Design*, 192, 2023, 412–440.

[30] E. Aubertheau, T. Stalder, L. Mondamert, M.C. Ploy, C. Dagot, J. Labanowski, Impact of wastewater treatment plant discharge on the contamination of river biofilms by pharmaceuticals and antibiotic resistance, *Sci. Total Environ*, 579, 2017, 1387–1398.

[31] S. Cho, C.R. Jackson, J.G. Frye, The prevalence and antimicrobial resistance phenotypes of *Salmonella*, *Escherichia coli* and *Enterococcus* sp. in surface water, *Lett. Appl. Microbiol*, 71, 2020, 3–25.

[32] Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*, 4th ed. New York: McGraw Hill, 2003.

[33] Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho. D.R. I Serie A. 139, 2959. [consultado a 21/02/2023]. Disponível em: <https://dre.pt/application/file/365412>.

- [34] EPA – Wastewater Treatment Manuals – Primary, Secondary and Tertiary Treatment, 1997. ISBN 1 899965 46 7.
- [35] INE IV Recenseamento Geral da População e Habitação 2017. Instituto Nacional de Estatísticas (INE), (2017). Disponível em: <http://www.ine.gov.mz>. Consultado a 27 de Março de 2023.
- [36] Decreto-lei nº 18/2004 de 2 de Junho [consultado a 27/05/2023]. Disponível em: <http://www.impacto.co.mz/wpcontent/themes/Arpora210/pdf/Padroes%20de%20Qualidade/DECRET~3.PDF>.
- [37] W. Liese, K. Michael. Bamboo tropical forest 10, Springer international Switzerland, 2015.
- [38] M. Lobovikov, S. Paudel, M. Piazza, H. Ren, J. Wu, World bamboo resources: A thematic study prepared in the framework of Global Forest Resources Assessment, 2007.
- [39] A.R. Ojoa., N.A. Sadikub, Slenderness coefficient and growth characteristics of Africa giant bamboo: *Bambusa vulgaris* Schrad. ex J.C. Wendl.; *Advances in Bamboo Science*, 2023, 100017.
- [40] S. O. Ogotuga, S. O. Adebayo, A.O. Babalola, Bamboo, and bamboo utilization: A viable tool for poverty alleviation in Nigeria. *Proceedings of Joint Biodiversity Conference, Unilorin, Ilorin*, 2020.
- [41] M. L. Bal, P. Singhal, S. Satya, S.N Naik, A. Kar, Bamboo shoot preservation for enhancing its business potential and local economy: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 52, 2012, 804–814.
- [42] H. Chen, Y. Yu, T. Zhong, Y. Wu, Y. Li, Z. Wu, B. Fei, Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties off individual bamboo fibers. *Cellulose* 24, 2017a, 333–347.
- [43] Z. Liu, B. Fei, Z. Jiang, X. Liu, Combustion characteristics of bamboo-biochars. *Biore-sour. Technol*, 167, 2014, 94–99.
- [44] J.G.S. Carvalho, W.S. Alverson, S. Alcantara, L.P. Queiroz, A.C. Mota, D.A. Baum, Revisiting the phylogeny of *Bombacoideae* (Malvaceae): novel relationships, morphologically cohesive clades, and a new tribal classification based on multilocus phylogenetic analyses. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 101, 2016, 56–74.

- [45] E. Modiba, P. Osifo, H. Rutto, Biodiesel production from baobab (*Adansonia digitata* L.) seed kernel oil and its fuel properties. *Industrial Crops and Products*, 59, 2014, 50–54.
- [46] G. E. Wickens, P. Lowe, *The Baobabs: Pachycauls of Africa*. Springer, Madagascar, and Australia, 2008.
- [47] M. Sidibe, J.T. Williams, *Baobab Adansonia digitata*. International Centre for Underutilized Crops, Southampton, UK, 2002.
- [48] K. Palanisamy, M. Hegde, J.S. Yi, Teak (*Tectona grandis* Linn. f.): a renowned commercial timber species. *J. For. Sci*, 25, 2009, 1–24.
- [49] B. Huy, P.C. Tri, P.T. Triet, Assessment of enrichment planting of teak (*Tectona grandis*) in degraded dry deciduous dipterocarp forest in the Central Highlands, Viet Nam. *South. For. J. For. Sci*, 80, 2018, 75–84.
- [50] M.I.L. Radio, D.M. Delgado, Management of Young Teak Plantations in Panama- Effect of Pruning and thinning. Swedish University of Agricultural Sciences. Master Thesis No. 229. Southern Swedish Forest Research Centre, 2014.
- [51] R. CAMINO, J. P. MORALES, *Las plantaciones de teca en América Latina: Mitos y realidades*, 2013. ISBN: 978-9977-57-620-6.
- [52] S.P.M. Neto, *Compilação de alguns estudos sobre Tectona grandis (Teca)*. Embrapa Cerrados Planaltina, 2021.
- [53] T. Zhang, J. M Wooster, D.C. Green, B. Main, New field-based agricultural biomass burning trace gas, PM 2.5, and black carbon emission ratios and factors measured in situ at crop residue fires in Eastern China. *Atmos. Environ*, 121, 2015, 22–34.
- [54] I. Chanana, A. Sharma, P. Kumar, L. Kumar, S. Kulshreshtha, S. Kumar, S.K. Patel, Combustion and Stubble Burning, *Fire*, 2023, 6-79.
- [55] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli, *Active carbon*. Marcel Dekker, 1988, New York.
- [56] H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption, 46, 2008, 1544-1555.
- [57] R.C. Bansal R, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005, 497.
- [58] H. Marsh, F.R. Rodríguez, *Activated Carbon*. London: Elsevier, 2006, 536.

- [59] F.R. Reinoso, M.M. Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation on overview. *Carbon*, 30, 1992, 1111-1118.
- [60] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140, 2008, 32-42.
- [61] E. Kassahun, F. Jemal, S. Tibebu, N.T.I. Thabo, T. Tadesse, T. Sime, H. Kloos, The Application of the Activated Carbon from *Cordia Africana* Leaves for Adsorption of Chromium (III) from an Aqueous Solution, *Journal of Chemistry*, 2022.
- [62] H. Albatrni, H. Qiblawey, J. A. M. Mohammed, Walnut shell-based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application, *Journal of Water Process Engineering*, 45, 2022, 102527.
- [63] B. Royer, F.C. Natali, E. C. Lima, J.C.P. Vagheti, N. M. Simon, T.C. Renato Cataluña Vases Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 2009, 1213–1222.
- [64] E. Misran, O. Bani, E. M. Situmeang, A. S. Purba Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability, *Alexandria Engineering Journal*, 61, 2022, 1946–1955.
- [65] P. Sharma, R. Kaur, C. Baskar, W. J. Chung, Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash, *Desalination*, 259, 2010, 249–257.
- [66] T.D. Gunawan, E. Munawar, S. Muchtar, Preparation and characterization of chemically activated adsorbent from the combination of coconut shell and fly ash, *Materials Today: Proceedings*, 63, 2022, 40–45.
- [67] F. Amran, M. A. A. Zaini, Valorization of *Casuarina* empty fruit-based activated carbons for dyes removal – Activators, isotherm, kinetics, and thermodynamics, *Surfaces, and Interfaces*, 25, 2021, 101277.
- [68] T. Batista, I.P.P. Cansado, B. Tita, A. Ilhéu, L. Metrogos, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais, J.E. Castanheiro, C. Borges, G. Matos, Dealing with Plastic Waste from Agriculture Activity, *Agriculture Activity. Agronomy*, 12, 2022, 134.

- [69] V. Ahuja, S. Kshirsagar, P. Ghosh, B. Sarkar, A. Sutar, S. More, D. Dasgupta, Process development for detoxification of corncob hydrolysate using activated charcoal for xylitol production, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 2022, 107097.
- [70] S. Khandaker, M. F. Chowdhury, R. Awual, A. Islam, T. Kuba, Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal, *Chemosphere*, 262, 2021, 127801.
- [71] I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, R.B. Cristóvão, Using *Tectona Grandis* Biomass to Produce Valuable Adsorbents for Pesticide Removal from Liquid Effluent. *Materials*, 15, 2022, 5842. <https://doi.org/10.3390/ma15175842>
- [72] E. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais, Valorisation of natural fibres from african baobab wastes by the production of activated carbons for adsorption of diuron, *Procedia Engineering*, 200, 2017, 399–407.
- [73] M.L. Martinez, M.M. Torres, C.A. Guzman, D.M. Maestri, Preparation, and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*, 23, 2006, 23–28.
- [74] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A.M. Mourão, Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 75, 2006, 120–127.
- [75] D. Prabu, P.S. Kumar b, B. S Rathi, S. Sathish, K. V. Anand, J. A. Kumar, O. B. Mohammed, P. Silambarasan, Feasibility of magnetic nano adsorbent impregnated with activated carbon from animal bone waste: Application for the chromium (VI) removal, *Environmental Research*, 203, 2022, 111813.
- [76] A. Kongsuwan, P. Patnukao, P. Pavasant, Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 2009, 465–470.
- [77] L. Zhu, Z. Hong Huang, D. Wenb, F. Kang, Preparation, and performance of biologically activated bamboo charcoal for removing quinoline, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 2010, 704–707.
- [78] R. Thotagamuge, M. R. R. Kooh, A. H. Mahadi, C.M. Lim, M. Abu, A. Jan, A. H.A. Hanipah, Y. Y. Khiong, A. Shofry, Copper modified activated bamboo charcoal to enhance

adsorption of heavy metals from industrial wastewater, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 2021, 100562.

[79] Y. Zhu, J. Gao, Y. Li, F. Sun, J. Gao, S. Wu, Y. Qin, Preparation of activated carbons for SO₂ adsorption by CO₂ and steam activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 2012, 112-119.

[80] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders, and Porous Solids: Principle, Methodology and Applications*. 2nd Edition, Academic Press, New York, 2013.

[81] M.M. Harussani, S.M. Sapuan, G. Nadeem, T. Rafin, W. Kirubaanand, Recent applications of carbon-based composites in defence industry: A review, *Defence Technology*, 18, 2022, 1281-1300.

[82] R.M.O. Syafiq, S.M. Sapuan, M.Y.M. Zuhri, S.H. Othman, R.A. Ilyas, Effect of plasticizers on the properties of sugar palm nanocellulose/cinnamom essential oil reinforced starch bionanocomposite films, *Nanotechnology Reviews*, 11, 2022, 423–437.

[83] G.M. Elder, Activated charcoal: To give or not to give? *International Emergency Nursing*, 18, 2010, 154– 157.

[84] P.C. Hung, W.C. Lo, K.H. Chi, Chang, S.H., Chang, M.B, Reduction of dioxin emission by a multi-layer reactor with bead-shaped activated carbon in simulated gas stream and real flue gas of a sinter plant. *Chemosphere*, 82, 2011, 72–77.

[85] Y. Liu, P. Liu, L. Li, S. Wang, Z. Pan, C. Song, T. Wang, Fabrication of biomass-derived activated carbon with interconnected hierarchical architecture via H₃PO₄-assisted KOH activation for high performance symmetrical supercapacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 903, 2021, 115828.

[86] H.N.J. Hoong, N. Ismail, Removal of dye in wastewater by adsorption-coagulation combined system with hibiscus sabdariffa as the Coagulant, *matec web of conferences*, 2018, 152.

[87] S. Karthi, R.K. Sangeetha, K. Arumugam, T. Karthika, S. Vimala, Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial Effluents, *Materials Today*, 66, 2022, 1945–1950.

[88] R. Chikri, N. Elhadiri, M. Benchanaa, Y. El, Efficiency of Sawdust as Low-Cost Adsorbent for Dyes Removal, *Journal of Chemistry*, 2020.

- [89] R. Kant, Textile dyeing industry an environmental hazard, *Natural Science*, 4, 2012, 22–26.
- [90] B. H. Hameed, Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 2019, 753–759.
- [91] S. Shakoor and A. Nasar, Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low-cost adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 2016, 154–163.
- [92] A. U. Khan, M. U. Rehman, M. Zahoor, A. B. Shah, and I. Zekker, Biodegradation of brown 706 dye by bacterial strain *Pseudomonas aeruginosa*, *Water*, 13, 2021, 2959.
- [93] K. S. Bharathi, S. T. Ramesh, Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review, *Applied Water Science*, 3, 2013, 773–790.
- [94] S. Karthi, R.K. Sangeetha, K. Arumugam, T. Karthika, S. Vimala. Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial Effluents. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 66, 2022, 1945–1950.
- [95] S. Nascimento, Z.B. Vendrame. Eficiência do azul de metileno como indicador da qualidade hídrica em Caçapava do Sul Caiuan, 2020.
- [96] C. Wielick, A. Fries, L. Dams, R.M. Razafimahefa, B. Heyne PhD, B. H. Harcourt, T. S. Lendvay, J. Willaert, S. Jaeger, E. Haubruge, E. Thiry, L.F. Ludwig-Begall, the use of methylene blue photochemical treatment to decontaminate surgical masks contaminated with a tenacious small nonenveloped norovirus. *American Journal of Infection Control*, 50, 2022, 871–877.
- [97] T.S. Lendvay, X. Jinwei Xu, J. Chen, T. Clark, Y. Cui. Methylene blue applied to N95 respirators and medical masks for SARSCoV- 2 decontamination: What is the likelihood of inhaling methylene blue? *American Journal of Infection Control*, 50, 2022, 857–862.
- [98] D. Bojadzic, O. Alcazar, P. Buchwald. Methylene Blue Inhibits In Vitro the SARS-CoV-2 Spike – ACE2 Protein-Protein Interaction – A Mechanism That Can Contribute to Its Anti-viral Activity Against COVID-19. *Front Pharmacol*, 11, 2021, 600372.
- [99] A.P.C. Alfredo, G.C. Gonçalves, V.S. Lobo, Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo, *Montanher, S. F, Rev. Virtual Quim*, 7, 2015, 1909-1920.

- [100] K. Arumugam, T. Karthika, K. Elangovan, A.R. Kumar, Assessment of groundwater pollution due to textile industrial activities in and around Tirupur Region, Tamil Nadu, India, *Nat. Environ. Pollut. Technol*, 19, 2020, 1203–1209.
- [101] A. M. Zayed, M. S. M. Abdel Wahed, E.A. Mohamed, M. Sillanpää, Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption: Isotherm and kinetic studies, *Appl. Clay Sci*, 166, 2018, 49-60.
- [102] R. Lafi, A. Hafiane, Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs), *J. Taiwan Inst*, 58, 2016, 424–433.
- [103] C. Costa, S. Maia, P. Silva, J. Garrido, F. Borges, E.M. Garrido. Photostabilization of phenoxyacetic acid herbicides MCPA and mecoprop by hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
- [104] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — a review, *Desalination*, 287, 2012, 255–265.
- [105] E. Bazrafshan, F. K. Mostafapour, H. Faridi, M. Farzadkia, S. Sargazi, A. Sohrabi. Removal of 2, 4-Dichloro phenoxy acetic Acid (2, 4-D) From Aqueous Environments Using Single-Walled Carbon Nanotube, 2013.
- [106] P. Rajak, S. Roy, A. Ganguly, M. Mandi, A. Dutta, K. Das, S. Nanda, S. Ghanty, G. Biswas, Agricultural pesticides –friends or foes to biosphere? *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 2023, 100264.
- [107] J.P. Reade, A. Cobb, Herbicides: modes of action and metabolism, *Weed management handbook*, 9, 2002, 134–157.
- [108] I. Vergili, H. Barlas, Removal of 2,4-D, MCPA and Metalaxyl from water using Lewatit VP OC 1163 as sorbent; *Desalination*, 249, 2009, 1107–1114.
- [109] WHO. MCPA in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2016.
- [110] W.H. Ahrens, M.T. Edwards, *Herbicide handbook*, Champaign, Ill.: Weed Science Society of America, 1994.
- [111] FAO, MCPA. In: *Pesticide residues in food-2012 Evaluations. Part I. Residues.*: Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2013.

- [112] USEPA (Ed.), Reregistration Eligibility Decision (RED) for MCPA (2-methyl-4-chloro phenoxy acetic acid) USEPA, Editor, 2004.
- [113] PMRA, Proposed acceptability for continuing registration: Re-evaluation of the lawn and turf uses of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA), Ottawa, 2006.
- [114] P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menéndez. Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47, 2001, 243–252.
- [115]. M. Hellmy, N. Azida, Selective visualization techniques for elemental mapping analysis of granite stones by field emission scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (FESEM-EDXS). *Materials Today*, 75, 2023, 173–180.
- [116] R.F. Nascimento, A.C.A. Lima, C.B. Vidal, D.Q. Melo, G.S. Raulino, *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Fortaleza, 2014.
- [117] X.X. Pi, F. Sun, J.H. Gao, Y.W. Zhu, L.J. Wang, Z.B. Qu, H. Liu, G.B. Zhao, Microwave irradiation induced high-efficiency regeneration for desulfurized activated coke: A comparative study with conventional thermal regeneration, *Energ Fuel*, 31, 2017, 9693–9702.
- [118] Y.R. Li, Y.T. Lin, B. Wang, S. Ding, F. Qi, T.Y. Zhu, Carbon consumption of activated coke in the thermal regeneration process for flue gas desulfurization and denitrification, *J. Clean. Prod*, 228, 2019, 1391–1400.