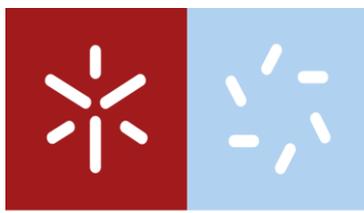


Universidade do Minho
Escola de Ciências

André Pacheco da Cunha Moreira

Avaliação de sorventes de baixo-custo como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes



Universidade do Minho

Escola de Ciências

André Pacheco da Cunha Moreira

**Avaliação de sorventes de baixo-custo como uma
alternativa sustentável para o tratamento de
efluente**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação das

Professora Doutora Isabel Correia Neves

Professora Doutora Teresa Tavares

Julho de 2019

DECLARAÇÃO

Nome: André Pacheco da Cunha Moreira

Endereço eletrónico: andrecunhamoreira@hotmail.com Telefone: 915813250

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 15113839

Título da dissertação: Avaliação de sorventes de baixo-custo como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluente.

Orientadoras:

Professora Doutora Isabel Correia Neves

Professora Doutora Teresa Tavares

Ano de conclusão: 2019

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO.

Universidade do Minho, ____/____/_____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

À professora Isabel Correia Neves e à professora Teresa Tavares por terem sido minhas orientadoras. As explicações (teóricas e práticas) e ajudas fornecidas pelas professoras foram, sem dúvida alguma, muito importantes, bem como pelo fornecimento do laboratório e do material para que fosse possível o desenvolvimento da minha dissertação;

Ao meu colega de laboratório Óscar Barros por toda a ajuda quer a nível laboratorial quer a nível teórico durante a realização das experiências em coluna;

Ao senhor Saúl do departamento de Ciências da Terra e ao senhor Américo do departamento de Física por terem auxiliado na moagem da pedra pomes e no corte do milho respetivamente.

Aos meus colegas de laboratório Hiey, Luís e Rui e Raquel por toda a ajuda e boa disposição;

A todos os meus colegas e professores, quer da licenciatura, quer de mestrado que contribuíram positivamente para o meu crescimento, quer a nível académico, quer a nível pessoal;

À minha família e amigos mais próximos, que me forneceram apoio e incentivo durante esta minha caminhada.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Avaliação de sorventes de baixo-custo como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluente

RESUMO

Com o incremento populacional no planeta, existe um maior consumo de água. Sendo este um recurso finito, é necessário o desenvolvimento de metodologias para o tratamento das águas que se encontram impróprias quer para consumo humano, quer para deposição no meio ambiente.

A indústria têxtil contribui bastante para a poluição das águas. Estima-se que, diariamente e a nível mundial, são utilizados cerca de 1 600 000 litros de água e que cerca de 90% da mesma se encontra contaminada após o processo de tingimento.

A adsorção é um dos processos recorrentes para o tratamento de efluentes contaminados com poluentes. Com o objetivo de reduzir custos, têm sido efetuados estudos utilizando adsorventes de baixo custo como algas ou resíduos agroindustriais, entre outros.

Neste trabalho utilizou-se três adsorventes de baixo custo: algas, milho e pedra pomes, para remover dois corantes da indústria têxtil. A espécie de alga *Saccorhiza polyschides* foi eficiente na remoção dos corantes Astrazon® Blue BG e do Astrazon® Red GTLN, tendo sido feito um estudo mais aprofundado com o primeiro. Mesmo a elevadas concentrações, a alga é eficiente na remoção do Astrazon® Blue BG. As cinéticas de remoção dos corantes seguem tanto um modelo de pseudo primeira ordem como um modelo de pseudo segunda ordem, dependendo da concentração do corante. O modelo de isotérmica mais ajustável aos dados experimentais é o de Langmuir. Em termos de reaproveitamento, para 50 mg/L de corante, a alga pode ser reutilizada em três ciclos de adsorção.

O milho também remove os corantes Astrazon® Blue BG e do Astrazon® Red GTLN. Os estudos feitos com o Astrazon® Red GTLN, demonstram que o milho foi menos tolerante à concentração, saturando a partir dos 50 mg/L. O modelo cinético para 50 mg/L é de pseudo primeira ordem e para 100 mg/L é de pseudo segunda ordem, e o equilíbrio segue o modelo isotérmico de Langmuir. O adsorvente pedra pomes foi o que apresentou piores resultados, pois não adsorveu qualquer um dos corantes, uma vez que não apresenta propriedades de adsorção.

Palavras-Chave: Adsorção, adsorvente de baixo custo, corantes, poluição

Evaluation of low cost sorbents as a sustainable alternative for effluent treatment

ABSTRACT

With the increase of the population in the planet, there is a high consumption of water. As this is a finite resource, it is necessary to develop methodologies for the treatment of water to be re-used by living beings and to return to the environment.

The textile industry is a major contributor to water pollution. It is estimated that about 1 600 000 liters of water are used daily by this industry and about 90% of it is contaminated after the dyeing process.

Adsorption is one of the recurring processes used for the treatment of those effluents contaminated with pollutants. In order to reduce costs, studies have been carried out using low cost adsorbents such as algae and agroindustrial wastes, among others. In this work three low cost adsorbents, algae, corn and pumice stone were used to remove two dyes from wastewater from the textile industry. The *Saccorhiza polyschides* seaweed species was efficient in the removal of the Astrazon® Blue BG and Astrazon® Red GTLN dyes, and a more in-depth study with the former has been made. Even at high concentrations, the seaweed is effective in removing Astrazon® Blue BG. The removal kinetics follows both a pseudo first order model and a pseudo second order model, depending on the dye concentration. The best fitting equilibrium model was Langmuir isotherm. In terms of reuse, the algae can be reused in three cycles of adsorption, at 50 mg/L of dye.

Corn also removes Astrazon® Blue BG and the Astrazon® Red GTLN. Studies with the Astrazon® Red GTLN show that corn was less tolerant to concentration, saturating at 50 mg/L. The best kinetic model for 50 mg/L was the pseudo first order and for 100 mg/L it was pseudo second order and equilibrium follows the Langmuir isotherm. As adsorbent, pumice stone was the one that presented worse results, as it did not adsorb any of the dyes, since it does not present any sorption properties.

Keywords: Adsorption, low-cost adsorbent, dyes, pollution

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xix
Capítulo I.....	1
1.1 Água.....	1
1.2 Poluição.....	3
1.3 Poluição da água.....	4
1.3.1 Poluição da água em Portugal.....	5
1.4 Poluição têxtil.....	6
1.5 Adsorção.....	7
1.5.1 Adsorventes de baixo custo.....	9
1.5.1.1 Adsorventes oriundos da indústria agrícola.....	10
1.5.1.2 Adsorventes oriundos das algas.....	11
1.5.1.3 Adsorventes oriundos do material vulcânico.....	13
1.6 Técnicas de caracterização.....	14
1.6.1 Microscopia eletrónica de varrimento.....	14
1.6.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	17
1.6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	20
1.6.4 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS).....	23
1.6.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	26
1.6.6 Adsorção por Azoto (isotérmicas de N ₂).....	29
1.7 Corantes.....	29
Capítulo II: Materiais e métodos.....	31
2.1 Corantes utilizados.....	31

2.1.1	Astrazon® Blue BG (Basic Blue 3)	31
2.1.2	Astrazon® Blue FGGL (Basic Blue 41)	32
2.1.3	Astrazon® Red GTLN	34
2.1.4	Azul de metileno (Basic Blue 9).....	34
2.1.5	Procion Yellow (Reactive Yellow 4).....	35
2.1.6	Verde de Malaquita (Basic Green 4)	35
1.2	Adsorventes de baixo custo	36
1.2.1	Alga (<i>Saccorhiza polyschides</i>)	36
2.2.2	Maçaroca de milho	36
2.2.3	Pedra Pomes.....	37
2.3	Técnicas de caracterização	37
2.3.1	SEM/EDX.....	38
2.3.2	FTIR.....	38
2.3.3	TGA.....	38
2.3.4	Adsorção por azoto.....	39
2.4	Técnicas de quantificação	39
2.4.1	Espectroscopia UV/visível	39
2.5	Ensaio Experimentais.....	39
2.5.1	Ensaio de teste	39
2.5.2	Ensaio de cinética de adsorção	39
2.5.3	Ensaio isotérmico de equilíbrio de adsorção.....	40
2.5.4	Ensaio em coluna	40
2.5.5	Reta de calibração	40
Capítulo III: Resultados experimentais		41
3	– Seleção dos adsorventes	41
3.1.	SEM/EDX.....	41
3.2	Adsorção de azoto	46
3.3	TGA.....	47
3.4	FTIR.....	49
3.5	Ensaio teste de adsorção	50

3.5.1. Ensaio teste de adsorção – alga	50
3.5.2. Ensaio teste de adsorção – milho	51
3.5.3. Ensaio teste de adsorção – pedra pomes	54
3.6 Retas de calibração	55
3.6.1 Astrazon® Blue BG	55
3.6.2 Astrazon® Red GTLN	57
3.7 Ensaio de cinética de adsorção	59
3.7.1 Efeito da concentração	60
3.7.2 Tamanho da partícula	64
3.7.3 Massa do adsorvente	65
3.8 Ensaio de equilíbrio isotérmico de adsorção	67
3.9 Ensaio em coluna	69
3.10 Comparação dos resultados obtidos com a literatura.....	73
Conclusões.....	75
Bibliografia	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Geometria tetraédrica da molécula de água [4].....	1
Figura 2: Ciclo da água [6]	2
Figura 3: Distribuição de água doce por continente em volume (km ³) [8].	3
Figura 4: Rio contaminado com um corante no Brasil (esquerda) e lago eutrofizado na China (direita) [23-24].....	4
Figura 5: Comparação da qualidade da água das bacias dos rios portugueses entre 1995 e 2013, sendo que “A” é uma qualidade excelente e “E” muito má qualidade [33].	5
Figura 6: Tendência da poluição da água em Portugal no período entre 2007 até 2016 [34].	6
Figura 7: Maiores produtores de poluentes orgânicos do G20 [40].	7
Figura 8: Processo de adsorção [44].....	7
Figura 9: Adsorção física (esquerda) e adsorção química (direita) [46].....	8
Figura 10: Alguns exemplos de adsorventes de baixo custo [44].....	9
Figura 11: Classificação dos adsorventes de baixo custo [51].....	10
Figura 12: Saccorhiza polyschides [74].....	13
Figura 13: Coluna de um SEM [86].....	15
Figura 14: Interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, com a respetiva ejeção dos SEs e BEs [86].....	15
Figura 15: Detetor Everhart-Thornley [83].	16
Figura 16: Excitação de um elétron de valência [89].....	18
Figura 17: Camadas de elétrons [93].....	18
Figura 18: Diagrama de energia da prata [93].....	19
Figura 19: Espectro EDX da barite [93].....	19
Figura 20: Aparelho EDX [91].	20
Figura 21: Espectro eletromagnético [94]	20
Figura 22: Diferentes frequências de vibração para as ligações CO [96].	21
Figura 23: Bandas características e o seu respetivo grupo funcional [97].....	22
Figura 24: Aparelho de FTIR [98].....	22
Figura 25: Transições energéticas capazes de absorção radiação na gama UV-vis [101].....	23
Figura 26: Espectro de absorção [105].....	24

Figura 27: Influência dos cromóforos no comprimento de onda [107].	25
Figura 28: Aparelho UV-vis [109].	26
Figura 29: Analisador termogravimétrico [114].	27
Figura 30: Termograma do carbonato de cálcio [112].	27
Figura 31: Posições da termobalança [115].	28
Figura 32: Astrazon® Blue BG [136].	31
Figura 33: Astrazon® Blue FGGL [138].	33
Figura 34: Basic Yellow 28 (esquerda) e o Basic Red 18:1 (direita), juntos formam o Astrazon® Red GTLN [140].	34
Figura 35: Azul de metileno [141].	34
Figura 36: Procion Yellow [144].	35
Figura 37: Verde de malaquita [147].	35
Figura 38: Alga no tamanho de 1,4 – 2 mm.	36
Figura 39: Maçaroca de milho, cortada em segmentos de 1 cm	37
Figura 40: Pedra pomes, no tamanho de 1,4 – 2 mm.	37
Figura 41: Imagens de SEM da alga em pontos diferentes da amostra, a diferentes ampliações a) 300x, b) 2500x, c) 300x e d) 1000x	42
Figura 42: Imagem de SEM e composição da alga com quantificação dos elementos presentes por EDX.	43
Figura 43: Imagens de SEM do milho com 1500x de resolução	44
Figura 44: Imagens de SEM referente ao núcleo (44a) e aos favos (44b) do milho com os respectivos espectros de quantificação dos elementos presentes.	44
Figura 45: Imagens de SEM da pedra pomes com a mesma resolução de 300x.	45
Figura 46: Imagens de SEM e espectros da pedra pomes com a respetiva quantificação dos elementos presentes.	46
Figura 47: Termograma das amostras	48
Figura 48: Espetro de FTIR da alga	49
Figura 49: Espetro de FTIR do milho	49
Figura 50: Segmento do milho recortado e separado em favos (parte externa, esquerda) e	53
Figura 51: Reta de calibração Astrazon® Blue BG.	57
Figura 52: Reta de calibração Astrazon® Red GTLN.	59

Figura 53 :Resultado do q de acumulação e da % de remoção dos ensaios das algas para o corante Astrazon® Blue BG e o corante Astrazon® Red GTLN, respetivamente.....	61
Figura 54 : Resultado do q de remoção e da % de remoção dos ensaios do milho para o corante Astrazon® Blue BG e o corante Astrazon® Red GTLN.	61
Figura 55 : Resultado do q de acumulação em função da massa de alga para o corante Astrazon® Blue BG	66
Figura 56 : Esquema do sistema em coluna.....	70
Figura 57 : Acumulação e remoção (resultados médios) dos ensaios de adsorção em coluna para o corante Astrazon® Blue BG	70
Figura 58 :Resultados obtidos da concentração de corante recuperado para cada ácido.	71
Figura 59 : Resultados referentes aos ensaios de recuperação da alga com corante Astrazon® Blue BG.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição da água no nosso planeta (em volume e a sua percentagem) [7].....	2
Tabela 2: Fatores que influenciam o processo de adsorção [47].....	9
Tabela 3: Exemplos de adsorventes da indústria agrícola [51, 55-59].	11
Tabela 4: Exemplos de algas usadas em estudos de adsorção [51, 65-71].	12
Tabela 5: Exemplos de algas encontradas em Portugal [72-73].	12
Tabela 6: Tipos de corantes têxteis [131].	30
Tabela 7: Frases P e H do Astrazon® Blue BG [138].	32
Tabela 8: Frases P e H do Astrazon® Blue FGGL [139].	33
Tabela 9: Frases P e H do Azul de metileno [142].	34
Tabela 10: Frases P e H do Verde de Malaquita [145-146].	35
Tabela 11: Resultado dos ensaios de adsorção de azoto	47
Tabela 12: Resultado dos ensaios teste com as algas e os diferentes corantes.	50
Tabela 13: Resultado dos ensaios de pequenos caroços inteiros da maçaroca de milho.....	51
Tabela 14: Resultado dos ensaios dos segmentos de 1 cm da maçaroca de milho	52
Tabela 15: Ensaios de Astrazon® Red GTLN em contacto com a parte externa e parte interna do milho	53
Tabela 16: Resultado dos ensaios teste da pedra pomes, com tamanho de partícula de 1,4 – 2 mm..	54
Tabela 17: Resultado dos ensaios teste da pedra pomes, com tamanho de partícula de 1,4 – 2,0 mm, com azul metileno e verde malaquita.....	55
Tabela 18: Concentração da solução-mãe do Astrazon® Blue BG, com o respectivo erro associado...	56
Tabela 19: Medições da absorvância a 654 nm das soluções padrão do corante Astrazon® Blue BG	56
Tabela 20: Equação da reta de calibração do corante Astrazon® Blue BG, com o coeficiente de correlação linear e incertezas associadas.....	57
Tabela 21: Limite de deteção e limites de quantificação para a equação da reta do Astrazon® Blue BG.	57
Tabela 22: Concentração das soluções padrão, com a sua incerteza.	58
Tabela 23: Medições da absorvância a 484 nm das soluções padrão do corante Astrazon® Red GTLN	58

Tabela 24: Equação da reta de calibração do corante Astrazon® Red GTLN, com o coeficiente de correlação linear e incertezas associadas.	59
Tabela 25: Limite de detecção e limites de quantificação para a equação da reta do corante Astrazon® Red GTLN.....	59
Tabela 26: q de acumulação da alga para cada uma das concentrações de corante.	62
Tabela 27: q de acumulação do milho para cada uma das concentrações de corante.....	63
Tabela 28: Coeficientes de correlação (R^2) dos modelos cinéticos ajustados à adsorção pela alga.	63
Tabela 29: Coeficientes de correlação (R^2) dos modelos cinéticos ajustados à adsorção pelo milho. ...	64
Tabela 30: Resultados dos ensaios com pedra pomes e com o corante Astrazon® Red GTLN	65
Tabela 31: q de acumulação da alga para cada uma das diferentes massas utilizadas e o coeficiente de correlação (R^2) para o modelo PPO e para o modelo PSO	66
Tabela 32: Ajuste do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich para a alga com o corante Astrazon® Blue BG	68
Tabela 33: Ajuste do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich para o milho com o corante Astrazon® Red GTLN.	68
Tabela 34: Parâmetros do modelo de Langmuir do adsorvente alga e milho com os respectivos corantes	68
Tabela 35: Comparação dos resultados obtidos do q de remoção, modelo cinético e modelo isotérmico da alga com resultados obtidos em outros estudos, para a concentração de 50 mg/L.	73
Tabela 36: Comparação dos resultados obtidos do q de remoção, modelo cinético e modelo isotérmico do milho com resultados obtidos em outros estudos, para a concentração de 50 ppm.	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

$\lambda_{\text{máx}}$: Comprimento de onda máximo de absorção

AEA: Agência Europeia do Ambiente

BEs: Eletrões *backscattered* (em inglês: Backscattered eletrons)

CBO: Carência biológica de oxigénio

DSC: Calorimetria diferencial de varrimento (em inglês: Differential Scanning Calorimeter)

EDX: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (em inglês: Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

EPA: Agência de Proteção Ambiental (em inglês: Environmental Protection Agency)

ETAR: Estação de Tratamento de Águas Residuais

EU: União Europeia (em inglês: European Union)

FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (em inglês: Fourier Transform Infrared spectroscopy)

GC: Cromatografia gasosa (em inglês: Gas Chromatography)

HPLC: Cromatografia líquida de alta performance (em inglês: High Performance Liquid Chromatography)

LCAs: Adsorventes de baixo custo (em inglês: Low-cost adsorbents)

MS: Espectrometria de massa (em inglês: Mass Spectrometry)

nm: nanómetros

OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

PPO: pseudo primeira ordem

PSO: pseudo segunda ordem

R²: Coeficiente de correlação

SE: Eletrões secundários (em inglês: Secondary Eletrons)

SEM: Microscopia eletrónica de varrimento (em inglês: Scanning Electron Microscope)

UV/Vis: Ultravioleta/visível

XRD: Difração por raio-X (em inglês: X-ray Diffraction)

CAPÍTULO I

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica dos conceitos mais relevantes para a compreensão do presente trabalho.

Como já mencionado, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de adsorventes naturais de baixo custo para a remoção de poluentes em águas. Será discutida a contaminação de águas com poluentes, destacando-se os corantes têxteis, assim como a remoção destes através da adsorção visando o melhoramento da qualidade da água. Por fim, serão abordadas as técnicas de caracterização utilizadas para a seleção dos adsorventes naturais.

1.1 Água

A água é uma das substâncias mais importante do nosso planeta e é um bem essencial para os seres humanos. A água é um solvente universal, está presente nos organismos, nas células e é responsável por fenômenos como a osmose e a fotossíntese. Já o corpo humano é constituído por dois terços de água e a dose diária de água que devemos consumir é de 1,5 litros. [1-3]

A molécula de água é constituída por 3 átomos, com um átomo de oxigénio ligado a dois átomos de hidrogénio por ligações covalentes. A sua geometria é tetraédrica com os ângulos de ligações entre o oxigénio e o hidrogénio de $104,5^\circ$, confere propriedades únicas à molécula (**Figura 1**) [1,3-4].

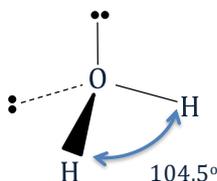


Figura 1: Geometria tetraédrica da molécula de água [4]

A água é armazenada nos oceanos e chega até à atmosfera por evaporação devido à radiação solar que incide na superfície terrestre. Na atmosfera, por condensação, forma nuvens e de seguida é transformada em gotas e precipitada na forma de chuva, neve ou granizo. Esta precipitação pode tanto cair no oceano como na superfície terrestre. A que cai na superfície terrestre é absorvida pelo solo, onde pode chegar até aos aquíferos, ou águas subterrâneas. Pode ser novamente transportada para a atmosfera, através da respiração das plantas. O ciclo fica fechado quando esta água subterrânea chega aos oceanos pelos rios. A **Figura 2** apresenta o ciclo da água [5-6].

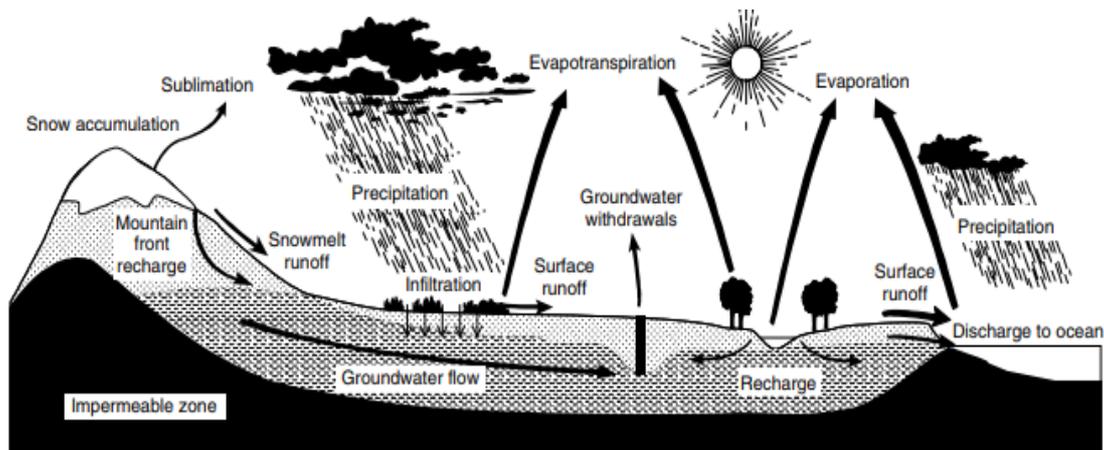


Figura 2: Ciclo da água [6]

A água está em movimento permanente ao permutar constantemente entre a fase gasosa, líquida e sólida. Desta grande massa, 95,97% ($1,40 \times 10^9 \text{ km}^3$) é água salgada e apenas cerca de 4,03% é água doce. Desses 4%, apenas 0,68% está disponível para consumo humano (Tabela 1). A distribuição da água doce é também diferente de continente para continente, como podemos ver na Figura 3 [7-8].

Tabela 1: Distribuição da água no nosso planeta (em volume e a sua percentagem) [7].

Reservatório	Volume (10^6 km^3)	Percentagem total (%)
Oceano	1370	97,25
Cristofera	29	2,05
Aquíferos	9,5	0,68
Lagos	0,125	0,01
Solos	0,065	0,005
Atmosfera	0,013	0,001
Rios	0,0017	0,0001
Biosfera	0,0006	0,00004

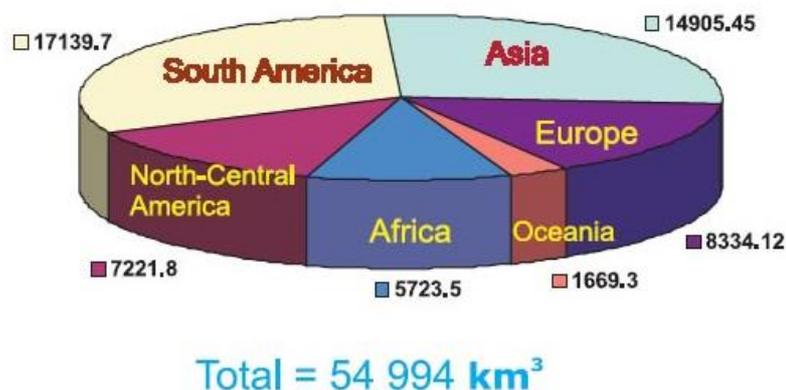


Figura 3: Distribuição de água doce por continente em volume (km³) [8].

A exploração deste recurso é cada vez mais visível nos dias de hoje devido à sua importância económica e papel fundamental para a vida. Com crescimento da população mundial, também surge a necessidade de aumentar o consumo de água para dar resposta às necessidades humanas básicas e às suas próprias satisfações diárias com atividades de lazer, agricultura, entre outras. Prevê-se que a demanda de água sofra um incremento de 55 % até 2050, fruto do aumento da atividade agrícola, que utiliza cerca de 70 % da água doce global disponível. Muitas fontes de água doce como aquíferos, estão a ser utilizadas a uma velocidade superior à da sua disponibilidade, causando o stress hídrico. Em 2040, prevê-se que os países Mediterrâneos, norte de África e da Península Arábica estejam num stress hídrico bastante grave [9-12].

1.2 Poluição

O decreto-lei 236 de 1998 diz que poluição é a “introdução direta ou indireta, por ação humana, de substâncias ou de calor na água e no solo, suscetíveis de prejudicar a saúde humana ou a qualidade do ambiente e de causar a deterioração dos bens materiais ou entraves na fruição do ambiente e na legítima utilização da água e do solo”. Já a EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), diz que poluição é matéria ou energia que entra em contacto com o solo, água ou ar e que degrada as condições dos mesmos [13-15]. Existem diferentes tipos de poluição, como poluição do ar, da água, do solo, termal, sonora, luminosa e radioativa [16].

Desde a revolução industrial, os níveis de poluição no nosso planeta têm vindo a aumentar. Trata-se de um problema bastante grave cuja resolução exige um notório investimento e estima-se que cerca de 9 milhões de pessoas morrem todos os anos em consequência direta deste problema [17].

1.3 - Poluição da água

Uma água é considerada poluída quando a sua composição é alterada por um composto ou uma substância e, portanto, perde a sua função (por exemplo, para consumo). A indústria (têxtil, alimentar, farmacêutica, etc.) é grande parte responsável por esta poluição. Existem dois tipos de poluição da água: a orgânica e a inorgânica. A poluição orgânica engloba compostos químicos, bactérias, compostos orgânicos voláteis, entre outros, que são lançados para as águas. A poluição inorgânica está relacionada com os metais pesados, fertilizantes e compostos químicos de efluentes relacionados com atividades químicas [18-19]. Além disso, o aumento da população mundial, a crescente urbanização, consequentes efluentes domésticos e industriais têm causado uma degradação da qualidade da água, com muitas cidades a fazer descargas diretas de águas poluídas nos rios. Globalmente, cerca de 80% da água não tratada é descarregada nos rios [18, 20-21].

Os rios poluídos podem apresentar um mau odor e podem conter pouco ou nenhuma vida, quer vegetal, quer animal, devido aos poluentes presentes. Os efluentes agrícolas com elevada quantidade de fertilizantes, podem causar a eutrofização dos rios devido à presença de fosfatos em excesso. Outros compostos químicos podem causar uma diminuição da fotossíntese das plantas e causar mutações nos animais [18, 21-22]. Na **Figura 4** é visível o efeito de poluentes nas águas.



Figura 4: Rio contaminado com um corante no Brasil (esquerda) e lago eutrofizado na China (direita) [23-24].

O consumo desta água contaminada pode trazer consequências para a saúde humana e causar doenças como a cólera, a febre tifoide, malária e tuberculose. Por exemplo, elevadas concentrações de nitrito podem causar a meta-hemoglobinemia, que pode inclusive levar até à morte. Os pesticidas e os microplásticos podem ser acumulados pelos microrganismos e pelos peixes e passar pela cadeia trófica até chegar ao Homem [18, 21, 25].

As economias de países em desenvolvimento, com população crescente, têm uma legislação e um controlo pouco apertado no que diz respeito ao tratamento de efluentes. Na China, 40% dos rios

estão severamente poluídos e cerca de 200 milhões de chineses utilizam água provenientes de fontes não seguras.

Nos países desenvolvidos, onde a legislação é apertada, a água encontra-se também sob stress. Nos EUA, a agricultura é a principal atividade que causa contaminação dos recursos hídricos e na UE, cerca de 38% da água doce encontra-se em stress, mas esforços estão a ser efetuados para diminuir a poluição dentro da União Europeia (EU), segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA) [21, 26-29]. A OCDE estima que até 2050 a demanda por água vai aumentar 55%, devido ao aumento da população e consequente aumento do uso de água, tanto para as necessidades básicas como também para uso industrial. Estima-se também que cerca de 4 mil milhões de pessoas viverão em stress hídrico, com o acesso de água potável cada vez mais restrito [30].

1.3.1 - Poluição da água em Portugal

Em Portugal, a poluição dos corpos de água tem vindo a diminuir, como é visível na **Figura 5**. Esforços estão a ser efetuados pela administração pública, com a introdução de estações de tratamento de águas residuais (ETARs), mas continuam a existir descargas não controladas nos rios que afetam negativamente a qualidade dos rios [20, 31-33].



Figura 5: Comparação da qualidade da água das bacias dos rios portugueses entre 1995 e 2013, sendo que “A” é uma qualidade excelente e “E” muito má qualidade [33].

As zonas do país onde existe maior contaminação são a grande Lisboa e o grande Porto. No extremo oposto, temos as zonas do Gerês, Alvão-Marão e na Serra da Estrela como os melhores cursos de água do país [31]. Segundo dados obtidos pela AEA, visíveis na **Figura 6**, a poluição dos cursos de água em Portugal tem vindo a diminuir, no período de 2007 até 2016, com muitos dos poluentes como o chumbo, mercúrio, níquel, entre outros, a encontrarem-se perto do nível padrão de 1,0 [34].

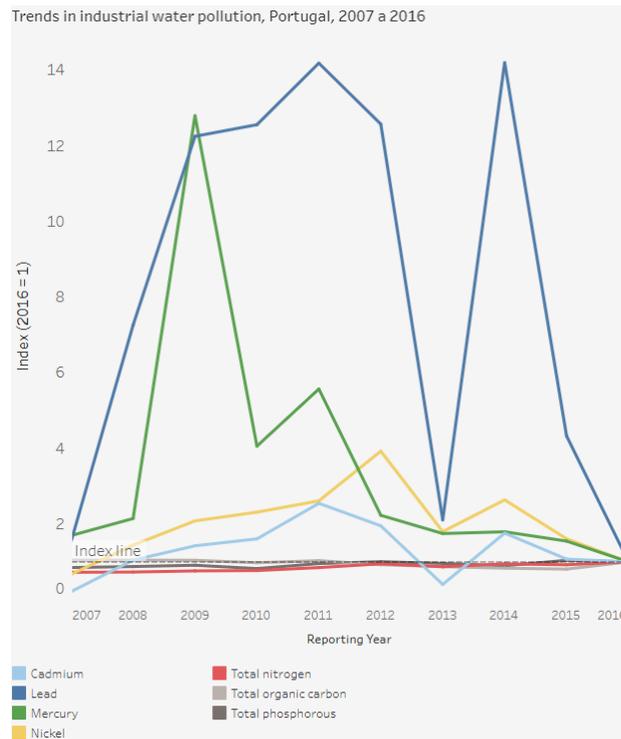


Figura 6: Tendência da poluição da água em Portugal no período entre 2007 até 2016 [34].

1.4 - Poluição têxtil

A indústria têxtil tem um impacto elevado no meio ambiente. É uma atividade que requer grandes quantidades de água. É necessário cerca de 1600 m³ de água diários para que uma empresa faça o seu processo de coloração dos materiais têxteis, sendo que a quantidade de água necessária varia de peça para peça e também está dependente do tamanho da mesma. Se o crescimento mundial desta indústria mantiver a taxa atual, em 2030 serão utilizados anualmente 1,5 mil milhões de m³ de água, o que corresponderá a 22% da demanda de água global. A água é também utilizada para limpar as máquinas após o tingimento das peças, o que cria ainda mais resíduos. Estima-se que 90% da água utilizada necessita de tratamento depois da sua utilização, com cerca de 50% constituído pelo corante que foi inicialmente usado e que não ficou aderido às fibras do tecido. Na Europa são produzidas 108 toneladas de resíduos efluentes, com 36 toneladas de substâncias químicas. O Banco Mundial afirma que 17 a 20% de toda a poluição industrial provém da indústria têxtil [35-39].

Inicialmente os tecidos eram tingidos com corantes naturais, mas com tempo e com as crescentes necessidades económicas, foram desenvolvidos corantes sintéticos. Estima-se que anualmente sejam produzidos cerca de 7x10⁵ toneladas de corantes sintéticos no mundo inteiro para a indústria têxtil [37-38].

Se os efluentes têxteis não forem tratados e libertados para os cursos hídricos, os rios ficarão com a cor do corante e contaminados com substâncias como corantes, metais pesados, nitritos, sulfatos, ácido acético, entre outros. A presença da cor na água cria problemas para a vida marinha, pois impede a penetração de raios solares, dificultando a fotossíntese, criando assim uma deficiência na quantidade de oxigênio presente, a chamada carência bioquímica de oxigênio (CBO). O processo de purificação natural da água também fica afetado. No que diz respeito saúde humana, esta poluição torna a água imprópria para consumo humano [35, 37].

A nível mundial o maior produtor de poluentes relacionados com a indústria têxtil, em kg/dia é a China seguido dos Estados Unidos e a Rússia (**Figura 7**) [40].

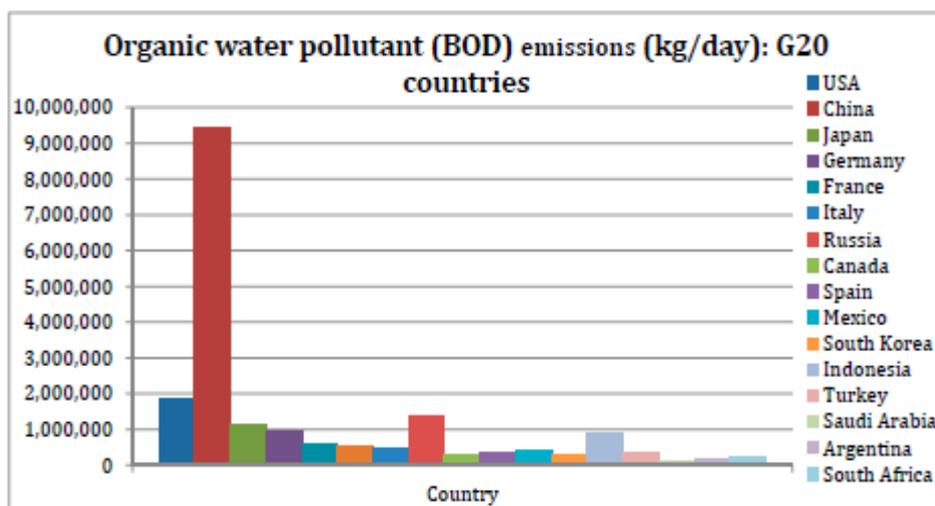


Figura 7: Maiores produtores de poluentes orgânicos do G20 [40].

1.5 - Adsorção

O processo de adsorção (**Figura 8**) ocorre quando a superfície de um sólido poroso estabelece uma interação com o material com que está em contacto, seja ele um líquido ou um gás. Sendo assim, o material que sofreu adsorção passa a ser chamado de adsorvente e o soluto passa a ser chamado de adsorbato [41-43].

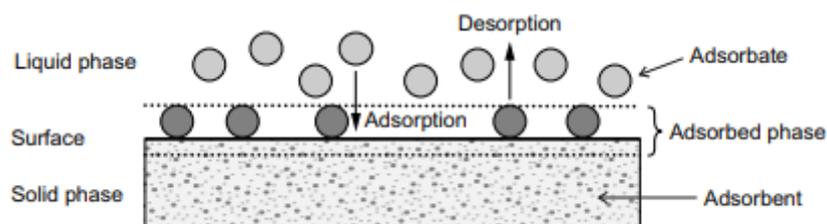


Figura 8: Processo de adsorção [44]

Na prática, o processo de adsorção pode ser avaliado através da análise de composição da superfície do material, com recurso a técnicas como o XRD (difração por raio-X) e o SEM (microscopia eletrônica de varrimento), ou análise da solução com que o adsorvente esteve em contacto, como a espectroscopia de UV/VIS, sendo averiguado se a concentração após o contacto é diferente da inicial [41].

Existem dois tipos de adsorção: física e a química (**Figura 9**). A adsorção física está relacionada com a presença de forças de Van der Waals, interação essa que é fraca, sendo que o processo inverso (dessorção) pode ocorrer com facilidade [45]. Já a adsorção química está relacionada com uma ligação química entre as moléculas do adsorvente e as do adsorbato [41, 45].

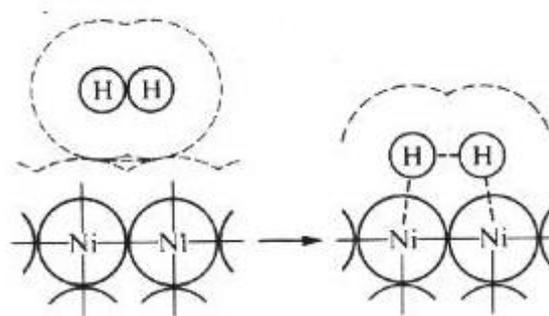


Figura 9: Adsorção física (esquerda) e adsorção química (direita) [46].

O processo de adsorção é afetado por fatores como a área superficial do adsorvente, a temperatura, as cargas da superfície do adsorvente, o pH da solução, entre outros. Na **Tabela 2** estão referidos os fatores que influenciam este processo [47].

A área superficial é um parâmetro muito importante. Nas aplicações a nível industrial, os materiais como o carvão ativado, possuem elevadas áreas superficiais e são os mais utilizados. Muitos investigadores alteram as propriedades do adsorvente, ativando-o com recurso a outras substâncias como ácido clorídrico, para aumentar o desempenho do adsorvente. A temperatura, o pH, a velocidade de agitação e o potencial de carga são fatores também muito estudados para “novos” materiais em ensaios de adsorção. Assim, com alteração destes parâmetros, é possível verificar as condições ideais do material e possíveis aplicações industriais [43, 48-50].

Tabela 2: Fatores que influenciam o processo de adsorção [47].

Fatores que afetam o processo de adsorção
Área superficial
Propriedades do adsorvente
Propriedades do adsorbato
Temperatura
pH e potencial de carga
Efeito de pH nas cargas da superfície do adsorvente
Equilíbrio das espécies
Efeito do pH na distribuição de espécies e na superfície do adsorvente
Velocidade de agitação

1.5.1 Adsorventes de baixo custo

Os adsorventes de baixo custo (em inglês: low-cost adsorbents, LCAs) são materiais que são reaproveitados de outras atividades, como restos da indústria agrícola (cascas de noz, maçaroça de milho, entre outros) ou são recolhidos devido à sua abundância num determinado local (como algas, argilas, entre outros) e são aplicados em estudos de adsorção. Alguns exemplos são referidos na **Figura 10** [44, 51].

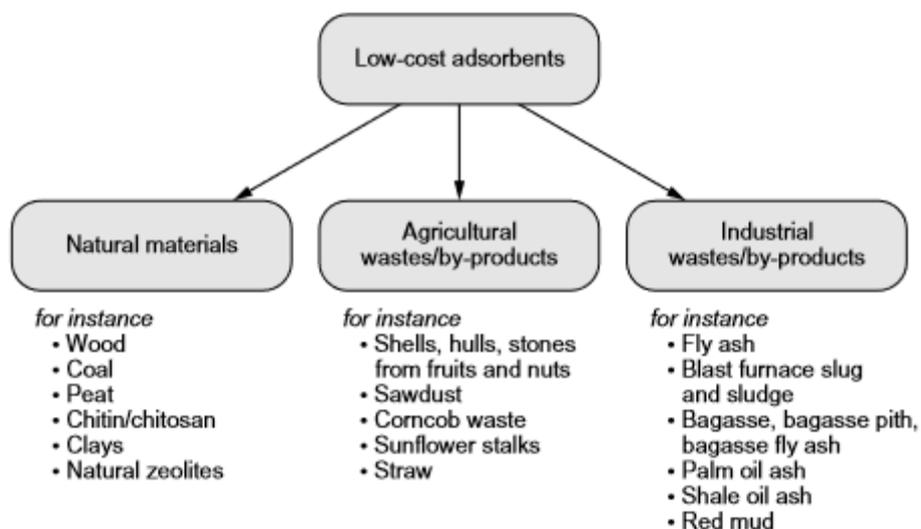


Figura 10: Alguns exemplos de adsorventes de baixo custo [44].

Os LCAs podem ser diretamente aplicados na sua forma natural, ou podem sofrer um tratamento prévio, seja ele físico ou químico, como demonstra a **Figura 11**. A sua ativação, com recurso a NaOH, H₂SO₄, entre outros, pode levar a aumento na sua capacidade de sorção. A sua polimerização ou a sua

carbonização também são processos muito utilizados. Apesar dos inúmeros estudos nesta área, ainda são poucas as aplicações destes materiais a nível industrial [44, 51-52].

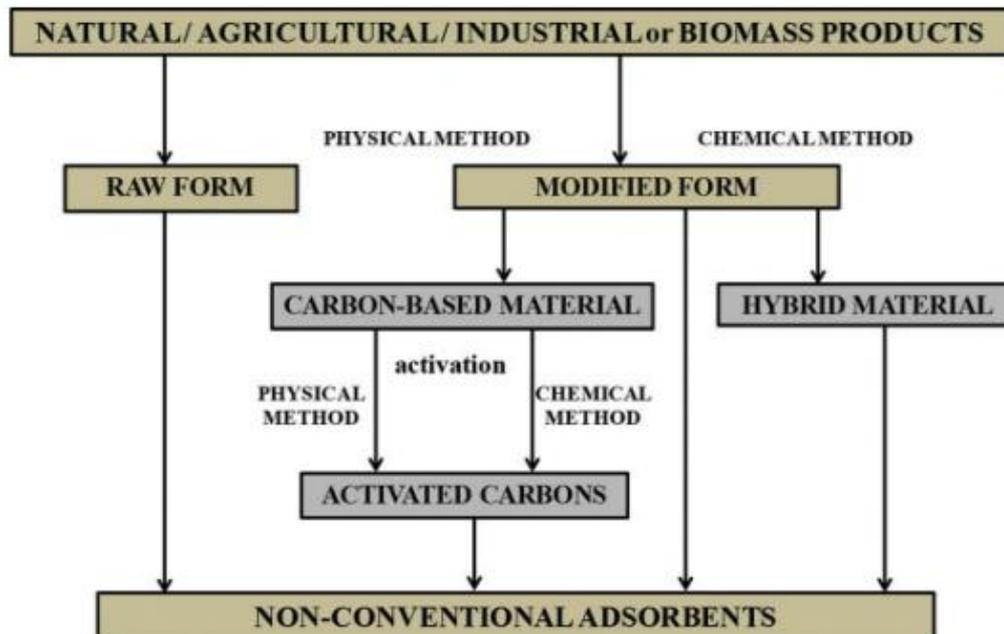


Figura 11: Classificação dos adsorventes de baixo custo [51].

Estes bioadsorventes vão-se ligar a metais pesados ou outras moléculas presentes nas soluções aquosas, criando assim complexos químicos e conseqüente remoção dos poluentes da água. A sua capacidade de acumulação (em mg/g) é comparada com a do carvão ativado [52].

Neste trabalho, utilizou-se como LCAs a maçaroca do milho oriunda de restos agrícolas, algas provenientes da praia de Afife (Norte de Portugal) e pedra pomes das Ilhas dos Açores (Portugal).

1.5.1.1 - Adsorventes oriundos da indústria agrícola

Visando a economia circular, as indústrias a nível mundial têm tentado reutilizar os resíduos, “by-products”, produzidos pela indústria agrícola. Um estudo feito pela Universidade de Adelaide na Austrália demonstrou que o desenvolvimento nesta atividade poderá levar a um impacto positivo na economia do país, pois algumas moléculas presentes nestes resíduos podem ser reaproveitadas para a produção de anti-inflamatórios, lubrificantes e cosméticos. Outro estudo, realizado pela Universidade da Califórnia, reaproveita os resíduos para o controlo de pragas. Estes estudos demonstram a versatilidade que estas matérias possuem, bem como a sua elevada aplicabilidade [53-54]. No que diz respeito à sua aplicabilidade em processos de adsorção, estes podem ser aplicados na forma natural ou transformados em carvão ativado. Estes materiais possuem na sua estrutura celulose, hemicelulose e lignina, o que os torna ideais na captura de poluentes [51]. Na **Tabela 3** estão descritos alguns destes adsorventes.

Tabela 3: Exemplos de adsorventes da indústria agrícola [51, 55-59].

Adsorventes oriundos da indústria agrícola	
Caroço de azeitona	Casca de banana
Caroço de pêsego	Caules de girassol
Casca da avelã	Casca de ovo
Casca de coco	Folhas de árvores
Casca da cortiça	Catos
Casca de arroz	Raízes de plantas
Casca de amêndoa	Casca de feijão verde
Bagaço	Fibra de óleo de palma
Cana de açúcar	Casca de amendoim
Maçaroca de milho	Casca de laranja
Algodão	Caroço da manga

Estes materiais têm sido estudados para uma futura possibilidade de aplicação em diversos campos como na remoção de fenóis, corantes, pesticidas, iões, fármacos entre outros. Os resultados obtidos são positivos para uma aplicação a nível industrial e esta pode-se tornar realidade num futuro muito próximo [56].

Anualmente, em Portugal, são produzidos cerca de 0,92 milhões de toneladas de resíduos oriundos das diversas atividades agrícolas [60]. Assim, um caminho alternativo à incineração pode ser traçado para estes materiais, o que traz sem dúvida benefícios a nível do meio ambiente.

1.5.1.2 - Adsorventes oriundos das algas

O reaproveitamento de algas tem sido um tema de estudo corrente e as suas aplicações têm sido bastante promissoras. Estudos mostraram que a viabilidade dos combustíveis produzidos a partir das algas e a reutilização das algas neste campo seria uma medida de combate contra as alterações climáticas [61-62]. Além da sua utilização em biocombustíveis, as algas podem ser utilizadas em fármacos, em compostos antivirais, na indústria de cosméticos, na produção de pigmentos, fertilizantes, entre outros [63].

As algas possuem celulose, amido, quitina, quitosana, ácido polilático e alginatos na sua constituição o que os torna bons adsorventes, quer para remoção, quer também para captação de metais pesados e fármacos. Os grupos funcionais como os carboxílicos, cetonas, aldeídos, são responsáveis

pela remoção dos corantes da solução aquosa, com a sua captura a ocorrer na superfície da alga [51,64]. Na **Tabela 4** estão exemplificados alguns tipos de algas utilizadas.

Tabela 4: Exemplos de algas usadas em estudos de adsorção [51, 65-71].

Adsorventes oriundos das algas	
<i>Spirulina platensis</i>	<i>Gracilaria edulis</i>
<i>Azolla filiculoides</i>	<i>Kappaphycus alvarezii</i>
<i>Ulothrix sp.</i>	<i>Euchemia spinosum</i>
<i>Stoechospermum marginatum</i>	<i>Gracilaria verrucosa</i>
<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Caulerpa lentillifera</i>
<i>Azolla rongpong</i>	<i>Caulerpa racemosa</i>
<i>Spirogyra sp.</i>	<i>Enteromorpha</i>

Portugal usufrui de uma vasta costa em todo o seu território. Existem cerca de 400 espécies diferentes de algas nas praias portuguesas, sendo que as algas castanhas predominam no norte do país e as algas vermelhas dominam o sul. Portugal reconhece o seu potencial, mas pouco investimento é realizado nesta área [72]. Na **Tabela 5** estão descritos alguns tipos de alga encontrados em Portugal.

Tabela 5: Exemplos de algas encontradas em Portugal [72-73].

Algas em Portugal	
<i>Saccharina latissima</i>	<i>Palmaria palmata</i>
<i>Laminaria hyperborea</i>	<i>Padina pavonica</i>
<i>Fucus serratus</i>	<i>Dictyota dichotoma</i>
<i>Pelvetia caniculata</i>	<i>Himanthalia elongata</i>
<i>Ascophyllum nodosum</i>	<i>Caulerpa racemosa</i>
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	<i>Saccorhiza polyschides</i>

As algas estudadas neste trabalho são oriundas do Norte de Portugal, a praia da Afife, apresentam cor castanha e são conhecidas como sargaço da família *Saccorhiza polyschides*. A **Figura 12** apresenta o aspeto das algas utilizadas neste trabalho.



Figura 12: *Saccorhiza polyschides* [74].

1.5.1.3 – Adsorventes oriundos do material vulcânico

O nosso planeta está “vivo” e isso é demonstrado pela atividade vulcânica. Milhares de quilómetros cúbicos de lava são expelidos todos os anos por parte dos vulcões. Juntamente com a lava, são também expelidos piroclastos que podem ter tamanhos diferentes, desde tamanho inferior a 2 mm (chamadas cinzas vulcânicas), entre 2 e 64 mm (lapilli) e maiores que 64 mm chamados de bombas vulcânicas [75].

Devido à sua abundância e disponibilidade, os materiais vulcânicos têm sido aplicados em estudos de adsorção, mais concretamente a pedra-pomes. Este material revelou eficiência na remoção de certos iões como fosfato, crómio, em tratamento de efluentes com matéria orgânica, na remoção de fenóis, na remoção de subprodutos resultantes da desinfeção de águas e na remoção de corantes, graças a uma estrutura microporosa com uma elevada área superficial, ideal para o processo de adsorção. Possui também uma baixa massa específica, o que faz com que flutue na água. Na maioria dos estudos efetuados, é realizado um tratamento prévio do adsorvente antes de ser utilizado [76-80].

Os locais em Portugal que registam maior atividade vulcânica são os arquipélagos da Madeira e dos Açores, sendo que apenas nos Açores ocorre vulcanismo ativo. Resíduos destas erupções são visíveis pelas ilhas com piroclastos de diferentes tamanhos [81]. Estes podem ser recolhidos e aproveitados em diversos estudos de tratamento de efluentes, já que são abundantes nesta região do país. As pedras pomes utilizadas neste trabalho foram provenientes da Ilha de S. Miguel dos Açores.

1.6 – Técnicas de caracterização

1.6.1 – Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (scanning electron microscopy, em inglês) ou SEM é uma técnica de caracterização que nos permite observar a superfície de materiais. Fornece informações como a composição, a morfologia, a forma e também sobre algumas propriedades físicas e químicas da superfície (cerca de $1 \mu\text{m}^2$) do nosso material em estudo [82-83]. Fornece também um campo de visão da nossa amostra bastante grande, que é uma grande vantagem aquando da análise [84].

Os primeiros avanços na técnica foram feitos por Max Knoll em 1935 e em 1938 e o primeiro aparelho foi concluído por Manfred Von Ardenne. Durante os anos 60 e 70 do século XX foi criado os primeiros instrumentos com aplicabilidade comercial feitos por Charles Oatley e alunos da Universidade de Cambridge, no Reino Unido [83].

O SEM (**Figura 13**) baseia-se na incidência de um feixe de luz na amostra em estudo. A energia deste feixe tem origem numa fonte de eletrões e pode variar entre 2 e 40 kV, dependendo do aparelho ou do tipo de material em uso, que tem origem numa fonte de eletrões, [82-84] onde será criado um feixe de eletrões. O feixe irá percorrer as lentes e incidir na amostra onde, através de interações com a matéria, provoca a libertação de dois tipos de eletrões: os eletrões secundários (SEs) e os eletrões *backscattered* (BEs), representados na **Figura 14**. Os SEs estão relacionados com colisões não elásticas que provocam uma alteração significativa da sua energia, sendo ejetados da superfície da amostra. Já os BEs resultam de colisões elásticas com interações nos núcleos dos átomos e têm uma pequena perda de energia. Os SEs são recolhidos num detetor chamado detetor Everhart–Thornley, sendo a informação obtida transformada numa imagem [84-85].

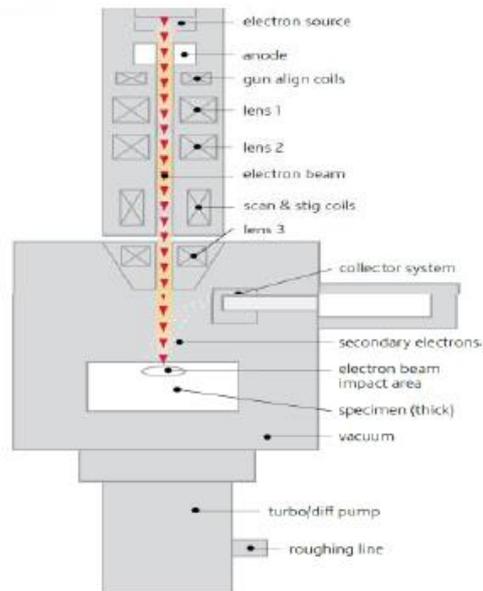


Figura 13. Coluna de um SEM [86]

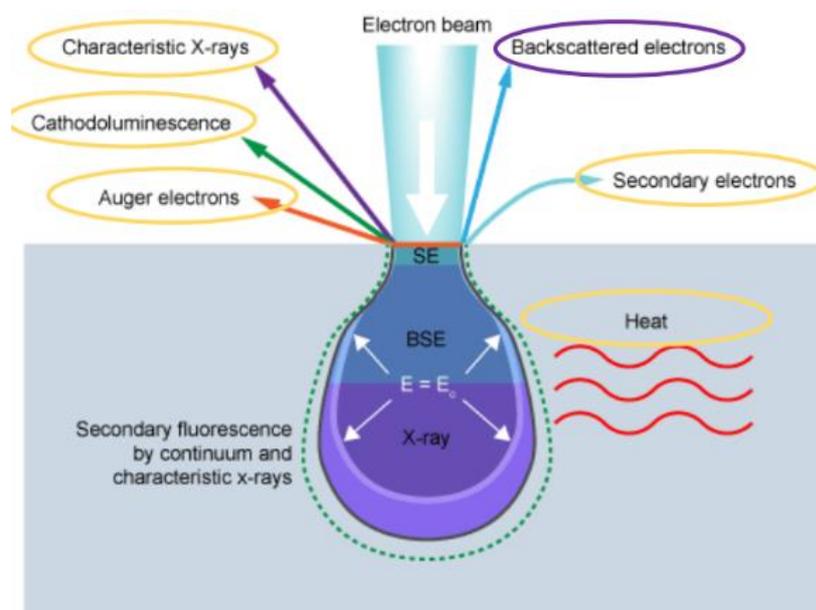


Figura 14: Interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, com a respectiva ejeção dos SEs e BEs [86].

Para além disso, um correto funcionamento do aparelho de SEM exige uma bomba de vácuo, um sistema de arrefecimento e um local isolado para que não haja interferências tanto do campo magnético como do campo elétrico [85].

As amostras precisam de ser submetidas a um tratamento prévio. Necessitam de ser cobertas com um material que preserve a sua estrutura e aguente as altas pressões do vácuo presente. Para amostras não condutoras, é utilizado um *sputtering* que cobre a amostra com materiais como ouro,

platina ou grafite. Para o caso de amostras biológicas, o principal tratamento é a desidratação [84-85].

A fonte de elétrons mais utilizada neste tipo de aparelhos é o filamento de tungstênio, que é sobreaquecido até altas temperaturas (2500°C). Outro material muito utilizado é o cristal de hexaboreto de lantânio (LaB₆), que é mais vantajoso que o filamento de tungstênio, pois produz um feixe mais intenso e tem um maior tempo de vida, mas um custo maior. O feixe de luz por emissão de campo é também utilizado. É responsável pela produção de melhores feixes de elétrons, feixes esses que são mais brilhantes mesmo à mesma intensidade quando comparados com os produzidos pelo cristal de LaB₆ ou pelo filamento de tungstênio, mas em contrapartida necessitam de um vácuo elevado, o que se torna dispendioso [83, 87-88].

Por baixo da saída do feixe de elétrons, encontram-se as lentes. As lentes são responsáveis por focar o feixe, apenas saindo elétrons pela abertura da lente. O tamanho desta abertura afeta a qualidade da imagem, pois é responsável pela quantidade de elétrons que passam. A diferença no contraste está relacionada com o tamanho da abertura da lente [84].

Os detores são os principais responsáveis por recolher os elétrons produzidos. Existem detetores capazes de detetar um conjunto separado de elétrons ou ambos. O detetor Everhart-Thornley (**Figura 15**) possui essa capacidade e reconhece os SEs, que são elétrons com baixa energia (50 eV). Acoplado a ele existe uma câmara de Faraday que tem um potencial positivo (até 300V) que faz com que os SEs sejam atraídos até ao detetor [83, 87].

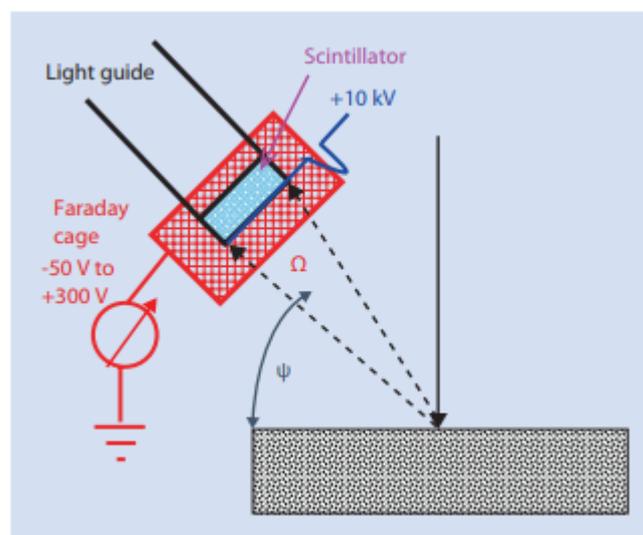


Figura 15: Detetor Everhart-Thornley [83].

A imagem obtida é facilmente convertida através dos sinais elétricos que foram recolhidos pelo detector. O operador do microscópio apenas necessita de ajustar a intensidade tanto do feixe de elétrons como a focagem para produzir imagens com alta qualidade. A intensidade do feixe é um fator muito importante, pois um feixe muito intenso poderá não só fazer com que a imagem obtida não tenha muita qualidade já que quanto maior a intensidade, maior a penetração e uma menor capacidade de caracterização da superfície do material, com eventual perfuração da amostra, o que não é aconselhado para o estudo de amostras biológicas [83, 84, 87].

No que diz respeito às suas vantagens, o SEM possui uma elevada aplicabilidade em inúmeras áreas como a biológica, a geológica, a indústria automóvel e de tratamento de superfícies entre outras, fornecendo uma análise detalhada e rápida da superfície de um determinado material, bem como a possibilidade de ver essa superfície a uma escala tridimensional [85].

Uma das grandes desvantagens está no elevado custo do aparelho. O preço da manutenção é também elevado, pois não só necessita de um sistema de arrefecimento, mas também sistemas de manutenção da voltagem. O operador do aparelho também necessita de uma formação muito especializada para manusear o aparelho. Outra limitação encontra-se no tipo de amostra que podem ser utilizadas [85].

1.6.2 - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica muito utilizada na análise elementar e está muitas das vezes, associada ao SEM.

A EDX é utilizada para determinar a energia e os raios-X que são emitidos pelos átomos do material em estudo [83]. Estes raios X resultam de inúmeros processos que ocorrem desde a excitação de elétrons, transições de elétrons para diferentes níveis de energia e emissão de energia sobre a forma de raios X (fluorescência de raios X) [89].

Nas últimas décadas, a EDX tem vindo a ser cada vez mais aplicada como uma técnica de caracterização devido ao facto do seu custo ter diminuído. É muito utilizada na biologia, no estudo de nanomateriais e na microelectrónica [91].

Quando um feixe de energia incide na superfície de um material ocorrem interações com os átomos do mesmo. Se o feixe possuir energia suficiente, ele pode excitar um dos elétrons de uma camada e até ejetá-lo fora do átomo (**Figura 16**) produzindo um fóton. O átomo fica instável com o espaço deixado vazio pelo elétron que foi ejetado e necessita uma compensação. Um dos elétrons que se encontra numa camada exterior vai transitar para o lugar desocupado. Nesta transição é emitida a energia ligação característica do átomo [83, 90-92].

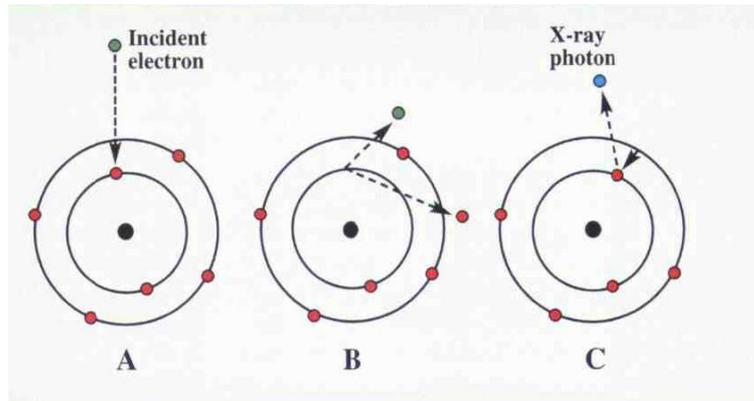


Figura 16: Excitação de um elétron de valência [89].

Os elétrons possuem camadas. Quanto maior o número de elétrons o átomo tem, maior será o seu número de camadas (**Figura 17**). A camada mais interna é a camada K e é a que necessita de maior energia para remover um elétron. A camada seguinte é a camada L que se divide em três subestados: L1, L2 e L3, que possuem energias diferentes. A camada seguinte é a M, N, e assim sucessivamente. [93]

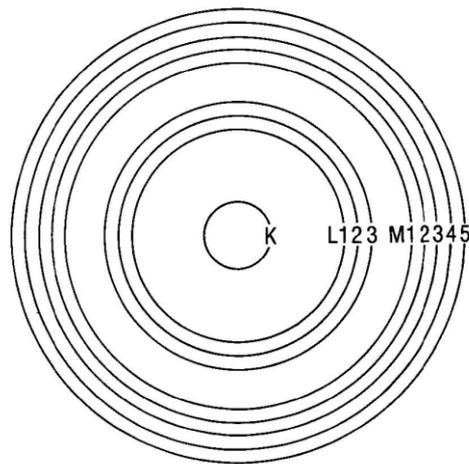


Figura 17: Camadas de elétrons [93].

As letras maiúsculas representam a camada que está sem elétron (K, L, M, etc). Já a letra grega (α , β , etc) o grupo para onde a transição foi feita e o número (1, 2, etc.) para que subestado. (**Figura 18**). Os K_β possuem mais energia que os K_α .

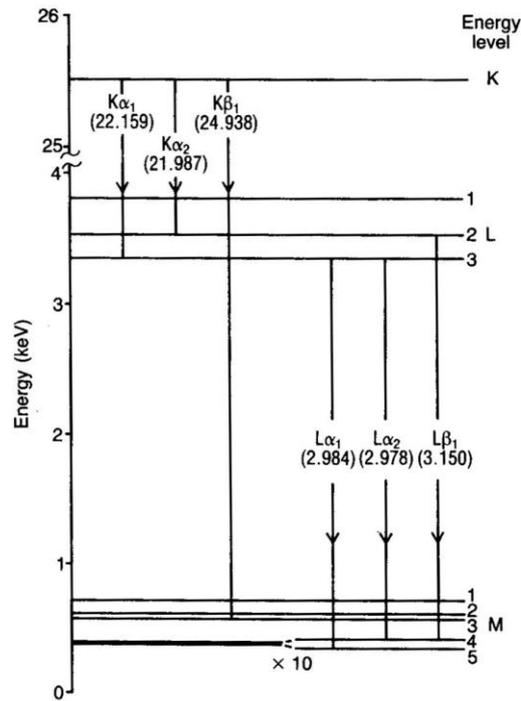


Figura 18: Diagrama de energia da prata [93].

Num espectro de EDS estão representados todos picos dos átomos existentes na amostra a estudar. Com o auxílio de um software, o operador consegue descobrir qual é o elemento presente graças a energia característica de cada uma das transições e a respetiva camada. Certos elementos podem possuir a mesma energia de transição para camadas diferentes, mas se a um deles corresponder a camada K, esse elemento é o mais provável de se encontrar na amostra [90-92]. Na Figura 19 está representado um espectro de EDX da barite, um mineral de sulfato de bário. Nele são visíveis os picos mais intensos que correspondem à camada K do enxofre e a camada L do Bário.

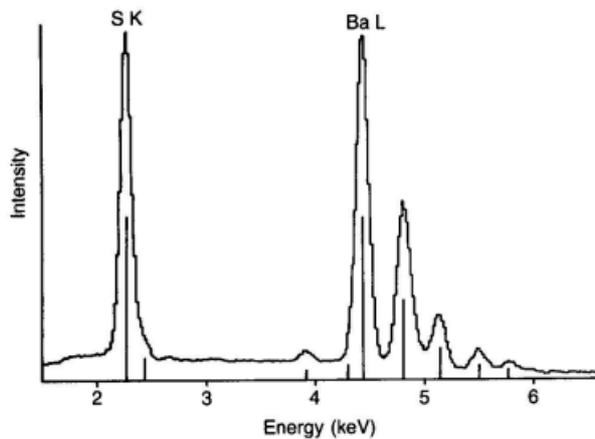


Figura 19: Espectro EDX da barite [93].

Um aparelho de EDX (**Figura 20**) é normalmente constituído por um semiconductor com um pré-amplificador, um sistema de arrefecimento e um amplificador. Após a recolha do sinal ele é transformado em um pico que depois é colocado num espectro que é visível no monitor de um computador. Todos estes fatores podem ser controlados pelo operador no software [91].

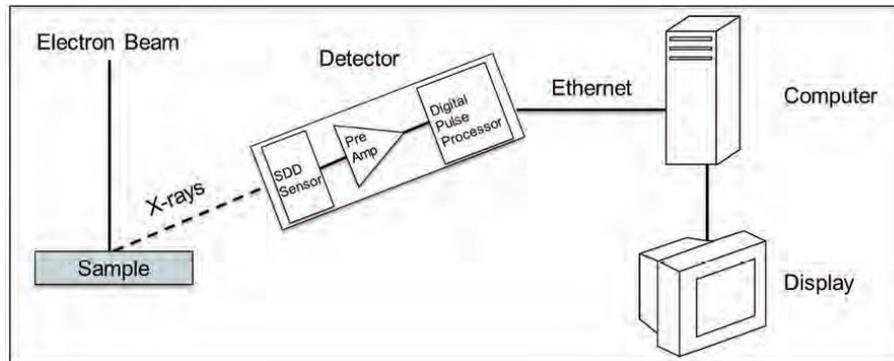


Figura 20: Aparelho EDX [91].

Em termos de vantagens, a técnica de EDX fornece uma elevada reprodutibilidade e uma análise elementar rápida. A sua aplicabilidade é também elevada e o EDX pode ser acoplado com o SEM para análises superficiais mais completas. As desvantagens passam pela má identificação dos picos pelo operador. Este problema tem vindo a ser corrigido através do software utilizado, que sugere ao operador o elemento mais provável para um determinado pico. Por último o seu elevado custo torna-se também uma desvantagem [91].

1.6.3 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O infravermelho (IV) é uma faixa do espectro eletromagnético que está entre os comprimentos de onda de 700 e 1 nm (**Figura 21**). A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) baseia-se no estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria. É responsável quer pela medição da absorção da radiação, mas também pela sua intensidade. [94]

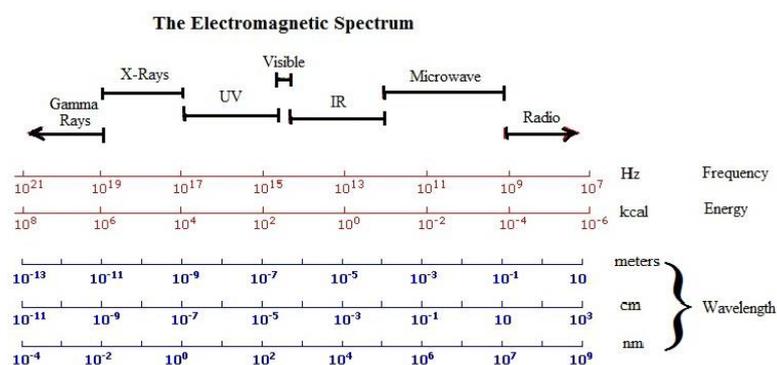


Figura 21: Espectro eletromagnético [94]

O início do desenvolvimento do FTIR deve-se a Albert Abraham Michelson que, em 1880, inventou o interferômetro de Michelson, interferômetro esse que é capaz de dividir um feixe de luz em dois. Mais tarde, o seu aparelho foi usado para obter espectros e medir manualmente muitos interferogramas. Com o auxílio de computadores, J.W. Cooley e J.W. Turkey desenvolveram um algoritmo que permitia fazer essa medição automaticamente. Os primeiros aparelhos comerciais apareceram na década de 60 através dos esforços de P. Griffiths, R. Curbelo e L. Merths [95].

A frequência em que ocorre a absorção é muito importante na determinação de um grupo funcional, pois cada grupo tem uma banda de frequência característica. Esta banda característica funciona como “impressão digital da molécula”, por isso nenhuma outra molécula irá ter bandas iguais e produzir o mesmo espectro. Quanto maior a intensidade de absorção maior é presença de um determinado tipo de ligação na amostra [94,96]. Uma ligação para ser ativa no IV necessita de vibrar de forma assimétrica. As moléculas com ligações simétricas não são detetadas em IV (principalmente quando a molécula é simétrica) e por isso não podem ser medidas usando esta técnica [96].

A frequência de vibração depende da força que existe nas ligações. Ligações triplas e duplas têm uma maior frequência do que as ligações simples. Isto é visível na **Figura 22**, onde estão exemplificados os três tipos de ligações entre o carbono e o oxigênio. Também depende da massa dos átomos que estão envolvidos, onde um átomo mais pesado (um isótopo) pode aumentar a frequência de vibração na ligação. A presença de átomos de hidrogênio pode também diminuir a frequência de uma ligação [96]. Na **Figura 23** estão representadas frequências características de alguns grupos funcionais.

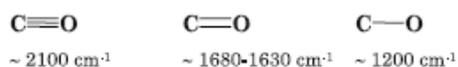


Figura 22:Diferentes frequências de vibração para as ligações CO [96].

SL. No.	FREQUENCY RANGE (cm ⁻¹)	FUNCTIONAL GROUP
1	3854	O-H stretching vibration
2	3587.12	Phenols
3	3373-3422	Bonded N-H/C-H/O-H stretching of amines and amides
4	2918.2-2954	C-H
5	2500-3300	Carboxyl acid
6	2322.8-2138.1	C-N
7	2047.30	Silicon compounds
8	1733.59	Ketones
9	1405-1445	Alkanes
10	1421-1415	C-O/C-H bending
11	1382-1036	C-O
12	1215-1325	Alkyl ketone
13	1020-1220	Alkyl amine
14	1026	Vibration of C-O in alcohol hydroxyl group
15	469	Alkyl halides

Figura 23: Bandas características e o seu respetivo grupo funcional [97].

O aparelho de FTIR é constituído por uma fonte, interferómetro, compartimento da amostra, detetor e um computador. A fonte é responsável por produzir radiação infravermelha recorrendo a um corpo negro. Existe uma abertura, abertura essa que é responsável por controlar o feixe que atravessa até à amostra. De seguida, o feixe entra na zona do interferómetro, onde o sinal é transformado em um interferograma. O próximo passo é o contacto com a amostra. O feixe de luz vai atravessar ou refletir quando entra em contacto com a amostra e certas frequências de energia vão ser absorvidas, dependendo dos grupos funcionais presentes. Por fim, o feixe atinge o detetor para a medição final. No computador o sinal é medido com a ajuda do algoritmo de Fourier e só depois é disponibilizado o espectro final [98]. Na **Figura 24** está esquematizado um aparelho de FTIR.

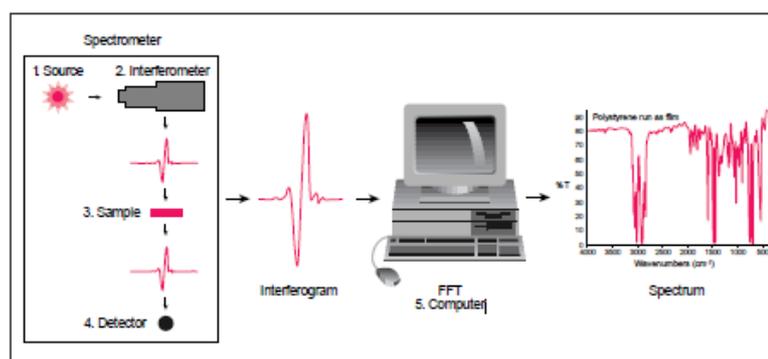


Figura 24: Aparelho de FTIR [98].

Uma das grandes vantagens da técnica de FTIR é o facto de ser universal. O seu campo de aplicação é enorme desde sólidos, líquidos, polímeros, moléculas orgânicas e inorgânicas, moléculas biológicas e moléculas puras e em indústrias como farmacêutica, alimentar, agricultura, entre outras.

Para além disso, é bastante rica na informação que dá ao investigador, pois para além de identificar os grupos funcionais presentes também possibilita identificar a sua estrutura. É tanto uma técnica qualitativa como quantitativa, por isso é muito explorada nos dias de hoje. A rapidez e facilidade de análise é também um aspeto a considerar. Para a maioria das amostras, cinco minutos chegam para ter um espectro completo da mesma [95, 99]. O FTIR é também uma técnica que pode ser acoplada com outras técnicas analíticas como GC, TGA, HPLC [100].

Uma das desvantagens da técnica é a incapacidade de detetar certas moléculas. Como foi dito anteriormente, apenas as moléculas que possuam a capacidade de vibrar assimetricamente podem ser analisadas [95-96]. Os gases nobres como hélio ou o árgon são exemplos disso, assim como moléculas diatómicas como o oxigénio (O_2) [96]. Outra desvantagem reporta às misturas, pois quanto mais complexas mais os espectros se tornam complicados e difíceis de interpretar. Uma forma de contornar este problema é através da purificação da amostra antes de se iniciar a sua análise. Outra forma é o recurso a um software que permite a subtração de espectros. Por fim, outra desvantagem é a presença de água. A banda de O-H presente na água é muito intensa e larga, o que pode fazer com se ocultem outras bandas de outros grupos funcionais com comprimento de onda similar. Outro problema é a dispersão da amostra em matérias usadas para fazer as pastilhas como o cloreto de sódio (NaCl) e o brometo de potássio (KBr) [95].

1.6.4 - Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção ultravioleta e visível baseia-se no estudo das transições de níveis energéticos de um átomo devido à absorção de energia ultravioleta ou de energia visível por parte do mesmo. Todas as transições absorvem energia, mas apenas só apenas duas transições se encontram dentro da gama UV-vis (200-800 nm), transições essas que estão demonstradas na **Figura 25** [101-103]. Parte da luz que não interage com a amostra, é por exemplo, transmitida. É então recolhida pelo detetor formando um espectro UV-vis [103]. É uma técnica tanto quantitativa como qualitativa.

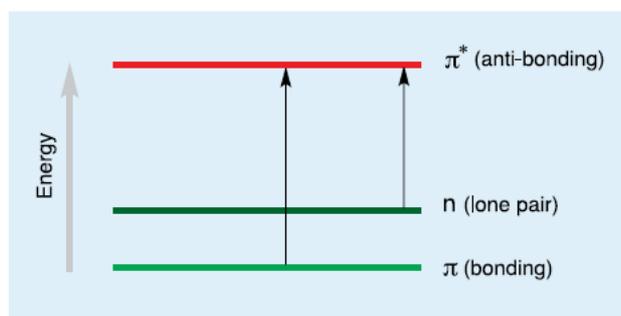


Figura 25: Transições energéticas capazes de absorção radiação na gama UV-vis [101].

É um dos métodos espectroscópicos mais antigos que existe. A sua existência, conjugada com a lei de Beer, fornece uma ferramenta poderosa na análise quantitativa, desde os seus primórdios, na análise colorimétrica até aos dias de hoje na espectroscopia. Nos anos 30, houve um grande investimento e evolução no estudo do UV-vis. Em 1941, a empresa DU-Beckham vendeu o seu primeiro aparelho comercial. Tinha a característica de apresentar os resultados em horas, invés de dias. 1953 foi o ano em que a produção de aparelhos em grande massa alcançou o apogeu, baixando assim o seu custo [104].

A análise permite obter um espectro (**Figura 26**). Num determinado comprimento de onda, a absorção vai ser maior que nos outros. A esse pico chamamos comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), que é característico de cada molécula.

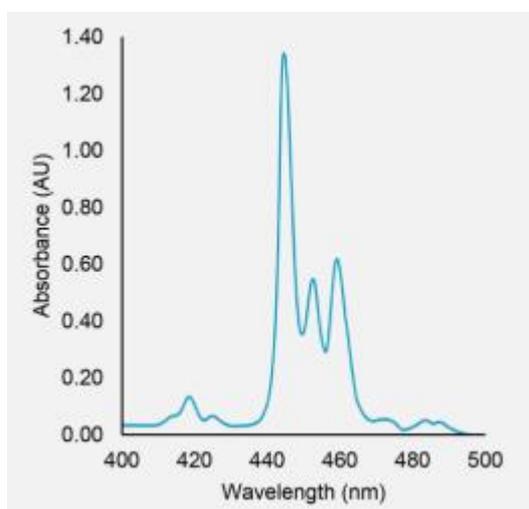


Figura 26:Espectro de absorção [105].

O espectro de absorção pode ser usado para obter características dos compostos, pois tanto é possível fazer uma análise quantitativa (concentração) como uma análise qualitativa (identificação) [105].

Os cromóforos são grupos de átomos que influenciam a absorvância. São responsáveis pela cor, pois absorvem umas cores e refletem outras. As moléculas que contêm múltiplas ligações (C=C, C=O, C=N, N=N, etc...) são excitadas com radiação na gama do ultravioleta e do visível. Estes têm a capacidade de interagir com outros cromóforos podendo levar à formação de cromóforos ainda mais complexos, alterando a absorção máxima e o comprimento de onda máximo de absorção (**Figura 27**) [105-107].

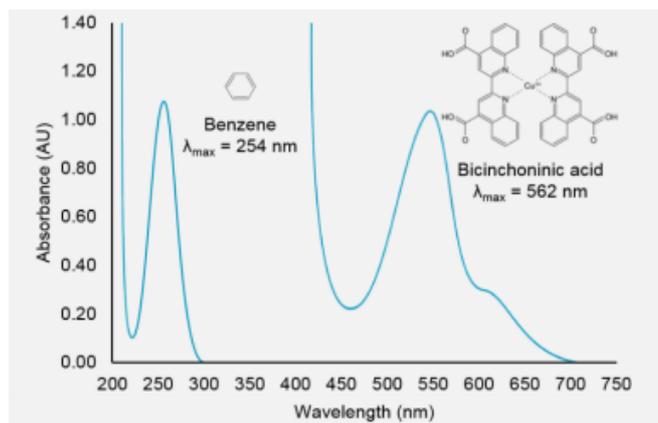


Figura 27: Influência dos cromóforos no comprimento de onda [107].

Para análise quantitativa, é utilizada a lei de Beer, ilustrada na **equação 1** [108].

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Na equação, o “A” é a absorvância medida para um determinado comprimento de onda, “ I_0 ” é a intensidade da radiação incidente “ I_t ” é a intensidade após ter atravessado a amostra, “ ϵ ” é a absorvância molar que depende da substância, “c” é a concentração da solução e o “l” é o percurso percorrido pela radiação na amostra. A concentração e a absorvância são diretamente proporcionais por isso, quanto maior for esta absorvância maior vai ser a concentração do composto.

O instrumento da espectroscopia de UV-vis (**Figura 28**) é composto por uma fonte de luz, um monocromador, compartimento da amostra, detector acoplado com um sistema de medição e o software. Na fonte de luz, são utilizados materiais diferentes, dependendo da gama em que estamos a trabalhar. Se for na zona do ultravioleta, é usado uma lâmpada de deutério. Já na zona do visível é usado uma lâmpada de tungstênio. O monocromador é o local onde é produzido o feixe com a gama do comprimento de onda desejado com a radiação proveniente do feixe de luz. No compartimento da amostra são colocadas as cuvetes. Estas podem ser de vidro ou de quartzo. As de quartzo podem ser utilizadas em ambas as gamas do espectro, enquanto que as de vidro não. Existem aparelhos em que são necessárias duas cuvetes (uma para a referência e outra com a amostra) e outros aparelhos em que apenas é usada uma. Os detetores podem ser de vários tipos: um fotomultiplicador que é um detector que quando incidido com um fóton, cria um efeito cascata, efeito esse que faz com que o sinal seja transmitido; o detector semicondutor é um detector que quando incidido com um fóton, faz promover um elétron da camada de valência, transmitindo assim o sinal. Por fim, o sinal é processado pelo *software*, sendo transformado em um espectro [103-104].

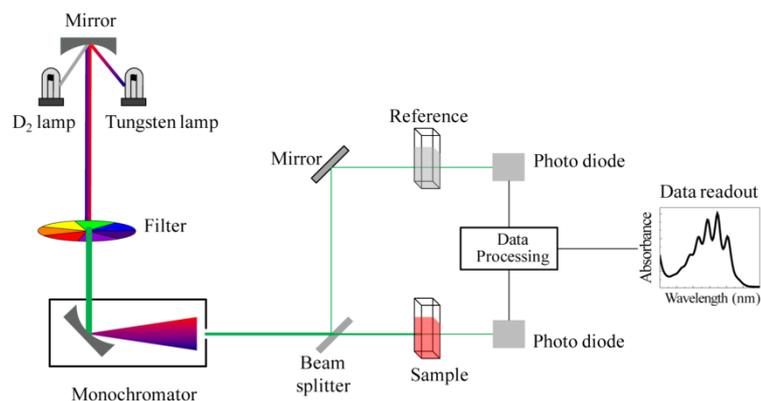


Figura 28: Aparelho UV-vis [109].

A espectroscopia UV-vis é muito aplicada nos dias de hoje em áreas como a química medicinal, a indústria têxtil, indústria do papel, a bioquímica, a indústria agrícola e os estudos ambientais [101]. As vantagens desta técnica estão na precisão das suas medições. Outra vantagem está na facilidade de utilização e operação do aparelho. A sua rapidez de medição é também um aspeto positivo [110]. Por outro lado, as desvantagens estão no facto de a lei de Beer apenas poder ser usada para absorvâncias entre 0 e 1. Para absorvâncias acima de 1, são feitas diluições, que podem levar a erros na medição.

1.6.5 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste na avaliação do comportamento de uma determinada amostra em função do incremento da temperatura e em função do tempo, numa atmosfera controlada. É uma técnica utilizada para caracterização de materiais (como polímeros) estudando a sua perda de massa devido a fenómenos como decomposição, evaporação, sublimação, perda de compostos voláteis, entre outros, ou o seu ganho de massa através de oxidação ou absorção. O aparelho usado é chamado de analisador termogravimétrico (**Figura 29**) [111-115].

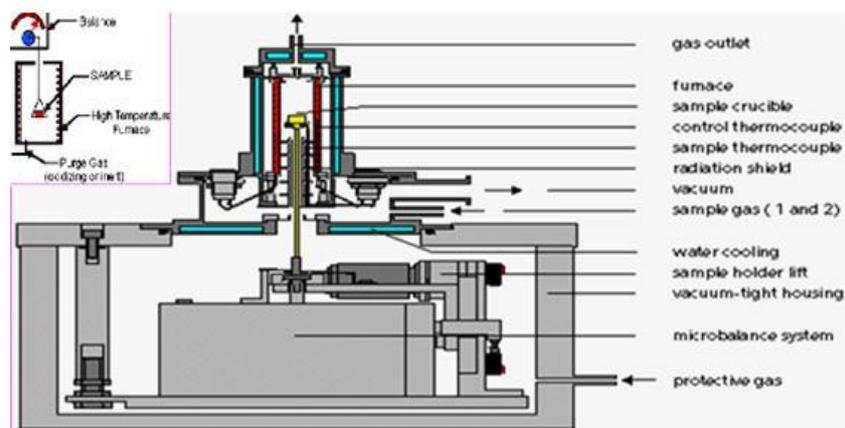


Figura 29: Analisador termogravimétrico [114].

Desde os primórdios da civilização humana, já se conhecia a termogravimetria. Em 27 A.C., Vitruvius observou a perda de massa durante a produção de cal. A termogravimetria “moderna” começou em 1833, em Lyon, onde se observava a qualidade do algodão proveniente da China. Em 1915, K. Honda foi o primeiro a introduzir uma termobalança no seu aparelho. O primeiro aparelho comercial foi desenvolvido por Ch. Eyraud e I. Eryaud em 1953 [116].

No final de um teste de TGA, o resultado obtido é demonstrado através de um gráfico, chamado de termograma (Figura 30) onde nas abcissas está representado o tempo ou a temperatura e no eixo das ordenadas a perda de massa (em mg ou em percentagem) [112]. Com este termograma é possível visualizar a que temperatura começa e acaba a degradação da amostra, se ela é pura e se existe ou não algum material volátil ou matéria orgânica presente na mesma.

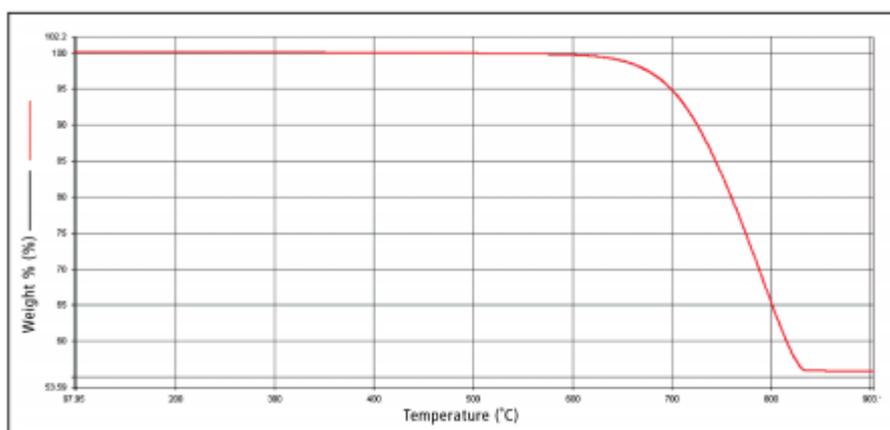


Figura 30: Termograma do carbonato de cálcio [112].

Existem fatores que vão condicionar o comportamento e o aspeto destes termogramas. Podem ser fatores instrumentais como a razão do aquecimento do forno, atmosfera e a geometria do suporte de amostras e do forno. Os outros fatores estão relacionados com a amostra em si: tamanho da partícula, a sua quantidade e condutividade térmica da amostra e a solubilidade dos gases libertados [117].

A termobalança moderna está colocada numa posição de compensação. Assim, quando ocorre uma variação de massa, esta permanece sempre na mesma posição. Na **Figura 31** estão representados três tipos de termobalança, a balança de topo, a suspensa e a horizontal. A balança com movimento horizontal apresenta a desvantagem de, aquando o aquecimento, o calor não se distribui de igual forma em relação à amostra [115].

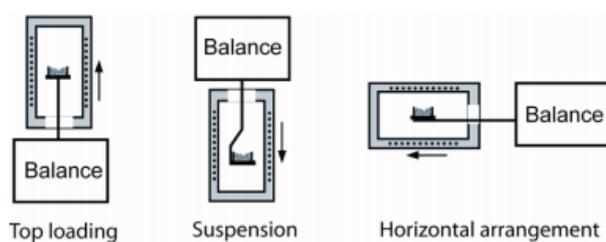


Figura 31: Posições da termobalança [115].

Antes de ser colocada na termobalança, a amostra necessita de um tratamento prévio. A quantidade de amostra deve ser representativa do material e deve ser suficiente para que o teste seja feito com uma elevada precisão, sem erros. Esta também não pode sofrer alterações e não pode ser contaminada [115]. Os diferentes tipos de gases utilizados no forno do TGA são o azoto, o argón, hélio, dióxido de carbono e o oxigénio. O gás que é utilizado está dependente da temperatura que pretendemos atingir na nossa análise, pois com o aumento da temperatura, a densidade dos compostos também se altera [112, 115].

As aplicações desta técnica são bastante vastas. É aplicada na indústria alimentar, petrolífera, polímeros, espacial, farmacêutica, automóvel, entre outras. É uma técnica com bastantes vantagens, desde já o facto de ter um campo de aplicações bastante vasto, a sua aplicabilidade no estudo de caracterização de materiais, fácil aplicação, quantidade baixa de material necessário e a rapidez da análise. Esta técnica também pode ser acoplada com outras técnicas, como a espectrometria de massa (MS), FTIR e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) [112, 121-122].

Como desvantagens, temos o facto de esta ser uma técnica destrutiva, o que faz com que seja impossível reutilizar a amostra após a análise e o seu elevado custo de manutenção, devido aos gases usados nos fornos.

1.6.6 - Adsorção por Azoto (isotérmicas de N₂)

A técnica de adsorção por azoto consiste na exposição do material ao azoto, para que assim seja possível a determinação da sua área superficial (também chamada de áreas BET), através do volume de azoto que é adsorvido pelos dos poros do material sólido. A quantidade de gás adsorvida pode variar, pois esta dependente da interação entre o gás e o sólido [128-129].

É uma técnica bastante aplicada aquando da caracterização dos materiais pois permite ao investigador não só saber se o material em estudo possui ou não poros, mas também o seu tamanho. É de bastante importância esta determinação nos estudos de adsorção [128-129].

1.7 – Corantes

Os corantes são substâncias químicas capazes de dar cor a um determinado material. O uso de corantes é datado desde o primórdio da civilização humana, onde as populações nómadas utilizavam argilas ou cinzas para efetuar as suas pinturas rupestres nas cavernas. Estes corantes tinham origem em fontes naturais, desde plantas, animais e minerais. Na idade média, foi quando houve o “boom” dos chamados corantes naturais, e foi aí que se desenvolveram novas técnicas de extração para obter esses corantes. Eram usados para tingir peças têxteis desde tapetes, vestuário, couro e também para cabelos e na alimentação. Esses corantes não eram suficientes para as necessidades económicas, então em 1856, foi descoberto o primeiro corante artificial, a mauveína. Desde então, muitos outros corantes sintéticos têm sido produzidos [130-131].

Os corantes, para poderem ser aplicados num determinado material, têm que ser solúveis num solvente adequado como por exemplo, a água. No que diz respeito à sua composição química, estes são compostos essencialmente por um cromóforo, que é responsável pela sua cor. Na **Tabela 6**, estão descritos os tipos de corantes que são usados na indústria têxtil [131]. O contacto destes corantes com a água altera a sua coloração, passando-a de incolor para a cor característica do corante.

São compostos bastante tóxicos para a vida marinha. A monitorização de efluentes contaminados com corantes tem uma importância bastante elevada, pois são capazes de alterar os padrões e funções biológicas naturais (como os processos fotossintéticos). Os corantes também podem ser tóxicos para o ser humano, devido aos subprodutos que eles formam o que os torna em potenciais carcinogénicos. Muitas das vezes, os produtos resultantes não são considerados nos estudos de toxicidade. Parâmetros como a carência química de oxigénio, a quantidade de fósforo total e a cor do efluente, devem ser estudados antes de se fazer qualquer libertação dos mesmos para o meio ambiente [132-135].

Tabela 6: Tipos de corantes têxteis [131].

Tipo de corantes têxteis
Corantes básicos
Corantes ácidos
Corantes diretos
Mordentes
Corantes de enxofre
Corantes de cuba
Corantes azoicos
Corantes dispersos
Corantes reativos

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais e reagentes utilizados para os estudos efetuados ao longo do trabalho. Posteriormente, serão descritas as condições instrumentais das diferentes técnicas analíticas utilizadas na caracterização dos materiais preparados. Por último, serão apresentadas as condições dos ensaios de adsorção realizados a fim de avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes de baixo custo em *batch* e em coluna.

2. Materiais

2.1 - Corantes utilizados

Durante a execução deste trabalho foi preciso selecionar os corantes para serem adsorvidos com os adsorventes de baixo custo. A grande parte dos corantes selecionados são corantes têxteis e corantes fluorescentes.

2.1.1 - Astrazon® Blue BG (Basic Blue 3)

O Astrazon® Blue BG (Figura 32) micro 200%, que também é conhecido como Basic Blue 3 (CAS: 4444-00-3) tem fórmula química $C_{20}H_{26}ClN_3O$ e uma massa molar de 360 g/mol. Possui uma coloração de azul esverdeada quando em solução e é aplicado sobretudo na coloração de tapetes e tecidos. A sua solubilidade é de 40 g/L a 20°C e não é afetada com o aumento da temperatura. Trata-se de um corante catiónico [136]. Na Tabela 7 estão descritas as frases P e H.

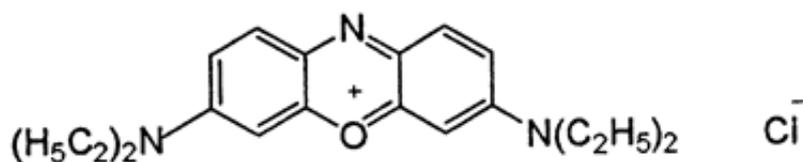


Figura 32: Astrazon® Blue BG [136].

Tabela 7: Frases P e H do Astrazon® Blue BG [138].

Frases P	Frases H
P261: Evite a respirar / fumar / gás / névoa / vapores /pulverizador	H301: Tóxico por ingestão
P264: Lavar as mãos após o manuseio.	H302: Nocivo por ingestão.
P270: Não coma, beba ou fume ao usar este produto	H318: Provoca lesões oculares graves
P271: Use somente ao ar livre ou em uma área bem ventilada.	H319: Provoca irritação ocular grave
P280: Use luvas de proteção /roupas de proteção /proteção ocular/proteção facial	H331: Tóxico se inalado
P301+P310: Em caso de ingestão: contacte imediatamente um centro de antivenenos/médico	H400: Muito tóxico para a vida aquática
P301+P312: Em caso de ingestão: contacte imediatamente um centro de antivenenos/médico se se sentir mal	H410: Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros
P304 + P340: Em caso de inalação: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la confortável para respirar.	
P305 + P351 + P338: Se nos olhos: lavar cuidadosamente com água durante vários minutos. Remova as lentes de contato, se presentes e fáceis de fazer - continue enxaguando.	
P391: Recolha o derrame.	
P403 + P233: Armazene em local bem ventilado. Mantenha o recipiente bem fechado.	
P405: Armazenar fechado	
P501: Descartar o conteúdo/recipiente para contentor próprio	

2.1.2 - Astrazon® Blue FGGL (Basic Blue 41)

O Astrazon® Blue FGGL (**Figura 33**) micro 300%, que também é conhecido como Basic Blue 41 (CAS: 12270-13-2) tem fórmula química $C_{20}H_{16}N_2O_2S$ e uma massa molar de 482,57 g/mol. Possui uma coloração de azul brilhante quando em solução e na forma sólida possui uma cor violeta. As suas aplicações são o tingimento de acrílico, lã, tecidos e tapetes. A sua solubilidade é de 40 g/L a 20°C e não é afetada com o aumento da temperatura. Trata-se de um corante catiónico [138-139] e na **Tabela 8** estão descritas as frases P e H.

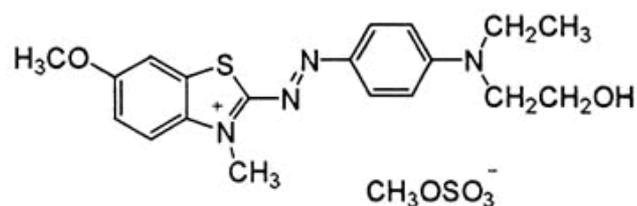


Figura 33: Astrazon® Blue FGGL [138].

Tabela 8: Frases P e H do Astrazon® Blue FGGL [139].

Frases P	Frases H
P261: Evite a respirar / fumar / gás / névoa / vapores /pulverizador	H301: Tóxico por ingestão
P264: Lavar as mãos após o manuseio.	H302: Nocivo por ingestão.
P270: Não coma, beba ou fume ao usar este produto	H318: Provoca lesões oculares graves
P271: Use somente ao ar livre ou em uma área bem ventilada.	H319: Provoca irritação ocular grave
P273: Evite a liberação para o meio ambiente	H331: Tóxico se inalado
P280: Use luvas de proteção /roupas de proteção /proteção ocular/proteção facial	H400: Muito tóxico para a vida aquática
P301+P312: Em caso de ingestão: contacte imediatamente um centro de antivenenos/médico se se sentir mal	H410: Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros
P302 + P352: Se na pele: lavar abundantemente com água.	
P304 + P340: Em caso de inalação: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la confortável para respirar.	
P305 + P351 + P338: Se nos olhos: lavar cuidadosamente com água durante vários minutos. Remova as lentes de contato, se presentes e fáceis de fazer - continue enxaguando.	
P332+P313: Em caso de irritação da pele: consulte um médico.	
P337+P313: Se a irritação ocular persistir: consulte um médico	
P362: Tire a roupa contaminada.	
P391: Recolha o derrame.	
P403 + P233: Armazene em local bem ventilado. Mantenha o recipiente bem fechado.	
P405: Armazenar fechado	
P501: Descartar o conteúdo/recipiente para contentor próprio	

2.1.3 - Astrazon® Red GTLN

O Astrazon® Red GTLN (**Figura 34**). É um corante resultante da mistura do Basic Red 18:1 e do Basic Yellow 28, na proporção de 40:1. É bastante solúvel em água e é utilizado no tingimento de tecidos. É um corante catiónico [140].

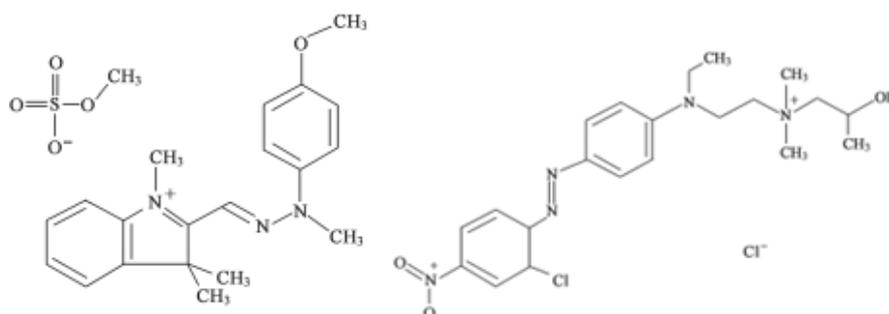


Figura 34: Basic Yellow 28 (esquerda) e o Basic Red 18:1 (direita), juntos formam o Astrazon® Red GTLN [140].

2.1.4 – Azul de metileno (Basic Blue 9)

O Azul de metileno (**Figura 35**) também denominado de Basic Blue 9 (CAS: 122965-43-9) tem fórmula química $C_{16}H_{20}ClN_3OS$ e uma massa molar de 337,866 g/mol. Possui uma coloração de azul escuro quando em solução e é solúvel tanto em água como em álcool. É usado para tingir bactérias e como indicador redox. É também usado para tratar envenenamentos com cianeto e para diminuir os níveis de metaglobina. Trata-se de um corante catiónico [141-142] e na **Tabela 9** estão descritas as frases P e H.

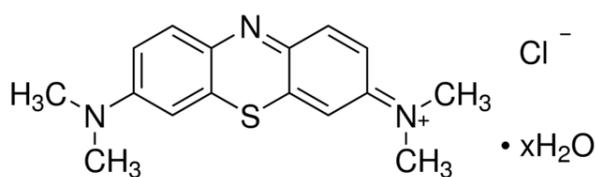


Figura 35: Azul de metileno [141].

Tabela 9: Frases P e H do Azul de metileno [142].

Frases P	Frases H
P264: Lavar as mãos após o manuseio.	H302: Nocivo por ingestão.
P270: Não coma, beba ou fume ao usar este produto.	
P301+P312+P330: Em caso de ingestão: contacte imediatamente um centro de antivenenos/médico se se sentir mal. enxaguar a boca.	
P501: Descartar o conteúdo/recipiente para contentor próprio.	

2.1.5 – Procion Yellow (Reactive Yellow 4)

O Procion Yellow (**Figura 36**) também chamado de Reactive Yellow 4 (CAS: 12226-45-8) tem fórmula química $C_{20}H_{12}Cl_2N_6Na_2O_6S_2$ e uma massa molar de 613,36 g/mol. Possui uma cor amarelo alaranjada aquando em solução com água, com uma solubilidade de 40 g/L. É usado para tingimento de todo o tipo de peças têxteis como o algodão, lã, tecido, entre outras. Trata-se de um corante aniônico [143-144].

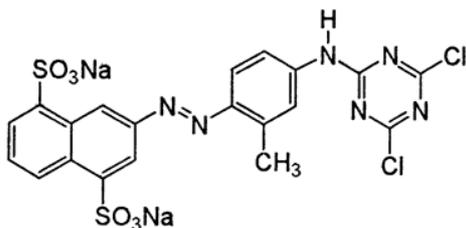


Figura 36: Procion Yellow [144].

2.1.6 – Verde de Malaquita (Basic Green 4)

O verde de malaquita (**Figura 37**) também chamado de Basic Green 4 (CAS: 569-64-2) tem fórmula química $C_{23}H_{25}ClN_2$ e uma massa molar de 364,917 g/mol. Em solução, este corante possui uma coloração verde esmeralda e é solúvel tanto em água como em etanol. É usado na indústria têxtil para o tingimento de seda, algodão, lã, couro, papel e até madeiras. É também usado como marcador biológico. Trata-se de um corante catiónico [145-146]. Na **Tabela 10** estão descritas as frases P e H.

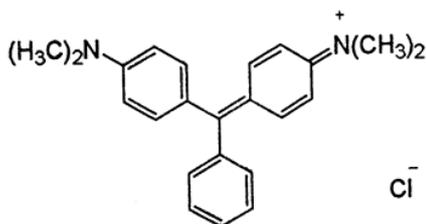


Figura 37: Verde de malaquita [147].

Tabela 10: Frases P e H do Verde de Malaquita [145-146].

Frases P	Frases H
P264: Lavar as mãos após o manuseio.	H302: Nocivo por ingestão.
P270: Não coma, beba ou fume ao usar este produto.	H318: Provoca graves problemas oculares.
P280: Use luvas de proteção /roupas de proteção /proteção ocular/proteção facial	
P301+P312: Em caso de ingestão: contacte imediatamente um centro de antivenenos/médico se se sentir mal	

P305 + P351 + P338: Se nos olhos: lavar cuidadosamente com água durante vários minutos. Remova as lentes de contato, se presentes e fáceis de fazer - continue enxaguando.

P330: Enxaguar a boca.

P501: Descartar o conteúdo/recipiente para contentor próprio.

1.2 – Adsorventes de baixo custo

1.2.1 – Alga (*Saccorhiza polyschides*)

As algas (**Figura 38**) utilizadas neste trabalho foram recolhidas na praia de Afife (41°46'48.8"N, 8°52'15.5"W) que se situa em Viana de Castelo, no norte de Portugal. A espécie utilizada foi a *Saccorhiza polyschides*, que é muito comum e está presente em grande abundância nas praias do norte de Portugal. Foram recolhidas algas que se encontravam secas na praia e preservadas em sacos de plástico até à hora da sua utilização. De seguida, a alga foi cortada à mão e depois peneirada para que esta ficasse com um tamanho uniforme, entre 1,4 e 2 mm. Nenhum tratamento prévio à amostra foi efetuado.

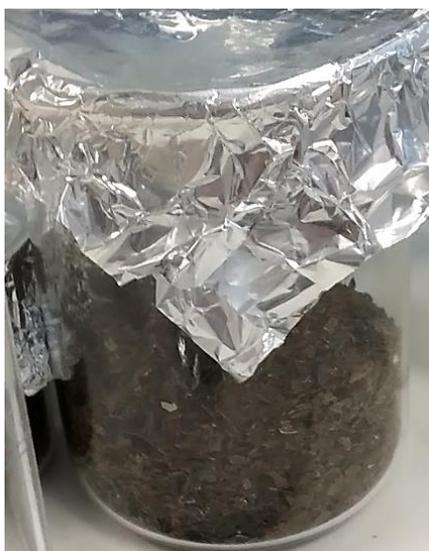


Figura 38: Alga no tamanho de 1,4 – 2 mm.

2.2.2 – Maçaroca de milho

O resíduo da indústria agroalimentar escolhido foi a maçaroca de milho. (**Figura 39**). Esta foi recolhida em Marco de Canaveses, no norte de Portugal, num terreno privado de agricultura de subsistência. A maçaroca foi seca e cortada em porções mais pequenas, sendo de seguida preservada em sacos de plástico até à sua utilização. Devido à sua elevada dureza, esta foi cortada em segmentos de 1 cm com ajuda de uma serra e nenhum tratamento prévio foi efetuado antes da sua utilização.



Figura 39:Maçaroca de milho, cortada em segmentos de 1 cm

2.2.3 Pedra Pomes

O último adsorvente testado foi a pedra pomes (**Figura 40**). A pedra pomes foi recolhida na Lagoa das Sete Cidades (37°51'18.6"N, 25°47'12.6"W), na ilha de São Miguel, nos Açores. A pedra pomes foi cortada com ajuda de um moedor de pedra e peneirada no tamanho de 1,4 e 2 mm para que a amostra ficasse uniforme e guardada numa caixa de cartão até à sua utilização. Não foi submetida a um tratamento prévio.



Figura 40:Pedra pomes, no tamanho de 1,4 – 2 mm.

2.3- Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização dos adsorventes utilizados foram: SEM, EDX, FTIR, TGA e a adsorção por N₂.

2.3.1 - SEM/EDX

Para a determinação da morfologia dos adsorventes, foi feita a análise por SEM. Recorreu-se ao microscópio eletrónico de varrimento de bancada do Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, da marca CRM – Phenom ProX. Na preparação das amostras, foi usada uma fita de carbono de lado duplo, fixando-se a amostra numa das faces com incidência de ar comprimido, na outra face colocou-se uma placa de alumínio e introduziu-se no aparelho. Para a alga, foram feitas várias análises com ampliações diferentes (300x, 1500x, 2500x) a 5 kV. O milho foi analisado com um feixe de 5 kV e as suas imagens foram obtidas a uma ampliação de 1500x. Já para a pedra pomes, foram realizadas diversas análises, mas sempre para a mesma ampliação (300x) à intensidade de 5 kV.

Utilizando o mesmo aparelho, foi feita a análise por EDX para determinar os elementos presentes na superfície dos adsorventes. Para a alga, foi aplicado um feixe de 15 kV em 5 pontos diferentes da amostra. No caso do milho, foram efetuadas 2 medições em 2 pontos distintos, no núcleo (parte interna da maçaroça) e nos favos (parte externa) para averiguar as diferenças entre eles, também com a intensidade de 15 kV. Por último, para a pedra pomes, foram feitas três análises em diferentes pontos da amostra, todas com intensidade de 15 kV.

2.3.2 – FTIR

Para uma análise estrutural dos adsorventes, recorreu-se à técnica espectroscópica de infravermelho (FTIR), utilizando um aparelho da marca ABB, modelo FTLA2000. Para esta análise macerou-se o material com o auxílio de um almofariz de ágata para reduzir o tamanho dos cristais e uniformizar a amostra e procedeu-se à preparação de pastilhas de KBr, com 0,005 g da amostra de alga e de milho com 0,15 g de KBr, com uma prensa manual da marca Prensa Specac.

2.3.3 – TGA

A análise termogravimétrica (TGA) dos adsorventes foi feita com o objetivo de determinar a sua estabilidade, bem como verificar a presença de matéria orgânica. O equipamento utilizado foi o STA 409 PC/4/H Luxx Netzsch, com um fluxo de ar puro de 50 cm³/min, numa gama de temperatura de 50 e 700 °C, com uma rampa de 10 °C / min e os cadinhos usados eram de óxido de alumínio, fornecidos pela Netzsch. As amostras estudadas foram a alga e o milho.

2.3.4 – Adsorção por azoto

Antes da análise, os adsorventes foram colocados em vácuo a 150° C. Os ensaios de adsorção por azoto foram feitos a -196 °C recorrendo ao aparelho NOVA 4200e e de seguida procedeu-se à determinação das suas áreas BET.

2.4- Técnicas de quantificação

2.4.1 – Espectroscopia UV/visível

Em termos de quantificação dos corantes, a técnica utilizada foi a espectroscopia de UV/visível. Com recurso à lei de Beer, determinou-se as concentrações de corante presente nas amostras, através da medição das suas absorvâncias. Para estas medições, foram utilizadas células de quartzo com um percurso ótico de 1,0 cm, usando a água destilada como branco à temperatura ambiente. O aparelho utilizado foi um Shimadzu UV/2501 PC.

2.5 – Ensaio Experimentais

2.5.1 – Ensaio de teste

Para averiguar se os adsorventes possuem a capacidade de remover os poluentes, foi feito um ensaio teste em *batch*. Uma solução de 50 mg/L de corante, de volume 25 mL e com 0,1 g de adsorvente foi colocada a agitar a cerca de 150 rpm durante 1 h. No final deste tempo, foi retirado uma amostra da solução e a absorvância final foi comparada com a inicial. Se a absorvância diminuir em relação à inicial, significa que houve uma remoção por parte do adsorvente.

2.5.2 – Ensaio de cinética de adsorção

Para os ensaios de cinética de adsorção, foram feitas soluções de 250 mL, com concentrações de 50, 100 e 150 mg/L de corante, e com diferentes massas de adsorvente (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 g), sendo o tamanho da partícula variável entre 1,4 e 2 mm. Estas soluções foram colocadas a agitar a 150 rpm. Os ensaios decorreram até se atingir o ponto de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. A cada intervalo de tempo pré-definido, foi retirado 5 mL da amostra, sendo medida a sua absorvância para se determinar a concentração de soluto na solução ao tempo de retirada da amostra.

2.5.3 – Ensaios isotérmicos de equilíbrio de adsorção

Os ensaios de equilíbrio termodinâmico foram realizados com quantidades variáveis de adsorvente, para uma concentração fixa de adsorbato. As soluções de 250 mL foram colocadas a agitar a 150 rpm até ao tempo de equilíbrio. Nesse ponto, foi retirada uma amostra de 5 mL para posterior quantificação da concentração do poluente.

2.5.4 – Ensaios em coluna

Os ensaios em coluna foram realizados para simular o que poderá acontecer numa estação de tratamento de efluentes. Foi colocada uma solução de 5 L com 50 mg/L de corante, num balão volumétrico. Cerca de 10 g de alga foram colocadas numa coluna acrílica e, com o auxílio de uma bomba peristáltica Watson Marlow 101/R, foi criado um fluxo de 9 mL/min da solução de corante que atravessou a coluna num fluxo ascendente e entrou em contacto com o adsorvente, em circuito fechado. As amostragens de 3 mL são feitas diretamente do balão volumétrico, em períodos de tempo predefinidos, para quantificação da concentração do soluto.

Para averiguar a resiliência do adsorvente, é feita a dessorção do corante com recurso ao ácido clorídrico, para determinação do número de ciclos adsorção-dessorção em que o adsorvente mantém a sua capacidade de retenção.

2.5.5 – Reta de calibração

Para o traçado da reta de calibração, foi preparado um conjunto de soluções-padrão de corante com concentração 2, 5, 10, 25, 40 e 50 mg/L a partir da transferência de volumes adequados da solução mãe (50 mg/L), para balões volumétricos de 25 mL e preenchidos com água destilada.

CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer de toda a atividade experimental. Este capítulo encontra-se dividido em três partes principais.

A primeira parte consiste na discussão da seleção dos adsorventes a utilizar durante o trabalho experimental, nomeadamente resultados de adsorção de azoto (isotérmicas de N₂), termogravimetria (TGA), microscopia de varrimento (SEM/EDX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Na segunda parte serão apresentados os resultados da escolha dos corantes e os resultados de adsorção. Por último, será apresentado e discutido os resultados dos ensaios de adsorção em coluna.

3 – Seleção dos adsorventes

Foram estudados três adsorventes naturais: algas provenientes da praia da Afife, milho do norte de Portugal e pedra pomes oriundo dos Açores. Os três adsorventes foram caracterizados por SEM/EDX, TGA, adsorção por N₂ e FTIR.

3.1. - SEM/EDX

Foi feita a análise SEM/EDX das algas, milho e pedra pomes, com o objectivo de visualizar a morfologia da superfície dos adsorventes.

As análises de SEM/EDX da alga foram feitas a 5 e 15 kV, respetivamente. A alga foi cortada em segmentos mais pequenos e foi seleccionada uma porção de alga seca. Na **Figura 41** estão apresentadas as imagens de SEM da alga, com diferentes ampliações.

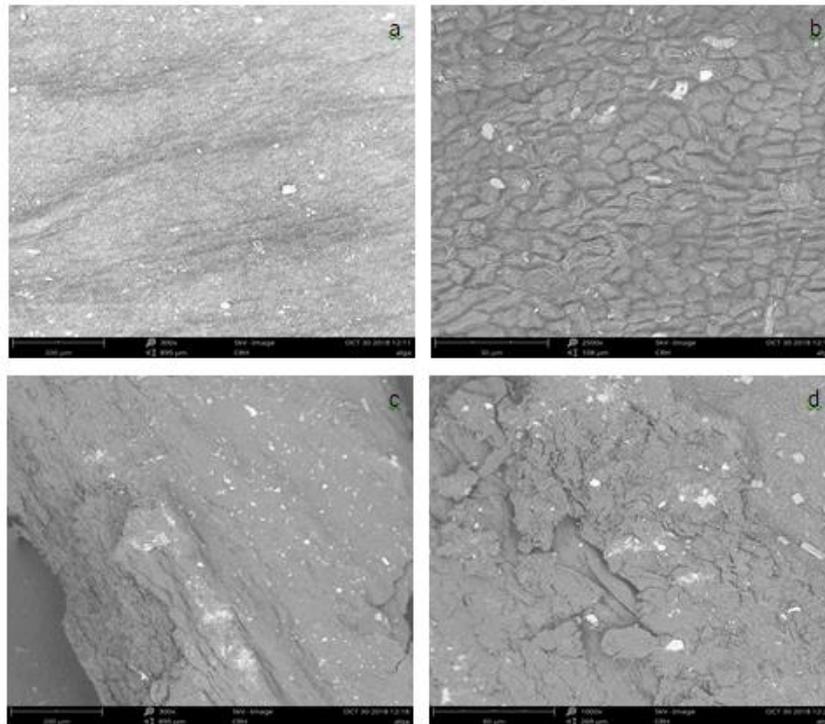


Figura 41: Imagens de SEM da alga em pontos diferentes da amostra, a diferentes ampliações a) 300x, b) 2500x, c) 300x e d) 1000x

Podemos verificar a existência de estruturas lamelares, mais concretamente as paredes celulares das células eucarióticas vegetais da alga (**Figura 41b**). Já na **Figura 41c** e na **Figura 41d** é visível uma estrutura em camada, estando umas sobrepostas com as outras.

Ambas as estruturas são importantes no que diz respeito à adsorção. Uma estrutura em camada faz com que, em contacto com a água, haja uma eventual expansão das camadas e existam mais pontos de contacto entre a solução e o adsorvente e como consequência um possível aumento na adsorção. Já a parede celular possui muitos grupos funcionais (hidroxilo, ácido carboxílico, amina, fosfato, entre outros) que serão os responsáveis pela interacção e ligação [147-148].

Foi também realizado uma análise de EDX da alga em cinco locais diferentes. Na **Figura 42** estão representados os locais, bem como os elementos presentes em cada um do local analisado.

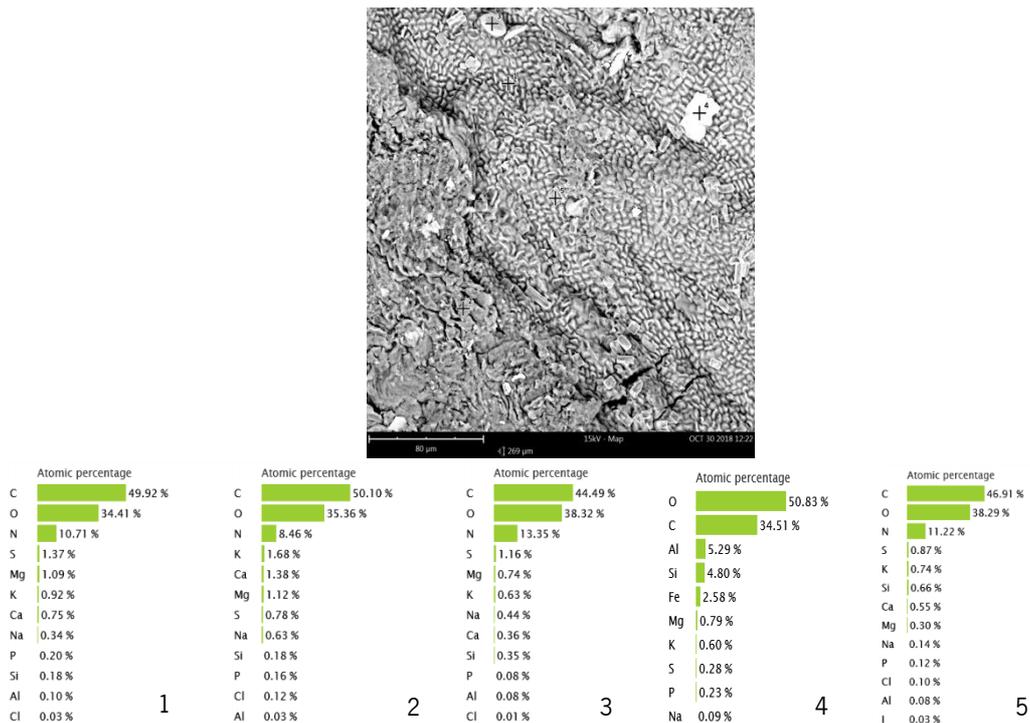


Figura 42: Imagem de SEM e composição da alga com quantificação dos elementos presentes por EDX.

Com a análise de EDX, podemos verificar a presença dos elementos dos grupos funcionais com elevada percentagem de carbono, oxigénio e azoto em quase todos os pontos de amostragem. No ponto 4, a presença de alumínio, sílica e ferro é observada, o que poderá dever-se à presença de um mineral preso na superfície da alga.

No que diz respeito as análises de SEM e EDX do milho, estas também foram realizadas com as mesmas condições. Na **Figura 43** estão apresentados os resultados do SEM do milho com a mesma resolução usada para a alga.

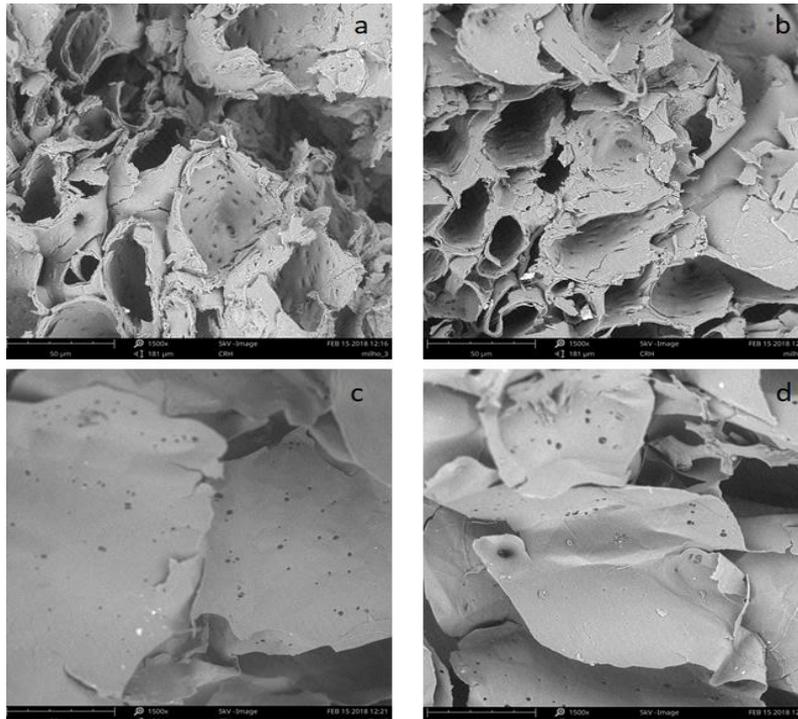


Figura 43:Imagens de SEM do milho com 1500x de resolução

Assim como as algas, os favos do milho também apresentam uma estrutura lamelar, o que seria de esperar, pois visualmente eles apresentavam esta característica, prevendo-se uma boa capacidade na adsorção. Foram analisados por EDX dois pontos diferentes da amostra, (Figura 44a e 44b), com um feixe de 15 kV.

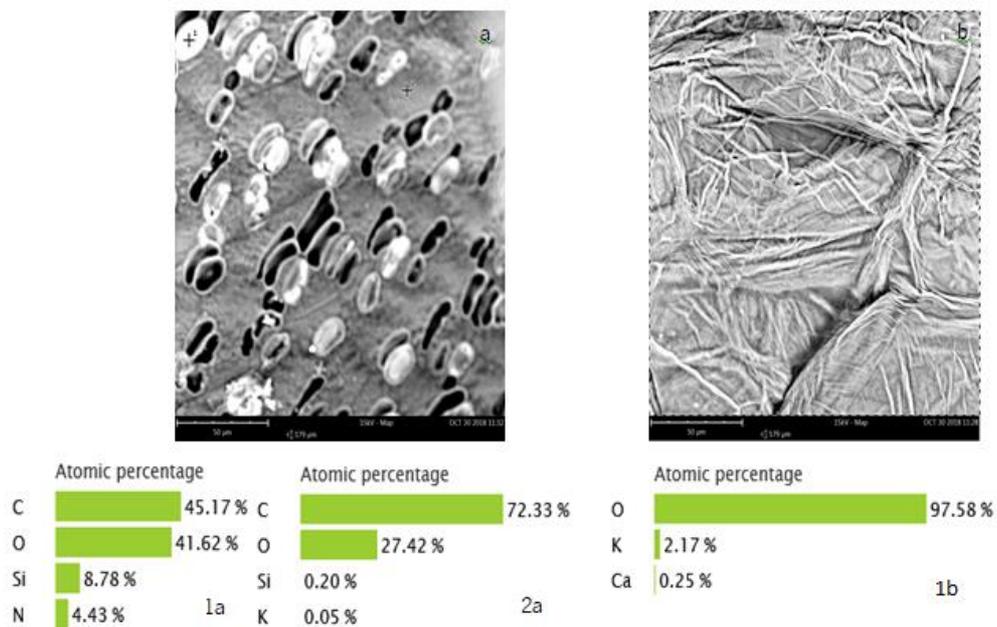


Figura 44: Imagens de SEM referente ao núcleo (44a) e aos favos (44b) do milho com os respectivos espectros de quantificação dos elementos presentes.

De acordo com esta análise, podemos verificar que os principais constituintes do milho são o carbono e oxigênio. Estes elementos podem estar presentes nas estruturas do milho em diversas moléculas diferentes como a celulose, hemicelulose e na lignina, sendo estas provavelmente as responsáveis pela remoção dos poluentes [55].

Por último, foi feito o SEM da pedra pomes. Novamente, as condições experimentais foram iguais às dos dois ensaios anteriores. A pedra pomes foi esmagada, tamisada e de seguida analisada. Na **Figura 45** estão apresentados os resultados de SEM a 5 kV e na **Figura 46** os de EDX a 15 kV.

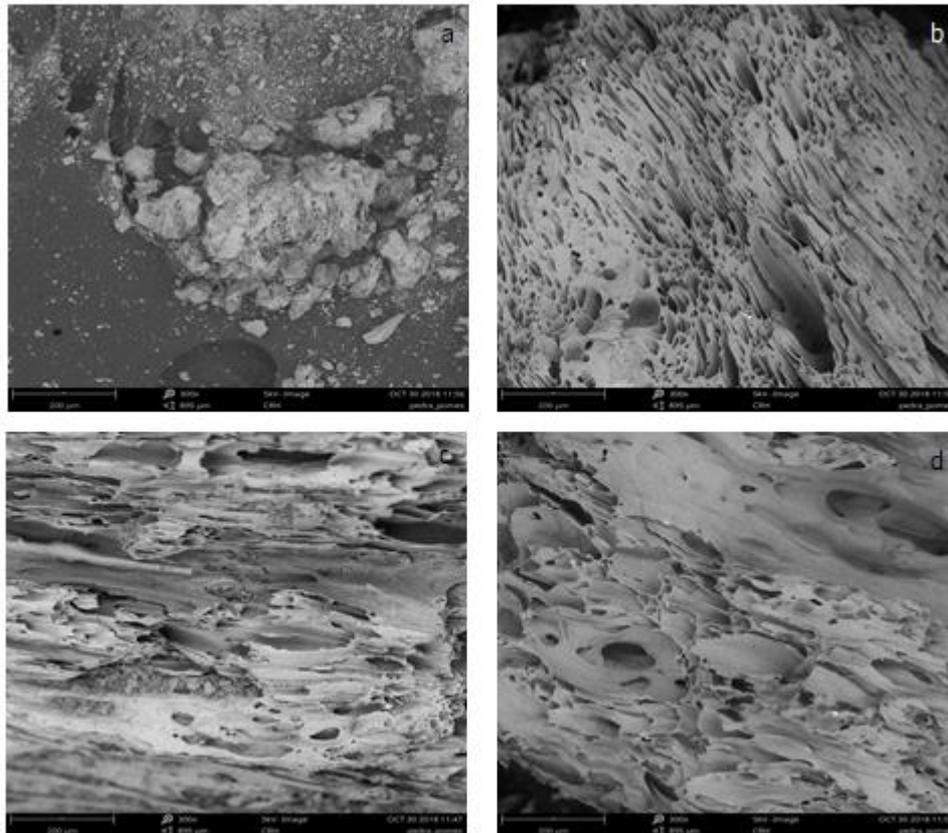


Figura 45:Imagens de SEM da pedra pomes com a mesma resolução de 300x.

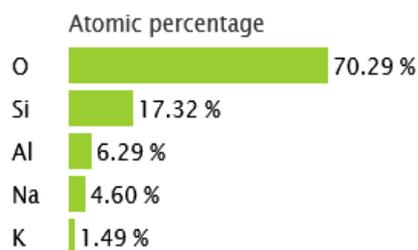
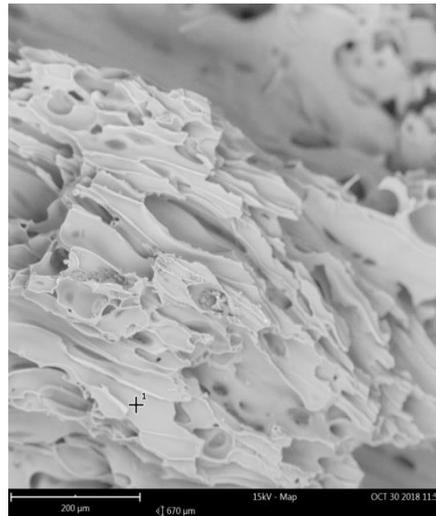


Figura 46:Imagens de SEM e espectros da pedra pomes com a respetiva quantificação dos elementos presentes.

À semelhança dos dois últimos adsorventes, a pedra pomes apresenta também uma estrutura lamelar. É também visível orifícios na sua superfície, orifícios esses que foram formados logo após ao arrefecimento brusco do magma depois da sua ejeção do vulcão aquando da erupção vulcânica. É identificada a presença de elementos muito comuns em minerais félsicos como sejam o alumínio, oxigénio, sílica e sódio [149].

3.2 – Adsorção de azoto

Para a determinação da área superficial e caracterização dos poros nos adsorventes, procedeu-se à adsorção de azoto a -196°C . As amostras estudadas foram as algas, o milho (segmento do milho, os seus favos e o núcleo) e a pedra pomes. Na **Tabela 11** estão representados os resultados para cada uma das amostras.

Tabela 11: Resultado dos ensaios de adsorção de azoto

Adsorvente	Área superficial (m ² /g)	Volume poros (cm ³ /g)	V _{p,p⁰} (cm ³ /g)	Raio médio dos poros (Å)
Alga	4,081	0,006	0,004	17,72
Milho (favos)	0,925	0,030	0,028	17,72
Milho (núcleo)	< 5	n.d.	n.d.	n.d.
Milho (segmento)	0,254	0,003	0,003	23,22
Pedra pomes	1,580	0,015	0,014	17,84

n.d. não determinado

Todos os adsorventes apresentam áreas superficiais inferiores a 5 m²/g, sendo que o adsorvente com maior área superficial é a alga. Em termos do volume de poros, o que apresenta uma maior porosidade são os favos do milho, mas este valor é muito pequeno. Os poros com maior raio médio encontram-se no segmento de milho. No caso do núcleo do milho, devido à dificuldade em uniformizar a amostra, os resultados não foram determinados.

Devido a estas propriedades estruturais, é provável que a remoção dos poluentes pelas algas e milho seja feita por retenção nas paredes celulares e por ação da presença de moléculas orgânicas (celulose, hemi-celulose e a lignina no milho e os grupos funcionais da alga) [55,147-148]. Na pedra pomes, a reduzida área superficial deve-se à ausência de uma estrutura cristalina aquando da sua formação [149]. Pressupõe-se que por esta razão, a remoção de poluentes seja menor.

3.3 – TGA

As análises por TGA foram efetuadas para quantificar a matéria orgânica presente nos adsorventes. Para isso foram feitos quatro ensaios: à alga, ao segmento do milho, aos favos e aos núcleos do milho. Na **Figura 47** estão apresentados os termogramas dos resultados obtidos.

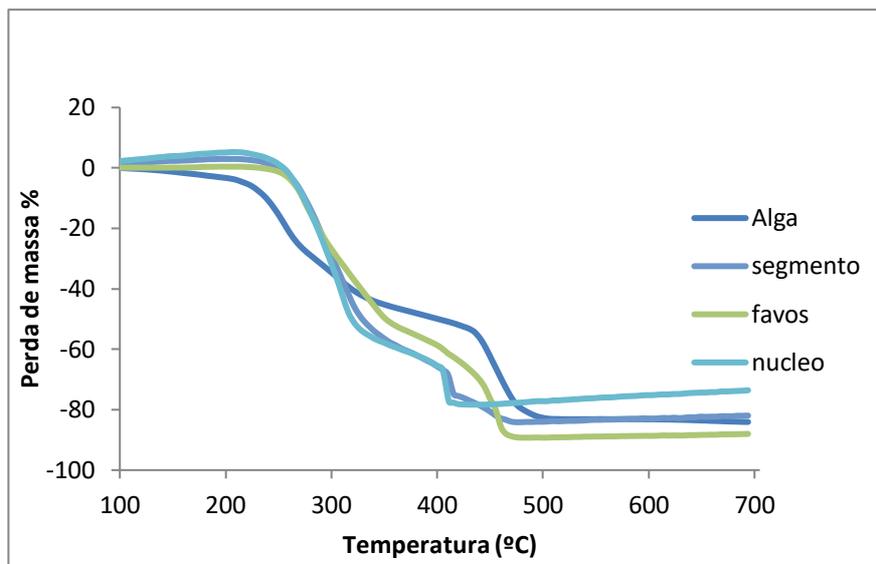


Figura 47: Termograma das amostras

Nos termogramas apresentados na **Figura 47**, verifica-se que a partir dos 200 °C começa a existir uma perda de massa acentuada. É nesta altura que todos os compostos orgânicos presentes na amostra começam a ser degradados. Esta degradação corre até aos 400 °C. Dos 400 aos 480 °C dá se uma degradação mais acentuada, com perdas de massa na ordem dos 30% para as algas. A partir dessa temperatura, não ocorre mais nenhuma variação de massa pois, presumidamente, a alga já se encontra completamente carbonizada. No final, a alga teve uma perda total de massa de 84,1%.

As diferentes frações do milho apresentam percentagens de perda de massa e temperaturas de degradação diferentes. Todas começam a perder massa por volta dos 250 °C. O segmento de milho e o núcleo tem um comportamento similar, com dois patamares de degradação acentuada entre os 250 e os 300 °C e aos 400 °C, sendo que o do segmento do milho vai até aos 475 °C e o do núcleo apenas até aos 425 °C. É a estas temperaturas que ocorre a eliminação total de matéria orgânica e é nesta gama de temperaturas que o milho carboniza. O núcleo tem uma perda de massa de 73,6% enquanto o segmento perde 82% da sua massa original.

Os favos têm um comportamento diferente. A sua degradação não é tão acentuada e é gradual à medida que a temperatura aumenta. A degradação termina aos 450 °C e aos 700 °C com uma perda de massa de 88%. Com este ensaio, também se mostrou que os favos são a parte mais estável do milho.

3.4 – FTIR

Para complementar os resultados obtidos no EDX, foram feitas avaliações espectroscópicas de FTIR da alga e do milho, pois, com esta técnica é possível identificar os grupos funcionais presentes na superfície nos adsorventes. Na **Figura 48** e na **Figura 49** estão representados os espectros da alga e do milho, respetivamente.

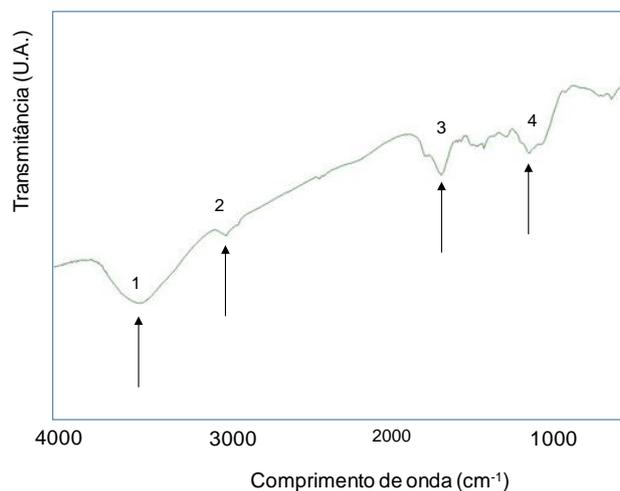


Figura 48: Espectro de FTIR da alga

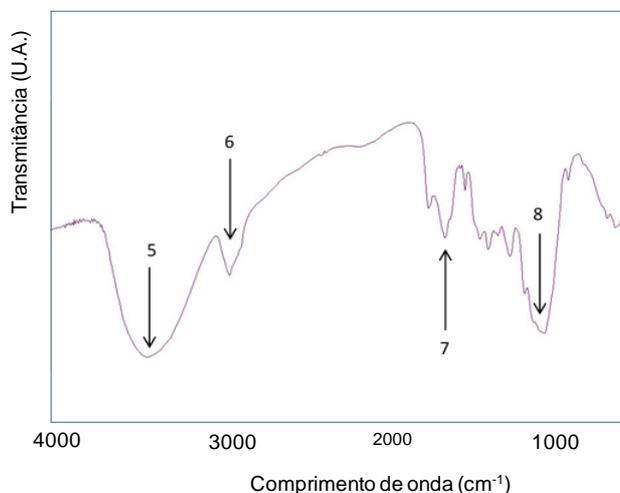


Figura 49: Espectro de FTIR do milho

Podemos verificar a presença de bandas características nos dois adsorventes. A 3500-3300 cm⁻¹ (representado com os números 1 e 5) verifica-se a vibração da ligação O-H; a 2900-2800 cm⁻¹ (2 e 6) deteta-se a vibração da ligação C-H. No caso do milho (**Figura 49**), a banda entre 1400 e 1200 cm⁻¹ (7) corresponde à celulose e à hemicelulose, enquanto que a banda perto dos 1000 cm⁻¹ (4 a 8) às ligações C-C, C=C e C-C-O presentes nos mesmos compostos [150].

3.5 – Ensaios teste de adsorção

Os ensaios teste de adsorção, como o próprio nome indica, foram utilizados para testar a capacidade de remoção dos poluentes por parte dos adsorventes. A partir destes estudos, foram selecionados os corantes a utilizar para o resto do trabalho.

3.5.1. – Ensaios teste de adsorção – alga

Para a alga, foram usados os corantes catiónicos Astrazon® Blue BG, Astrazon® Blue FGGL, Astrazon® Red GTLN e o corante aniónico Procion Yellow. Para cada um deles, foi feita uma solução de 50 mg/L com um volume de 25 mL. Antes dos ensaios, foi medida a absorvância no comprimento máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada um dos corantes. As soluções foram colocadas a agitar a 150 rpm com uma massa de 0,1 g de alga, durante 1 h à temperatura de 25°C, (com exceção do Astrazon® Blue FGGL, que esteve a agitar durante 4 h). No final de cada ensaio, foi medida a absorvância. Na **Tabela 12** estão apresentados os resultados deste ensaio.

Tabela 12: Resultado dos ensaios teste com as algas e os diferentes corantes.

Corantes	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absorvância inicial	Absorvância final (1 h)	Concentração inicial do corante (mg/L)	Concentração final do corante (mg/L)	% de remoção (%)	Diluição usada
Astrazon® Blue BG	654	1,087	0,054	50,00	2,48	96	0,5 mL de corante + 2,5 mL de H ₂ O
Astrazon® Blue FGGL	608	0,751	0,751*	50,00	50,00	0	0,5 mL + 2 mL de H ₂ O
Astrazon® Red GTLN	484	0,772	0,039	50,00	2,53	95	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O
Procion yellow	409	0,742	0,742	50,00	50,00	0	-

*Em agitação durante 4 h

De acordo com os resultados podemos verificar que a alga possui elevada capacidade de remoção para os corantes catiónicos, havendo especial destaque para o Astrazon® Blue BG, que apresenta a melhor taxa de remoção (aproximadamente 96%) de todos os corantes testados. Este fenómeno provavelmente acontece devido à presença dos grupos funcionais na superfície do adsorvente, que são maioritariamente de carga negativa, que assim criam ligações com os grupos catiónicos dos

poluentes, tornando assim possível a remoção destas moléculas nocivas dos efluentes. Perante este resultado, foi o corante selecionado para os estudos posteriores.

O Astrazon® Blue FGGL apesar de ser removido, possui a particularidade da sua cor e comprimento de onda máximo de absorção mudarem durante o ensaio. Em solução, passou de uma cor azul escura para uma cor roxeada nos primeiros 5 min de contacto com a alga e como consequência, o seu $\lambda_{\text{máx}}$ alterou. Isto pode dever-se ao facto de algum constituinte da alga interferir com a molécula, ou o corante ser foto sensível. Por essa razão, decidiu-se abandonar o estudo deste corante.

Já com o Procion Yellow, não ocorreu remoção nenhuma pois não existiu uma diminuição da absorvância, o que prova que a alga apenas tem capacidade de remoção de corantes catiónicos.

No final deste teste, as algas foram trituradas à mão e posteriormente peneiradas para o tamanho 1,4 – 2,0 mm.

3.5.2. – Ensaio teste de adsorção – milho

Devido ao facto do milho não ser muito maleável, primeiramente colocou-se 0,5 g de pequenos caroços inteiros da maçaroca do milho a agitar em 25 mL com 50 mg/L de cada um dos corantes catiónicos Astrazon® Blue BG, Astrazon® Blue FGGL, Astrazon® Red GTLN e do corante aniónico Procion Yellow, durante 1 h, a 150 rpm e à temperatura de 25 °C. No final de cada ensaio, foi medida a absorvância da solução e posteriormente comparada com a sua absorvância inicial. Na **Tabela 13** estão descritos os resultados deste ensaio.

Tabela 13: Resultado dos ensaios de pequenos caroços inteiros da maçaroca de milho

Corantes	Λ_{MAX} (nm)	Absorvância inicial	Absorvância final (1 h)	Concentração inicial do corante (mg/L)	Concentração final do corante (mg/L)	% de remoção (%)	Diluição usada
Astrazon® Blue BG	654	1,087	0,147	50,00	7,77	84	0,5 mL de corante + 2,5 mL de H ₂ O
Astrazon® Red GTLN	484	0,742	0,202	50,00	15,45	71	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O
Procion yellow	409	0,742	0,742	50,00	50,00	0	-

Verifica-se que, à semelhança da alga, o milho apenas remove os corantes catiónicos Astrazon® Blue BG, Astrazon® Red GTLN. Este fenómeno ocorre devido à presença de moléculas como a celulose e hemicelulose na estrutura do adsorvente, que provavelmente irão criar ligações com os poluentes. Já o corante aniónico Procion Yellow não é removido pelo milho, o que prova que o milho não possui a capacidade de remover corantes aniónicos.

Com o objetivo de uniformizar a amostra de milho, esta foi cortada em segmentos de 1 cm e colocada novamente a agitar na solução da cada corante, nas mesmas condições que as referidas anteriormente e, no final do tempo de agitação, foi medida novamente a sua absorvância (**Tabela 14**).

Tabela 14: Resultado dos ensaios dos segmentos de 1 cm da maçaroca de milho

Corantes	Absorvância inicial	Absorvância final (1 h)	Concentração inicial do corante (mg/L)	Concentração final do corante (mg/L)	% de remoção (%)	Diluição usada
Astrazon® Blue BG	1,087	0,197	50,00	9,06	82	0,5 mL de corante + 2,5 mL de H ₂ O
Astrazon® Red GTLN	0,742	0,038	50,00	2,56	95	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O

Como seria expectável, para uma dada massa, uma diminuição do tamanho das partículas do adsorvente fez com que se aumentasse a área de superficial e de contacto do adsorvente com a solução do poluente. Para este caso, o Astrazon® Red GTLN melhorou a sua taxa de remoção (95%), sendo este o corante escolhido para os ensaios com o milho.

Por fim, para se entender que parte do segmento do milho é que efetivamente está a remover o poluente, este foi separado em favos (parte externa) e no núcleo (parte interna), que é esponjoso. A **Figura 50** apresenta estas estruturas.



Figura 50: Segmento do milho recortado e separado em favos (parte externa, esquerda) e o núcleo (parte interna, direita)

Novamente, foram repetidas as condições experimentais dos ensaios anteriores com o corante Astrazon® Red GTLN. Na **Tabela 15** estão descritos os resultados.

Tabela 15: Ensaios de Astrazon® Red GTLN em contacto com a parte externa e parte interna do milho

Astrazon® Red GTLN	Absorvância inicial	Absorvância final (1 h)	Concentração inicial do corante (mg/L)	Concentração final do corante (mg/L)	% de remoção (%)	Diluição usada
Núcleo	0,742	0,408	50,00	30,06	40	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O
Favos	0,742	0,233	50,00	17,65	65	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O

Os favos apresentam melhor capacidade de remoção graças ao menor número de poros do núcleo (**Tabela 11**). Além disso, os segmentos de 1 cm funcionam melhor que os favos e o núcleo separados. Provavelmente os favos separados perdem as suas propriedades de adsorção quando ficam sem um suporte de maior dureza que lhe ofereça estabilidade, como é o caso do núcleo. Assim, decidiu-se que os estudos futuros com a maçaroca de milho seriam feitos com segmentos de 1 cm do sistema todo.

3.5.3. – Ensaio teste de adsorção – pedra pomes

Por último, foram efectuados ensaios de adsorção de corantes com a pedra pomes. Neste ensaio, foram utilizados os corantes catiónicos Astrazon® Blue BG, Astrazon® Red GTLN e o corante aniónico Procion Yellow, em soluções de 50 mg/L para cada um deles. Foram retirados cerca de 25 mL, que foram colocados a agitar com 0,1 g de pedra pomes, com tamanho de partículas de 1,4 – 2,0 mm, durante 1 h a 150 rpm e à temperatura de 25°C. No final, a absorvância da solução foi medida (**Tabela 16**).

Tabela 16: Resultado dos ensaios teste da pedra pomes, com tamanho de partícula de 1,4 – 2 mm

Corantes	Absorvância inicial	Absorvância final (1 h)	Concentração inicial do corante (mg/L)	Concentração final do corante (mg/L)	% de remoção (%)	Diluição usada
Astrazon® Blue BG	1,087	1,087	50,00	50,00	0	0,5 mL de corante + 2,5 mL de H ₂ O
Astrazon® Red GTLN	0,742	0,578	50,00	42,12	16	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O
Procion yellow	0,742	0,742	50,00	50,00	0	-

Constatou-se que a pedra pomes não remove o corante aniónico Procion Yellow e o corante catiónico Astrazon® Blue BG. Isto deve-se ao facto de o volume de poros do adsorvente ser muito baixo, assim como é baixa a sua área superficial (**Tabela 11**). Também o facto deste material ter uma estrutura vítrea não cristalina o que pode comprometer a remoção dos corantes. Contudo, parte do corante Astrazon® Red GTLN foi removido.

Na tentativa de verificar se outro corante catiónico é removido pela pedra pomes, foi utilizado dois corantes “standard” que são muito usados em outros estudos de adsorção, o azul metileno e o verde malaquita. Foram feitos testes com estes dois novos corantes, seguindo o mesmo procedimento que foi anteriormente referido (**Tabela 17**).

Tabela 17: Resultado dos ensaios teste da pedra pomes, com tamanho de partícula de 1,4 – 2,0 mm, com azul metileno e verde malaquita

Corantes	λ_{MAX} (nm)	Absorvância inicial	Absorvância final (1 h)	Diluição usada
Azul de metileno	664	1,162	1,141	0,5 mL de corante + 2,5 mL de H ₂ O
Verde malaquita	608	0,863	0,840	1 mL de corante + 2 mL de H ₂ O

Verifica-se que a absorvância diminuiu ligeiramente, mas estas diferenças podem resultar das diluições utilizadas e portanto estes corantes catiónicos não são removidos pela pedra pomes. Este resultado pode dever-se ao facto do corante Astrazon® Red GTLN ser composto por duas moléculas diferentes, na proporção 40:1. O fenómeno que estará a decorrer é a remoção de apenas um destes compostos, que, a julgar pelos resultados obtidos, seria o composto que existe em menor quantidade, pois se fosse o outro, a absorvância final seria mais baixa. Os ensaios a serem feitos posteriormente com a pedra pomes foram com o corante Astrazon® Red GTLN.

3.6 – Retas de calibração

Para determinar as concentrações dos corantes ao longo dos ensaios deste trabalho, foram feitas retas de calibração para o espectrofotómetro. Após os ensaios de adsorção anteriores, os corantes seleccionados foram o Astrazon® Blue BG e o Astrazon® Red GTLN.

3.6.1 - Astrazon® Blue BG

Foi preparada uma solução mãe de 50 mg/L de corante Astrazon® Blue BG para a calibração do espectrofotómetro. Pesou-se 0,0132 g de corante para um balão de 250 mL e o volume foi perfeito com água destilada. Posteriormente, foram preparadas soluções padrão de 2, 5, 10, 25 e 40 mg/L a partir desta solução-mãe. Foi recolhido o volume correspondente às concentrações pretendidas e colocado em balões volumétricos de 25 mL. Na **Tabela 18** está listada a concentração real da solução-mãe, com o respetivo erro e a das soluções padrão com o erro associado.

Tabela 18: Concentração da solução-mãe do Astrazon® Blue BG, com o respectivo erro associado.

Soluções padrão	Concentração teórica (mg/L)	Concentração medida (mg/L)
1	0,0	0,0 ± 0,00
2	2,0	2,10 ± 0,03
3	5,0	5,30 ± 0,06
4	10,0	10,60 ± 0,08
5	25,0	26,40 ± 0,21
6	40,0	42,20 ± 0,33
7	50,0	52,80 ± 0,41

Após a preparação das soluções padrão, procedeu-se à medição da sua absorvância. As soluções padrão foram diluídas num fator de diluição de 6. Mediu-se 0,5 mL da solução com corante e adicionaram-se 2,5 mL de água destilada. Os valores de absorvância foram medidos no comprimento de onda de 654 nm (**Tabela 19**).

Tabela 19: Medições da absorvância a 654 nm das soluções padrão do corante Astrazon® Blue BG

Concentração (mg/L)	Absorvância
0,0	0,000 ± 0,001
2,1	0,064 ± 0,001
5,3	0,114 ± 0,001
10,6	0,238 ± 0,001
26,4	0,548 ± 0,001
42,2	0,874 ± 0,001
52,8	1,087 ± 0,001

Com estes valores de absorvância, construiu-se uma reta de calibração (**Figura 51**).

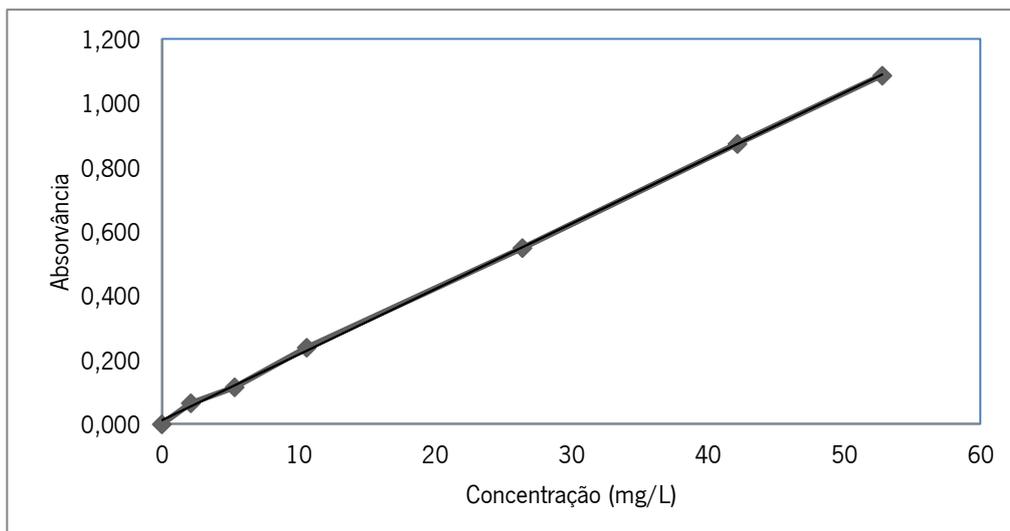


Figura 51: Reta de calibração Astrazon® Blue BG.

Na **Tabela 20**, apresenta-se a equação da reta obtida, em que A diz respeito à absorvância e C à concentração em mg/L. Usando o método dos mínimos quadrados, obteve-se o coeficiente de correlação linear. Na **Tabela 21** encontram-se os limites de detecção e os limites de quantificação.

Tabela 20: Equação da reta de calibração do corante Astrazon® Blue BG, com o coeficiente de correlação linear e incertezas associadas.

Equação da reta	Coeficiente de correlação (R ²)
$A = 0,0204(\pm 0,0002) C + 0,0115(\pm 0,0047)$	0,9997

Tabela 21: Limite de detecção e limites de quantificação para a equação da reta do Astrazon® Blue BG.

Limites de detecção (mg/L)	Limites de quantificação (mg/L)
1,39	4,23

3.6.2 - Astrazon® Red GTLN

Procedeu-se exactamente da mesma forma para o corante Astrazon® Red GTLN, Numa balança analítica, pesou-se 0,0131 g de corante Astrazon® Red GTLN. Esta massa foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume foi perfeito com água destilada. De seguida, foram preparadas soluções padrão de a partir desta solução-mãe. O volume correspondente às concentrações pretendidas foi retirado e colocado em balões volumétricos de 25 mL, sendo adicionada água destilada até ao menisco. Na **Tabela 22** estão descritas as concentrações das soluções padrão com o erro associado.

Tabela 22: Concentração das soluções padrão, com a sua incerteza.

Soluções padrão	Concentração teórica (mg/L)	Concentração medida (mg/L)
1	0,0	0,0 ± 0,00
2	2,0	2,10 ± 0,03
3	5,0	5,20 ± 0,06
4	10,0	10,50 ± 0,08
5	25,0	26,20 ± 0,20
6	40,0	41,90 ± 0,33
7	50,0	52,40 ± 0,41

A absorvância das soluções padrão foi medida no espectrofotómetro. Para cada medição foi feita uma diluição com um factor de diluição de 3. Foi recolhido 1 mL de solução de corante, ao qual adicionou-se 2 mL de água destilada. Os valores de absorvância foram medidos a 484 nm, valores esses que estão apresentados na **Tabela 23**.

Tabela 23: Medições da absorvância a 484 nm das soluções padrão do corante Astrazon® Red GTLN

Concentração (mg/L)	Absorvância
0	0,000 ± 0,001
2,1	0,011 ± 0,001
5,2	0,061 ± 0,001
10,5	0,132 ± 0,001
26,2	0,323 ± 0,001
41,9	0,573 ± 0,001
52,4	0,742 ± 0,001

Utilizando estes valores, foi possível construir a reta de calibração para o corante Astrazon® Red GTLN (**Figura 52**).

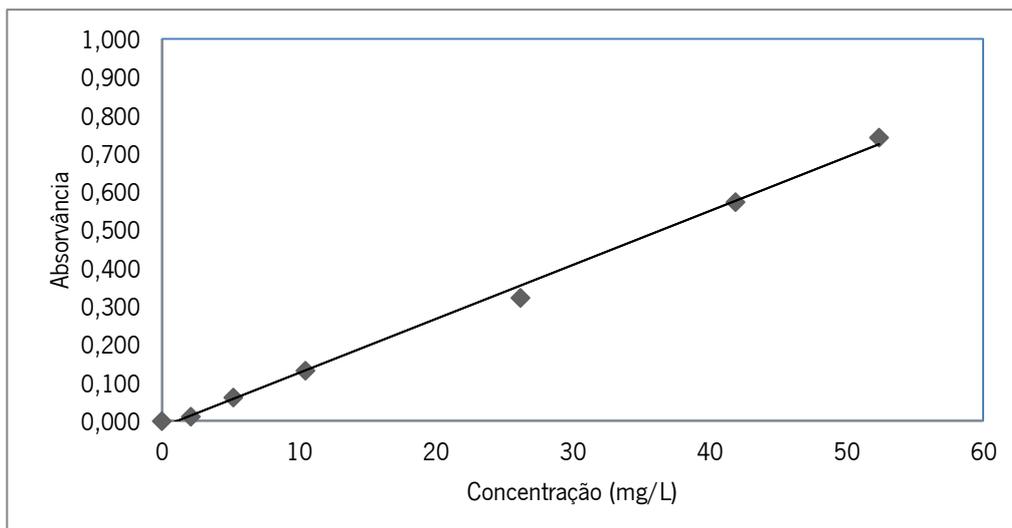


Figura 52: Reta de calibração Astrazon® Red GTLN.

A partir destes valores de absorvância, foi possível determinar a equação da reta (**Tabela 24**), em que A diz respeito à absorvância e C à concentração em mg/L. Usando o método dos mínimos quadrados, obteve-se o coeficiente de correlação linear. Na **Tabela 25** encontram-se os limites de detecção e de quantificação.

Tabela 24: Equação da reta de calibração do corante Astrazon® Red GTLN, com o coeficiente de correlação linear e incertezas associadas.

Equação da reta	Coefficiente de correlação (R²)
A= 0,0141(± 0,0096) C -0,0159(± 0,0003)	0,9956

Tabela 25: Limite de detecção e limites de quantificação para a equação da reta do corante Astrazon® Red GTLN.

Limites de detecção (mg/L)	Limites de quantificação (mg/L)
4,14	12,56

3.7 – Ensaios de cinética de adsorção

Foram estudados três parâmetros determinantes da adsorção: o efeito da concentração dos corantes Astrazon® Blue BG e Astrazon® Red GTLN, o tamanho da partícula do adsorvente e a massa do adsorvente. A quantidade de corante adsorvido no adsorvente é dada pela **equação 2**:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{w} \times V \quad (2)$$

em que q_t é a massa de corante por massa de fase sólida, no instante t (mg/g); C_0 é a concentração da solução no instante inicial (mg/L); C_t é a concentração de corante na solução no instante t (mg/L); V é o volume de solução (mL) e W é a massa de adsorvente (g).

A percentagem de remoção foi calculada através da **equação 3**, em que C_0 é a concentração da solução no instante inicial (mg/L); C_t é a concentração de corante na solução no instante t (mg/L).

$$\% \text{ de remoção} = 100 - \left(\frac{100 \cdot C_t}{C_0} \right) \quad (3)$$

Foi também avaliada a cinética da adsorção. Foram ajustados dois modelos, o modelo de cinética de pseudo primeira ordem (PPO), através da sua equação linear (**equação 4**) e o modelo de cinética de pseudo segunda ordem (PSO), também a partir da sua equação linear (**equação 5**).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) t \quad (4)$$

Neste caso, k_1 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (h^{-1}); q_e é a massa de corante na fase sólida no equilíbrio (mg/g); q_t é a massa de corante na fase sólida no tempo t (mg/g). No modelo PPO o processo de adsorção apenas depende de um parâmetro experimental.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (5)$$

Nesta equação, k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ($mg \ g^{-1} \ h^{-1}$); q_e é a massa de corante na fase sólida no equilíbrio (mg/g); q_t é a massa de corante na fase sólida no tempo t (mg/g). Assim, se o processo de adsorção seguir este modelo, ele vai depender de mais de um parâmetro experimental.

3.7.1 – Efeito da concentração

Avaliou-se o efeito da concentração na cinética da adsorção na alga e no milho. Para ambos, testaram-se as concentrações de 50, 100 e 150 mg/L para cada um dos poluentes. À solução de corante adicionou-se 1 g de adsorvente em agitação a 150 rpm até atingir o tempo de equilíbrio (6 h), à temperatura de 25 °C. No final de cada ensaio, foi medida a absorvância da solução, que relaciona a concentração pela reta de calibração. Nas **Figuras 53 e 54** são apresentados os resultados da acumulação do sorbato no sorvente, q , e da % de remoção ao longo do tempo dos ensaios com a alga e com o milho, respetivamente.

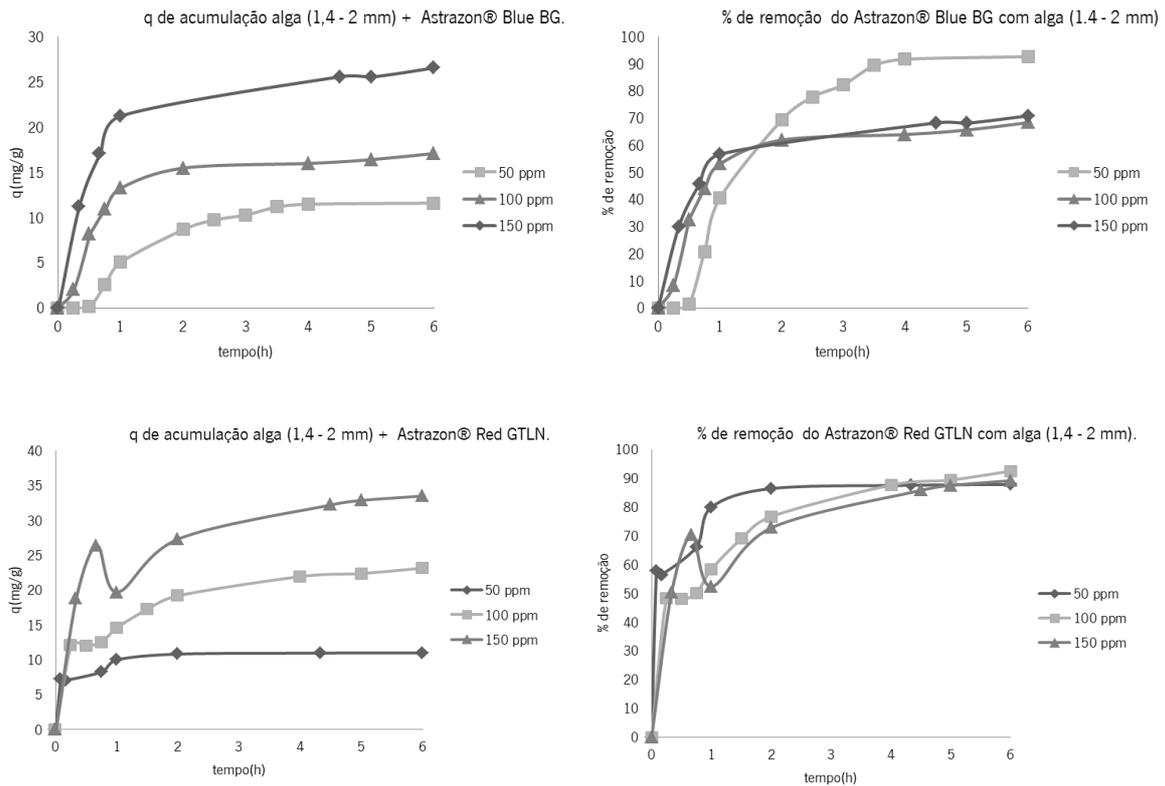


Figura 53 : Resultado do q de acumulação e da % de remoção dos ensaios das algas para o corante Astrazon® Blue BG e o corante Astrazon® Red GTLN, respetivamente

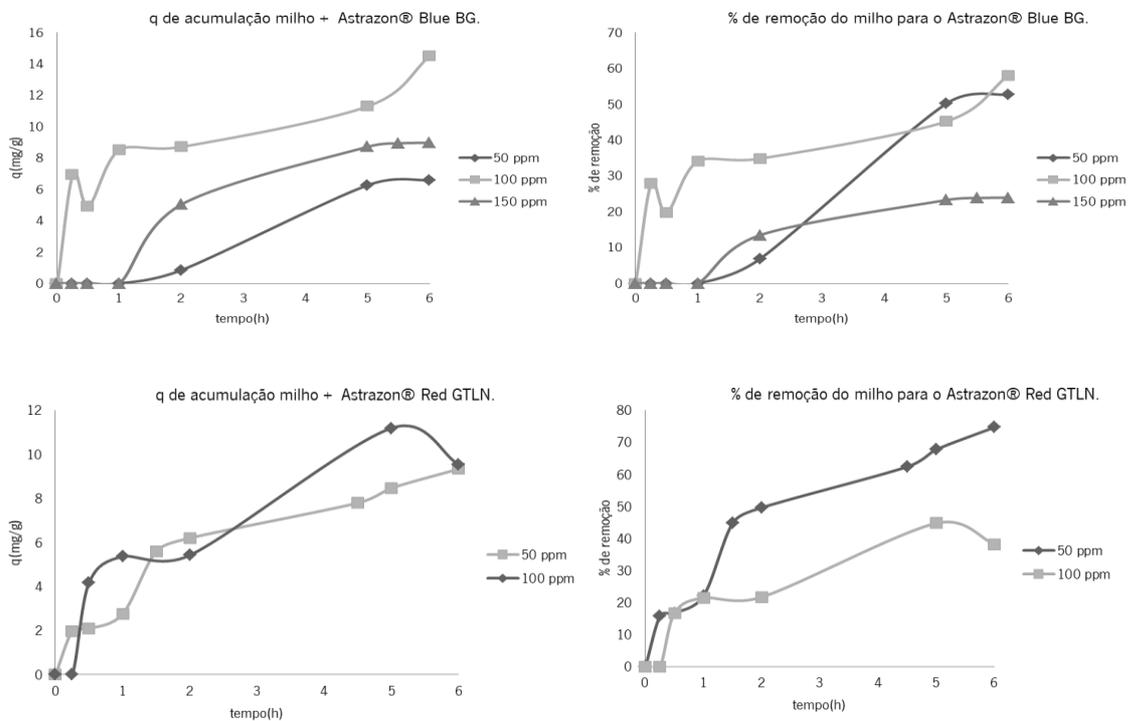


Figura 54: Resultado do q de remoção e da % de remoção dos ensaios do milho para o corante Astrazon® Blue BG e o corante Astrazon® Red GTLN.

Com base na **Figura 53**, observa-se que a alga é eficiente na remoção de ambos os poluentes e atinge a saturação para todas as concentrações estudadas. Em termos de variação na concentração, no caso do Astrazon® Blue BG o aumento da concentração causa um decréscimo da percentagem de remoção do poluente. Para concentrações superiores a 50 mg/L, a percentagem de remoção passa de 90 para 70%. No caso do Astrazon® Red GTLN, isto não acontece, pois atingido o equilíbrio, as percentagens de remoção são similares para concentrações de 50, 100 e 150 mg/L (cerca de 85%). As velocidades de remoção também são diferentes para os dois corantes. No caso do Astrazon® Red GTLN, na primeira hora, apresenta uma percentagem de remoção maior quando comparada com o Astrazon® Blue BG.

Na **Figura 54** é visível uma grande diferença de resultados. Para o Astrazon® Blue BG, o equilíbrio da reação é atingido na sexta hora do ensaio, para as concentrações de 50 e 150 mg/L, coisa que não ocorre no ensaio de concentração 100 mg/L. Esta diferença de resultados pode ser explicada por erros durante as diluições. A remoção máxima está entre os 50 a 60%, para 50 e 100 mg/L. A partir desta concentração, há um decréscimo na percentagem de remoção do poluente. A tempo de equilíbrio, a 150 mg/L, a percentagem de remoção encontra-se na ordem dos 20%. Já o Astrazon® Red GTLN, na concentração de 50 mg/L, observa-se uma tendência do sistema para o equilíbrio, com ligeiras diferenças entre a 4, 5 e 6 h a poderem ser atribuídas a erros de diluição. Como tal, foi estabelecido que o equilíbrio da reação foi atingido na sexta hora. O ensaio de 50 mg/L apresenta também uma remoção de 70%. Para a concentração de 100 mg/L, a partir das 5 h, existe um efeito de desadsorção. A remoção é muito menor, quando comparada com o ensaio de 50 mg/L. Devido a este resultado, não foi efectuado o ensaio de 150 mg/L.

As diferenças de resultados entre os dois adsorventes podem dever-se a uma maior uniformização do tamanho das partículas e da superfície da alga, com mais pontos de adsorção, dando origem a melhores resultados. Nas **Tabelas 26 e 27** estão resumidos os q de acumulação para a alga e para o milho, respetivamente, no intervalo de tempo de equilíbrio (6 h), para cada concentração de corante.

Tabela 26: q de acumulação da alga para cada uma das concentrações de corante.

Concentração de Astrazon® Blue BG (mg/L)	q de acumulação (mg/g)	Concentração de Astrazon® Red GTLN (mg/L)	q de acumulação (mg/g)
50	11,575	50	10,995
100	17,071	100	23,264
150	26,535	150	33,495

Tabela 27: q de acumulação do milho para cada uma das concentrações de corante

Concentração de Astrazon® Blue BG (mg/L)	q de acumulação (mg/g)	Concentração de Astrazon® Red GTLN (mg/L)	q de acumulação (mg/g)
50	6,587	50	9,346
100	14,513	100	9,551
150	8,961	-	-

Com base na **Tabela 26**, podemos verificar que com o aumento da concentração, ocorre um aumento do q de acumulação para ambos os poluentes indicando a não saturação da alga. Para a concentração de 50 mg/L, o corante com maior q de acumulação é o Astrazon® Blue BG. Para concentrações mais elevadas, Astrazon® Red GTLN apresenta melhores resultados. Já na **Tabela 27** verifica-se que Astrazon® Red GTLN acumula mais no milho que o outro corante, a partir de soluções de 50 mg/L. O corante Astrazon® Blue BG, a partir de 100 mg/L sofre uma diminuição no seu q de acumulação, apontando para uma saturação da superfície. Isto diz-nos que o sistema está saturado e portanto, trabalhar com concentrações superiores a 100 mg/L não é viável. No caso do Astrazon® Red GTLN, os valores do q de acumulação são similares para 50 e para 100 mg/L, o que demonstra a saturação do sistema.

Para determinar qual o melhor modelo cinético, PPO ou PSO, que descreve o processo de adsorção, foi calculado o coeficiente de correlação (R^2) para cada um dos ajustes, utilizando as equações lineares respetivas. Na **Tabela 28** estão listados os resultados obtidos para a alga e na **Tabela 29**, os resultados para o milho.

Tabela 28: Coeficientes de correlação (R^2) dos modelos cinéticos ajustados à adsorção pela alga.

Concentração de Astrazon® Blue BG (mg/L)	R^2 PPO	R^2 PSO	Concentração de Astrazon® Red GTLN (mg/L)	R^2 PPO	R^2 PSO
50	0,9450	0,3188	50	0,7958	0,9883
100	0,8087	0,9446	100	0,8919	0,9528
150	0,7943	0,9962	150	0,8350	0,9864

Tabela 29: Coeficientes de correlação (R^2) dos modelos cinéticos ajustados à adsorção pelo milho.

Concentração de Astrazon® Blue BG (mg/L)	R^2 PPO	R^2 PSO	Concentração de Astrazon® Red GTLN (mg/L)	R^2 PPO	R^2 PSO
50	0,9518	0,6913	50	0,9407	0,8095
100	0,8266	0,6333	100	0,8496	0,9041
150	0,9549	0,9133	-	-	-

Na **Tabela 28** é possível observar o efeito da concentração do corante Astrazon® Blue BG no ajuste dos modelos cinéticos. Para a concentração de 50 mg/L pode-se concluir que a adsorção é bem descrita por um modelo PPO. Aqui, a reação é independente da concentração de adsorbato existente. Já para as concentrações de 100 e 150 mg/L, o modelo PSO descreve melhor o processo de retenção, onde poderá estar a ocorrer uma adsorção química, estando em jogo trocas de elétrons entre a parede celular das algas com o poluente, o que leva à acumulação do mesmo. No que diz respeito ao corante Astrazon® Red GTLN, a concentração não afeta o ajuste dos modelos cinéticos e todos os coeficientes de correlação apontam para um bom ajuste pelo modelo PSO. Mais uma vez, o fenômeno que se sucede é uma adsorção química, similar ao que ocorre com o corante Astrazon® Blue BG. Já a **Tabela 29**, definida para o milho, indica que todos os ensaios são bem modelados pelo PPO, onde a reação é independente da concentração do corante com a exceção do ensaio realizados com 100 mg/L de Astrazon® Red GTLN, que tem melhor descrição com o modelo PSO.

3.7.2 – Tamanho da partícula

Foram feitos dois ensaios com a pedra pomes para se avaliar o efeito do tamanho da partícula no processo de adsorção. Utilizando as mesmas condições que as anteriormente referidas, usaram-se dois tamanhos diferentes da pedra pomes com o corante Astrazon® Red GTLN, um tamanho de partícula entre 1,4-2,0 mm e um tamanho inferior a 1,4 mm (que será chamado de pó). No final do tempo de de contato em agitação, todas as amostras retiradas do ensaio da pedra pomes em pó, foram centrifugadas durante 8 min a 6000 rpm. Posteriormente, foi medida a sua absorvância. Na **Tabela 30**, estão descritos os resultados de ambos os ensaios.

Tabela 30: Resultados dos ensaios com pedra pomes e com o corante Astrazon® Red GTLN

Pedra pomes (1,4 – 2,0 mm)				Pedra pomes (pó)			
t (h)	C _i (mg/L)	% de remoção	q de acumulação (mg/g)	t (h)	C _i (mg/L)	% de remoção	q de acumulação (mg/g)
0	50.000	0	0	0	50.000	0	0
0.083	50.000	0.0	0.000	0.083	50.000	0.0	0.000
0.167	50.000	0.0	0.000	0.167	50.000	0.0	0.000
0.5	50.000	0.0	0.000	0.5	45.383	9.2	1.154
1	50.000	0.0	0.000	1	49.142	1.7	0.215
2	41.695	16.6	2.076	2	47.936	4.1	0.516
5	46.660	6.7	0.835	5	49.780	0.4	0.055

Com base na **Tabela 30**, é visível que a remoção do poluente Astrazon® Red GTLN pela pedra pomes é um processo bastante lento. No caso da pedra pomes de tamanho 1,4 – 2,0 mm, apenas ocorre a partir das duas horas de contato e no caso do pó, a partir da primeira meia hora. Observa-se também um fenômeno de dessorção em ambos os casos. Para o tamanho 1,4 – 2,0 mm, ocorre entre a 2 e 5 h do ensaio e para o pó ocorre entre os primeiros 30 min e as 2 h do ensaio. A pedra pomes possui uma área BET muito pequena e uma superfície vítrea que juntamente com a pequena quantidade de poros, não permite a eficiente remoção do corante, pois as ligações físicas que se formam entre o adsorvente e o adsorbato não são suficiente estáveis. É observável também que ambos os tamanhos de adsorvente não têm a capacidade de remover o corante Astrazon® Red GTLN.

3.7.3 – Massa do adsorvente

O impacto da massa de adsorvente no processo de adsorção foi avaliado comparando diferentes massas de alga (1,4-2,0 mm) na remoção do corante Astrazon® Blue BG, nas mesmas condições experimentais. Usou-se 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 g de alga a que foi adicionada a solução de poluente a 50 mg/L, em agitação durante 6 h (com exceção do ensaio de 2,00 g). No final, foi medida a absorvância da solução e determinada a concentração para cada amostra. Com esta concentração, foi calculado o q de acumulação para as diferentes massas. Na **Figura 55** apresenta-se a variação do q em função da massa de adsorvente e na **Tabela 31**, o valor do q de acumulação para

cada massa de alga, no tempo de equilíbrio, bem como os coeficientes de correlação para cada um dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais..

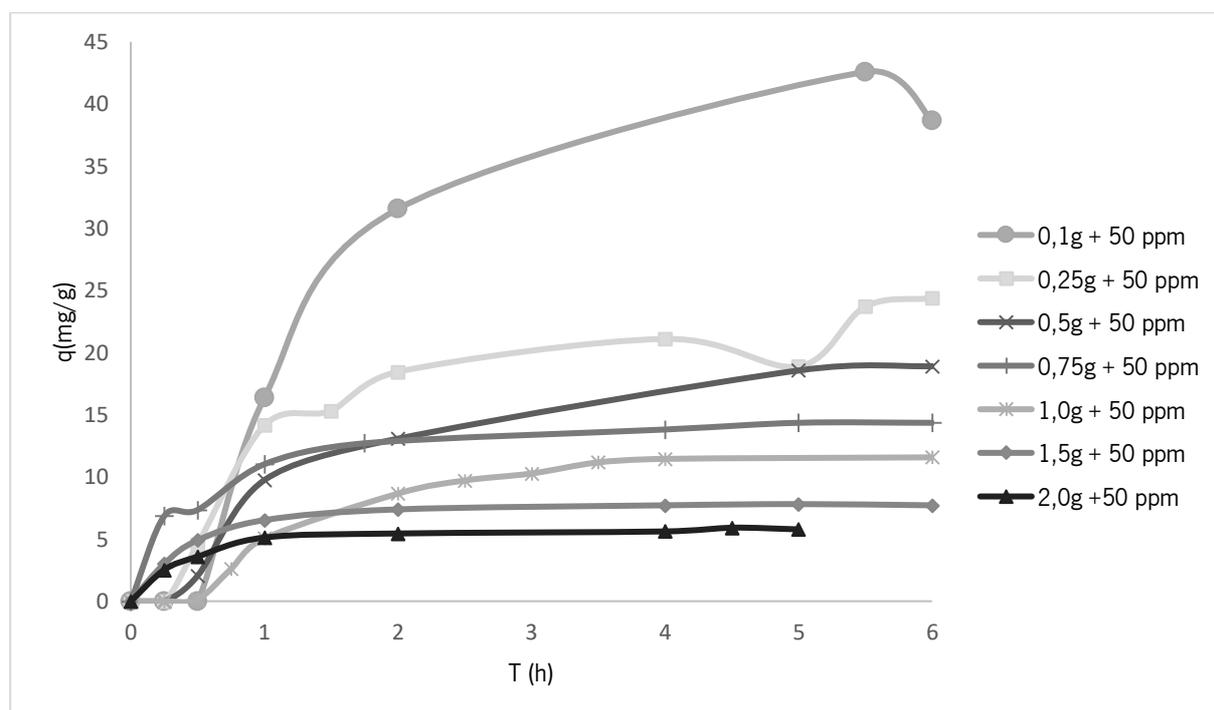


Figura 55: Resultado do q de acumulação em função da massa de alga para o corante Astrazon® Blue BG

Tabela 31: q de acumulação da alga para cada uma das diferentes massas utilizadas e o coeficiente de correlação (R^2) para o modelo PPO e para o modelo PSO

Massa de adsorvente (g)	q de acumulação (mg/g)	% de remoção	R^2 PPO	R^2 PSO
0,10	38,664	30,9	0,8127	0,8947
0,25	24,387	48,1	0,8155	0,904
0,50	18,909	75,6	0,9474	0,6432
0,75	14,335	86,1	0,8486	0,9854
1,00	11,575	92,6	0,945	0,3188
1,50	7,717	92,6	0,8038	0,9953
2,00	5,781	92,5	0,8324	0,9956

Verifica-se que nos primeiros 15 min do ensaio já se deteta acumulação de corante Astrazon® Blue BG por parte da alga, com massas superiores a 1,00 g. Também podemos concluir que com o aumento da massa, o q de acumulação diminui, para o mesmo tempo de análise. No que diz respeito à percentagem de remoção (**Tabela 31**) podemos concluir que a utilização de quantidades superiores a

1,00 g de alga produz os mesmos resultados, pois a percentagem de remoção é a mesma (aproximadamente 92,5%). Assim, é possível evitar desperdícios de adsorvente.

Em termos dos coeficientes de correlação (R^2) para avaliação da qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais (**Tabela 31**) conclui-se que para as massas de 0,50 e 1,00 g o melhor ajuste é o do modelo PPO e para 0,75, 1,50 e 2,00 g o melhor ajuste é o do PSO. Refira-se que estes dois modelos são igualmente aceitáveis do ponto de vista físico-químico e que só a qualidade estatística dos ajustes não justifica por si só a opção por um ou por outro dos modelos.

3.8 – Ensaio de equilíbrio isotérmico de adsorção

Para os ensaios de equilíbrio termodinâmico, utilizou-se o corante Astrazon® Blue BG, com a alga como adsorvente e o corante Astrazon® Red GTLN, utilizando o milho como adsorvente. Para o caso da alga, fez-se variar a sua massa, devido ao seu fácil manuseamento. Utilizaram-se 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 g de alga numa solução de 50 mg/L de corante Astrazon® Blue BG durante 6 h, a 150 rpm e à temperatura de 25 °C. No milho, variou-se a concentração do poluente, devido à dificuldade de normalizar o tamanho das amostras de milho. Foram usadas concentrações de 50, 60, 75 e 100 mg/L de Astrazon® Red GTLN, às quais foi adicionado 1 g de milho. Esta solução esteve a agitar durante 6 h a 150 rpm e à temperatura de 25 °C.

O objetivo destes ensaios é determinar a acumulação máxima de adsorbato no adsorvente a fim de se extrapolar esta informação no projeto de instalações industriais. Para tal, ajustaram-se dois modelos teóricos: o de Langmuir e o de Freundlich. As **equações 6 e 7** são, respectivamente, as equações lineares do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (6)$$

em que q_e é a massa de corante acumulada na fase sólida, no equilíbrio (mg/g); q_m é a massa máxima de corante na fase sólida (mg/g); C_e (mg/L) é a concentração da solução de corante em equilíbrio com q_e ; mg/L b é a constante de adsorção no equilíbrio. A equação de Langmuir é uma das mais utilizadas no que toca a processos de adsorção. Esta parte de alguns pressupostos: existe um determinado número de sítios definidos para a adsorção, esses sítios têm uma energia definida e igual entre si e as moléculas adsorvidas não interagem entre si e a adsorção é feita em monocamada [151].

$$\ln(q_e) = \ln(KF) + n^{-1} \ln(C_e) \quad (7)$$

Nesta equação de Freundlich q_e é massa de corante na fase sólida, no equilíbrio (mg/g); C_e (mg/L) é a concentração de corante na solução em equilíbrio com q_e mg/L; K_f e n são constantes de ajuste algébrico.

K_f indica a capacidade de adsorção do adsorvente e n indica a intensidade da adsorção. Este modelo de Freundlich assume que o suporte sólido é heterogêneo com sítios de adsorção com energias diferentes de sítio para sítio. [151]

Na **Tabela 32** apresenta-se o ajuste de ambos os modelos para a alga e na **Tabela 33** os resultados do ajuste de ambos os modelos para o milho

Tabela 32: Ajuste do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich para a alga com o corante Astrazon® Blue BG

Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
Massa de adsorvente (g)	C_e (mg/L)	C_e/q_e	R^2	Massa de adsorvente (g)	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln q_e$ (mg/g)	R^2
0,25	25.613	1.050	0,9925	0,25	3.243	3.194	0,9374
0,50	12.181	0.644		0,50	2.500	2.940	
0,75	6.936	0.484		0,75	1.937	2.663	
1,00	3.701	0.320		1,00	1.309	2.449	

Tabela 33: Ajuste do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich para o milho com o corante Astrazon® Red GTLN.

Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
Concentração de corante (mg/L)	C_e (mg/L)	C_e/q_e	R^2	Concentração de corante (mg/L)	$\ln C_e$ (mg/L)	$\ln q_e$ (mg/g)	R^2
50	12.617	1.350	0,9925	50	2.535	2.235	0,00016
60	17.865	1.696		60	2.883	2.355	
75	31.270	2.860		75	3.443	2.392	
100	61.798	6.471		100	4.124	2.257	

Em todas as situações, o modelo de Langmuir ajusta melhor os dados experimentais que o modelo de Freundlich. Na **Tabela 34** estão calculados os parâmetros do modelo de Langmuir para a alga com o corante Astrazon® Blue BG e para o milho com o corante Astrazon® Red GTLN.

Tabela 34: Parâmetros do modelo de Langmuir do adsorvente alga e milho com os respectivos corantes

Parâmetros do modelo de Langmuir da alga + Astrazon® Blue BG		Parâmetros do modelo de Langmuir do milho + Astrazon® Red GTLN	
b	q_m (mg/g)	b	q_m (mg/g)
0,138	30,960	0,610	9,452

O modelo de Langmuir diz nos que para ambos os adsorventes em estudo, os locais onde ocorre ligações adsorvente-adsorbato são equivalentes, resultando assim na formação de uma monocamada de moléculas que foram adsorvidas. Através da **Tabela 34**, podemos verificar que a quantidade máxima de corante adsorvida na fase sólida é maior na alga (30,960 mg/g) do que no milho (9,452 mg/g). Este fenómeno pode ser explicado pela maior uniformização do tamanho das partículas da amostra da alga, pois existe mais pontos de adsorção neste adsorvente do que no milho. A constante b em ambos adsorventes é inferior a 1, indicando que a adsorção é provavelmente dependente da concentração do corante.

3.9 – Ensaio em coluna

Os ensaios em coluna foram baseados num estudo de adsorção de terras raras em solução aquosa por parte de zeólitos. Nele, também foi estudado a possibilidade de recuperação destes elementos numa tentativa de os reaproveitar e aplicando assim uma economia circular [152] O adsorvente utilizado foi a alga e o corante o Astrazon® Blue BG.

Foi preparada uma solução de 5 L de 50 mg/L de corante Astrazon® Blue BG e encheu-se uma coluna acrílica com 25 cm de altura e 5 cm de diâmetro com 10 g de alga no tamanho 1,4 – 2,0 mm. A solução de corante sai do balão de 5 L a um caudal de 9 mL/min e entra em contacto com o adsorvente atravessando a coluna e regressa novamente ao balão volumétrico, completando o ciclo. Foram feitos dois ensaios e em cada ensaio, foram efectuados 3 ciclos com duração de 48 h. A solução de corante é a mesma desde o início ao fim de cada ensaio, ou seja, no final de cada ciclo é reaproveitada a solução. Os estudos foram feitos à temperatura ambiente. Todas as amostras de solução foram retiradas diretamente do balão. Na **Figura 56** está apresentado o sistema e na **Figura 57** estão apresentados os resultados médios dos dois ensaios de adsorção em coluna.



Figura 56: Esquema do sistema em coluna.

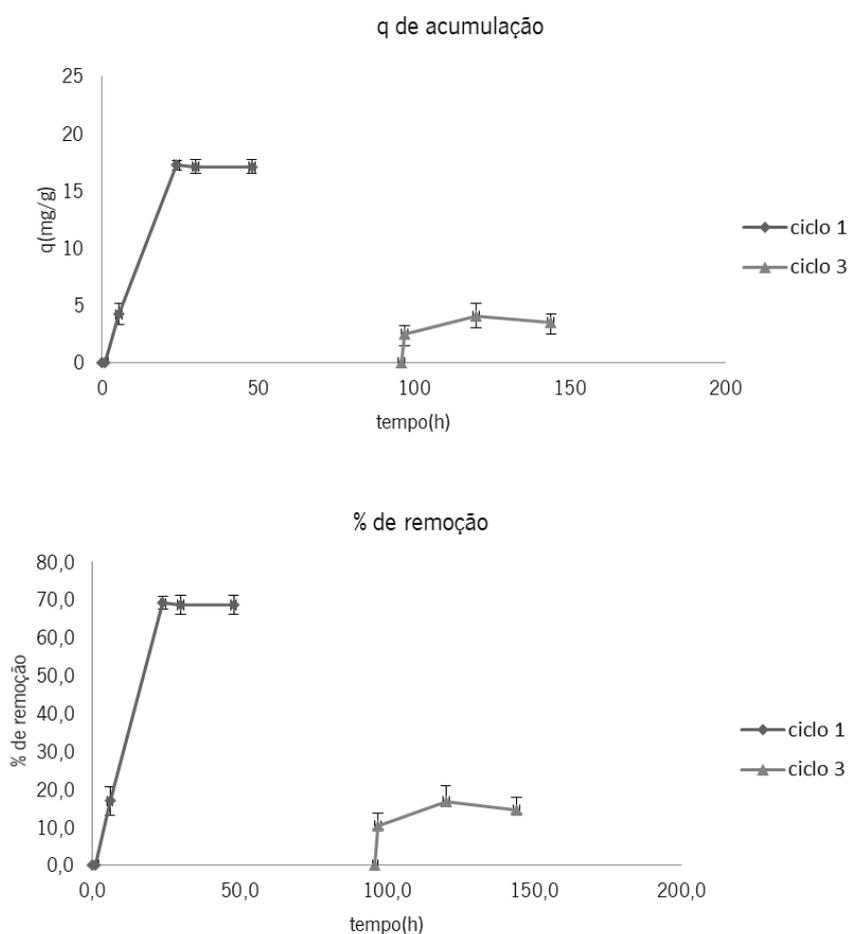


Figura 57: Acumulação e remoção (resultados médios) dos ensaios de adsorção em coluna para o corante Astrazon® Blue BG

De acordo com a **Figura 57**, no primeiro ciclo existe uma remoção considerável de corante da solução (cerca de 70%), restando 15 mg/L na mesma, após passagem na coluna. O sistema começa a entrar em equilíbrio dinâmico a partir das 20 h de ensaio. O q de acumulação obtido no final do primeiro ciclo foi, em média, de 17,080 mg/g. Para o segundo ciclo, provavelmente houve lixiviação. Os valores de concentração obtidos foram superiores ao valor no início do ensaio. No ciclo 3, volta novamente a existir uma remoção de corante, mas a um nível bastante inferior quando comparado com o ciclo 1. A percentagem de remoção no final das 144 h foi de 15%. Novamente, é visível que o sistema está a entrar em equilíbrio dinâmico a partir das 120 h, existindo mesmo uma ligeira dessorção até as 144 h. O q de acumulação no final do ensaio é, em média, de 2,125 mg/g. Com este resultado, observa-se que foi possível reutilizar a alga em ciclos de adsorção, processo esse que merecerá otimização em trabalho futuro.

Para a recuperação do corante, foram feitos testes com três ácidos concentrados: ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico. O objetivo destes ensaios é verificar qual dos ácidos é mais eficiente na remoção do corante do interior da alga pois, ao fazer isso, não só podemos concentrar o corante para futura recuperação, mas também reaproveitar a alga novamente para a remoção de poluentes. Foi colocado a agitar num balão de erlenmeyer, 0,40 g de alga com corante Astrazon® Blue BG acumulado, previamente seca, com 0,250 L de cada ácido concentrado, bem como foi realizado um ensaio de controlo com água, com amostragens às 0,5, 1, 3 e 6 h. No final de cada tempo, foi retirado cerca de 3 mL e foi medida a sua absorvância. Na **Figura 58** estão apresentados os resultados destes ensaios.

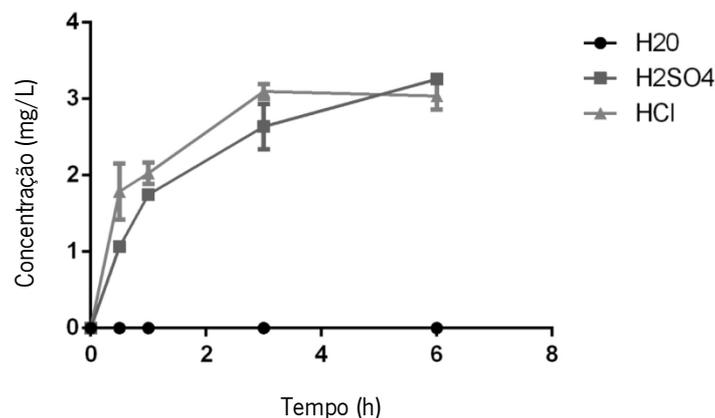


Figura 58. Resultados obtidos da concentração de corante recuperado para cada ácido.

Os ácidos que apresentam uma melhor recuperação foram o HCl e o H₂SO₄, e o ácido selecionado foi o HCl, pois apesar de ser o segundo melhor ácido nas 6 h, no período de 0 a 3 h é o melhor e, como ensaios futuros terão desejavelmente uma curta duração, foi o escolhido. O ácido nítrico

não está representado nesta figura pois este altera a cor do corante e consequentemente o seu $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção. Provavelmente tal relaciona-se com a reação do ácido com o corante, ocorrendo uma nitrificação favorecida com a adição do ácido nítrico [136].

No final de cada ciclo, a alga foi colocada em contacto com uma solução de HCl. Para o primeiro ciclo, fez-se uma solução de 1 L de 1 M de HCl e para os ciclos dois e três uma solução de 2 L de 2 M de HCl durante um período de 4 h. Foram feitas duas amostragens em cada ciclo: uma na primeira hora outra na quarta hora de contacto. Foi determinada a sua concentração em corante. Na **Figura 59** encontram-se os resultados.

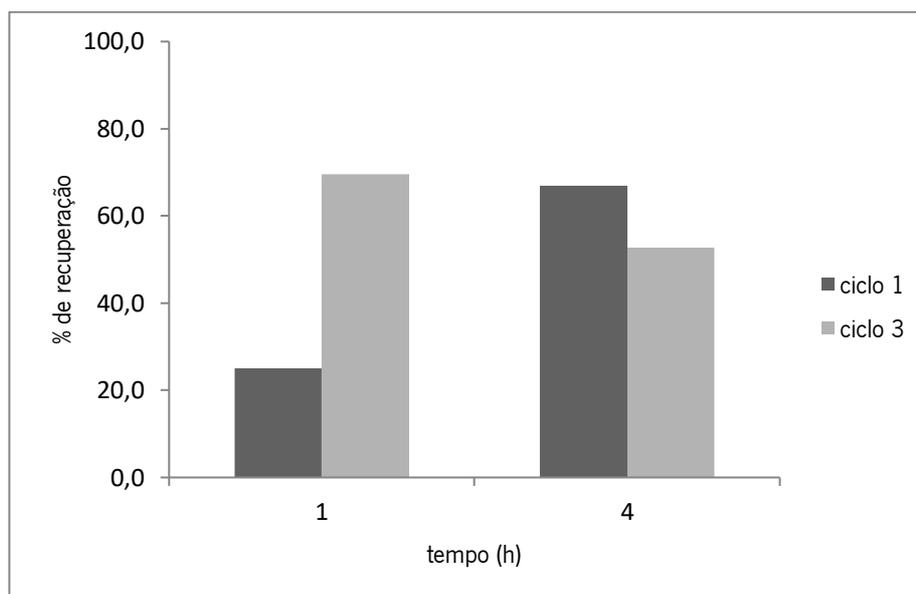


Figura 59: Resultados referentes aos ensaios de recuperação da alga com corante Astrazon® Blue BG.

Para a primeira hora, o ciclo 3 apresenta uma maior recuperação (67%) quando comparado com o ciclo 1 (25%). Isto pode dever-se ao facto de se ter usado uma solução de 2 M para o ciclo 3, e no ciclo 1 a concentração de ácido utilizada foi de 1 M. Na quarta hora, os resultados foram os inversos. O ciclo 1 apresentou uma remoção de cerca de 70% enquanto que a do ciclo 3 foi de 53%. Todavia, isto pode ser explicado pela quantidade de corante existente por massa de alga no ciclo 1, muito superior à massa de corante acumulada no 3º ciclo. No ciclo 2, como existiu uma possível lixiviação, não houve recuperação de corante.

3.10 – Comparação dos resultados obtidos com a literatura

Com o objetivo de validar os resultados obtidos neste trabalho com outros descritos na literatura, foi feita uma comparação tanto para os adsorventes estudados, as algas e o milho, apresentados nas Tabelas 35 e 36, respetivamente.

Tabela 35: Comparação dos resultados obtidos do q de remoção, modelo cinético e modelo isotérmico da alga com resultados obtidos em outros estudos, para a concentração de 50 mg/L

Adsorvente	Adsorbato	q de acumulação (mg/g)	Modelo cinético	Modelo isotérmico	Referência
<i>Saccorhiza polyschides</i>	Astrazon® Blue BG	11,575	PSO	Langmuir	Este estudo
<i>Saccorhiza polyschides</i>	Astrazon® Red GTLN	10,995	PSO	-	Este estudo
<i>Gracilaria edulis</i>	Violeta cristal	9,180	PPO	Langmuir	[68]
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	Violeta cristal	8,020	PPO	Langmuir	[68]
<i>Laurencia Papillosa</i>	Fast Orange 37	2,684	PSO	-	[153]
<i>Caulerpa lentillifera</i>	Astrazon® Blue FGGL	2,190*	PSO*	-	[65]
<i>Caulerpa racemosa var. cylindracea</i>	Azul de metileno	2,879	PSO	Langmuir	[67]

*resultado para 40 mg/L

Como se pode verificar através da Tabela 35 que compara diferentes estudos de adsorção com corantes, a espécie de alga *Saccorhiza polyschides* utilizada neste trabalho sem tratamento prévio, obteve melhores resultados do que as outras espécies de algas. É de salientar que os corantes estudados apresentam tamanhos moleculares diferentes, sendo que o azul de metileno é o mais linear. Além disso, as diferenças que se obteve nos q de acumulação pode dever-se ao facto de existir variações nas condições experimentais. Para todos os estudos efetuados, os resultados obtidos seguem um modelo de Langmuir, sendo assim similar ao que foi obtido neste trabalho.

Tabela 36: Comparação dos resultados obtidos do q de remoção, modelo cinético e modelo isotérmico do milho com resultados obtidos em outros estudos, para a concentração de 50 ppm.

Adsorvente	Adsorbato	q de acumulação (mg/g)	Modelo cinético	Modelo isotérmico	Referência
Milho	Astrazon® Blue BG	6,587	PPO	-	Este estudo
Milho	Astrazon® Red GTLN	9,346	PPO	Langmuir	Este estudo
Milho	Direct Red 23	10,504	PSO	Freundlich	[154]
Casca de limão doce	Azul de metileno	23,333	PSO	Langmuir	[155]
Resíduo de folhas de chá	Azul de metileno	24,760	PSO	Langmuir	[156]
Casca de arroz	Azul de metileno	11,297	PSO	Langmuir	[157]
Casca de ananás	Basic Blue 3	23,036	PSO	Freundlich	[150]
Casca de laranja	Azul de metileno	49,550	PSO	Langmuir	[158]

Os resultados obtidos do milho com os corantes em estudo obtiveram valores de acumulação mais baixo comparados com outros resíduos agroindustriais, como podemos verificar na **Tabela 36**. Provavelmente, os resultados obtidos devem-se ao facto de a área superficial do milho ser bastante reduzida do que as utilizadas nos outros estudos. Quando comparamos os resultados obtidos neste estudo com outro estudo usando o milho, verifica-se que os q de acumulação são bastante similares. Isto pode significar que, para os corantes têxteis específicos, o milho não é o melhor adsorvente para se utilizar.

CONCLUSÕES

Com a elaboração deste trabalho, concluiu-se que a alga e o milho testados possuem a capacidade de remover corantes catiónicos e nenhum dos adsorventes estudados remove os corantes aniônicos.

A alga demonstrou ser um bom adsorvente. Possui a particularidade de remover com bastante eficiência e rapidamente tanto o corante Astrazon® Blue BG como o Astrazon® Red GTLN, tendo um tempo de equilíbrio de 6 h. Foi usado este adsorvente com o poluente Astrazon® Blue BG para avaliação do efeito da concentração de sorbato e da massa do adsorvente nos ensaios cinéticos. No que diz respeito à concentração de sorbato, valores mais altos fizeram com que a percentagem de remoção diminuísse de 90 para 50%. Na concentração de 150 mg/L, a alga não satura, o que poderá indicar que a mesma pode ser usada com concentrações ainda mais elevadas. Para a concentração de 50 mg/L, a sorção segue um modelo PPO e para 100 e 150 mg/L segue um modelo de PSO. Já no estudo de variação da massa de sorvente, concluiu-se que, para a concentração de 50 mg/L de Astrazon® Blue BG, o uso de massas de alga superiores a 1 g não aumentam a percentagem de remoção. Para quantidades mais baixas de alga a remoção é menor, o que era espectável. Aqui, o modelo cinético varia consoante a massa, para as massas de 0,50 e 1,00 g a reação segue uma PPO e para 0,75; 1,50 e 2,00 g a reação segue o modelo de PSO. O equilíbrio termodinâmico foi avaliado com variação de massa de alga em 50 mg/L de Astrazon® Blue BG, e segue o modelo de Langmuir e possui um q_m de 30,690 mg/g. Nos ensaios em coluna, a alga atinge o equilíbrio nas primeiras 20 h de ensaio e a remoção atingida passa de 70 para 15%, após uma lixiviação intercalar.

O milho também demonstrou ser um bom adsorvente, mas apresentou um desempenho ligeiramente inferior ao das algas. Assim como as algas, também atinge um equilíbrio por volta das 6 h em sistema fechado, mas só começa a remover o soluto a partir das 2 h. Para este adsorvente, apenas foi estudado o efeito da concentração do poluente na cinética do processo. Concluiu-se que para o Astrazon® Red GTLN, o material atinge a saturação e para o Astrazon® Blue BG, esta saturação só é atingida a partir de 100 mg/L. A cinética de adsorção do Astrazon® Blue BG segue um modelo PPO e a adsorção do Astrazon® Red GTLN segue um modelo PPO ou um modelo PSO para 50 e 100 mg/L, respetivamente. O modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta às isotérmicas de equilíbrio e o seu q_m é 9,452 mg/g.

A pedra pomes foi o adsorvente com os piores resultados devido ao tamanho reduzido do poro e à sua química de superfície, tornando o processo de adsorção bastante lento. Apesar de no ensaio teste apresentar uma remoção do corante Astrazon® Red GTLN, nos ensaios do tamanho da partícula (1,4 – 2,0 mm e em pó) apresenta uma possível lixiviação do corante. Ensaio futuros poderão necessitar de um tratamento prévio do material com um ácido.

Para os ensaios de recuperação do corante, foi utilizado o ácido clorídrico concentrado que esteve em contacto com o adsorvente alga que tinha retido o corante Astrazon® Blue BG. Foram efetuados três ciclos de adsorção-dessorção. No final do ciclo 1, foi recuperado cerca de 70% de corante e no final do ciclo 3 foi recuperado 53%.

Numa perspetiva de trabalho futuro, sugere-se que se façam estudos com outras espécies de algas, visto que os resultados obtidos para o *Saccorhiza polyschides* foram bastante promissores. Também pode ser interessante o estudo deste adsorvente com outros tipos de efluentes como os da indústria farmacêutica, indústria metalúrgica (nomeadamente em efluentes de cromagem) e da indústria alimentar. Para a maçaroca de milho, uma moagem do adsorvente pode trazer melhores resultados nos ensaios de adsorção. Nos estudos com a pedra pomes, um tratamento prévio com recurso a um ácido, poderá melhorar a sua capacidade de adsorção.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chaplin, M. F. (2001), Water: its importance to life. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 29: 54–59.
- [2] Bykova, O., Chuine, I., & Morin, X. (2019). Highlighting the importance of water availability in reproductive processes to understand climate change impacts on plant biodiversity. *Perspectives In Plant Ecology, Evolution And Systematics*, 37, 20-25.
- [3] <https://www.africa.com/importance-water-waterislife/> consultado em fevereiro 2019
- [4] <http://www.mikeblaber.org/oldwine/chm1046/notes/AquaRxns/Solutes/solutes.htm> consultado em fevereiro 2019
- [5] Pang, Z. (2017). An isotopic geoinicator in the hydrological cycle. *Procedia Earth And Planetary Science*, 17, 534-537.
- [6] Pagano, Thomas & Sorooshian, Soroosh. (2002). Hydrologic cycle. *Encyclopedia of Global Environmental Change*. 1. 450–464.
- [7] https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/cd_2009_10/relatorios/R209.pdf consultado em fevereiro 2019
- [8] Rivera, A. (2008). Groundwater Sustainable Development in Canada — Emergin Issues. *Geoscience Canada*, 35(2).
- [9] <http://www.bbc.com/future/story/20170412-is-the-world-running-out-of-fresh-water>, consultado em fevereiro 2019
- [10] Richey, A., Thomas, B., Lo, M., Reager, J., Famiglietti, J., & Voss, K. et al. (2015). Quantifying renewable groundwater stress with GRACE. *Water Resources Research*, 51(7), 5217-5238.
- [11] http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/51/documentos/92/agua_terra_1.pdf consultado em fevereiro 2019
- [12] <https://www.wri.org/blog/2015/08/ranking-world-s-most-water-stressed-countries-2040>, consultado em fevereiro 2019
- [13] <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/polui%C3%A7%C3%A3o> consultado em fevereiro 2019
- [14] <https://dre.pt/web/guest/pesquisa/-/search/430457/details/maximized> consultado em fevereiro 2019
- [15] https://ofmpub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do;jsessionid=F5rHe5utHsTN8hT4cP1u9NWTYQSjp4JJ7ANjaWSyJIYpqhFoXCzW!147

3717248?details=&vocabName=Environmental%20Issues%20Glossary&filterTerm=pollution&checkedAcronym=false&checkedTerm=false&hasDefinitions=false&filterTerm=pollution&filterMatchCriteria=Contains consultado em fevereiro 2019

[16] Coker, A. Environmental pollution: types, causes, impacts and management for the health and socio-economic well-being of Nigeria.

[17] <https://www.theguardian.com/environment/2017/oct/19/global-pollution-kills-millions-threatens-survival-human-societies> consultado em fevereiro 2019

[18] Owa, F. (2013). Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. Mediterranean Journal Of Social Sciences.

[19] Gupta, Asha. (2016). Water pollution-sources, effects and control. Pointer Publishers Jaipur.

[20] <https://www.dn.pt/lusa/interior/empresa-municipal-denuncia-ato-criminoso-que-provocado-descarga-no-rio-este-em-braga-9755762.html> consultado em fevereiro 2019

[21] <http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf> consultado em fevereiro 2019

[22] Salgado, B., Nogueira, M., Rodrigues, K., Sampaio, G., Buarque, H., & Araújo, R. (2009). Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). Engenharia Sanitaria E Ambiental, 14(1), 1-8.

[23] <http://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2012/07/empresa-textil-de-joinville-e-multada-por-crime-ambiental-e-poluicao-de-rio.html> consultado em fevereiro 2019

[24] <https://www.theguardian.com/environment/2018/aug/31/eutrophication-algae-how-animal-waste-is-turning-chinas-lakes-green> consultado em fevereiro 2019

[25] Nelms, S., Galloway, T., Godley, B., Jarvis, D., & Lindeque, P. (2018). Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. Environmental Pollution, 238, 999-1007.

[26] Han, D., Currell, M., & Cao, G. (2016). Deep challenges for China's war on water pollution. Environmental Pollution, 218, 1222-1233.

[27] Miao, X., Tang, Y., Wong, C., & Zang, H. (2015). The latent causal chain of industrial water pollution in China. Environmental Pollution, 196, 473-477.

[28] Earnhart, D. (2013). Water Pollution from Industrial Sources. Encyclopedia Of Energy, Natural Resource, And Environmental Economics, 114-120. 7

[29] <https://www.eea.europa.eu/highlights/european-waters-getting-cleaner-but> consultado em fevereiro 2019

[30] <https://www.oecd.org/env/resources/49006778.pdf> consultado em fevereiro 2019

- [31] <https://www.dn.pt/portugal/interior/poluicao-dos-rios-diminuiu-mas-qualidade-da-agua-e-inferior-a-desejada-especialista-9195986.html> consultado em fevereiro 2019
- [32] <https://www.dn.pt/portugal/interior/movimento-pelo-tejo-denuncia-nova-mortandade-de-peixes-no-rio-exige-medidas-8890027.html> consultado em fevereiro 2019
- [33] <https://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=1&idItem=1.5&idSubtem=ANUARIO&bacCOD=&novoAno=2013> consultado em fevereiro 2019
- [34] <https://www.eea.europa.eu/themes/industry/industrial-pollution/industrial-pollution-country-profiles-2018> consultado em fevereiro 2019
- [35] Tufekci, Nese & Sivri, Nüket & Toroz, Ismail. (2007). Pollutants of textile industry wastewater and assessment of its discharge limits by water quality standards. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 7. 97-103.
- [36] Mondal, P. (2017). Study of environmental issues in textile industries and recent wastewater treatment technology. *World Scientific News*, 61(2), 98-109.
- [37] Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 04(01), 22-26.
- [38] https://web.fe.up.pt/~projfeup/cd_2010_11/files/AMB102_relatorio.pdf consultado em fevereiro 2019
- [39] Vajnhandl, S., & Valh, J. (2014). The status of water reuse in European textile sector. *Journal of Environmental Management*, 141, 29-35.
- [40] Paraschiv, D. et al (2015). The Textile Industry and Sustainable Development: A Holt–Winters Forecasting Investigation for the Eastern European Area. *Sustainability*, 7(2), 1280-1291.
- [41] Rao, S. (2018). *Interface Science and Technology* (21st ed., pp.251-331). Academic Press
- [42] Berk, Z. (2018). *Food Process Engineering and Technology* (3rd ed., pp. 311-327). Academic Press
- [43] Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids*. San Diego: Academic Press.
- [44] Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment*. De Gruyter.
- [45] Pal, P. (2015). *Groundwater Arsenic Remediation, Treatment Technology and Scale UP*, 1st Edition, (pp. 71-104). Elsevier Science, Butterworth-Heinemann.
- [46] <https://www.ebah.com.br/content/ABAAfkgzAF/catalise-heterogenea?part=3> consultado em dezembro 2018

[47] Vidal, Carla & Nascimento, Ronaldo & Raulino, Giselle & Clecius, Ari & Melo, Diego. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará

[48] Schneider, E. (2008). Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado (Mestre). Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

[49] Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Amrane, A., Rafatullah, M., Hawari, A., & Al-Ghouti, M. (2014). Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: Chemistry and adsorption mechanisms. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 20(5), 2939-2947.

[50] Srivastava, V., Mall, I., & Mishra, I. (2007). Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3), 267-278.

[51] Sharma, S. (2015). Green chemistry for dyes removal from wastewater. Scrivener Publishing.

[52] Rathoure, Dr Ashok. (2016). Toxicity and Waste Management Using Bioremediation. IGI Global USA.

[53] <https://www.sciencemag.org/news/2019/01/once-considered-outlandish-idea-plants-help-their-relatives-taking-root> consultado em janeiro 2019

[54] <https://www.adelaide.edu.au/news/news102122.html> consultado em janeiro 2019

[55] Nawar, S., & Doma, H. (1989). Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *Science Of The Total Environment*, 79(3), 271-279.

[56] Ali, I., Asim, M., & Khan, T. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal Of Environmental Management*, 113, 170-183. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028

[57] Gupta, V., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal Of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.

[58] Sanghi, R., & Bhattacharya, B. (2002). Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, 118(5), 256-269. doi: 10.1111/j.1478-4408.2002.tb00109.x

[59] Bharathi, K., & Ramesh, S. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3(4), 773-790. doi: 10.1007/s13201-013-0117-y

[60] https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=320464081&PUBLICACOESmodo=2, consultado em janeiro de 2019

- [61] Chia, S. (2018). Sustainable approaches for algae utilisation in bioenergy production. *Renewable Energy*, 129, 838-852.
- [62] <https://www.forbes.com/sites/jenniferhicks/2018/06/15/see-how-algae-could-change-our-world/#42d46e703e46>, consultado em Janeiro de 2019
- [63] Sharma, P., & Sharma, N. (2017). Industrial and Biotechnological Applications of Algae: A Review. *Journal Of Advances In Plant Biology*, 1(1), 1-25.
- [64] Zuber, M., Ali, M., & Zia, K. (2017). *Algae Based Polymers, Blends, and Composites* (pp. 687-691). San Diego: Elsevier Science & Technology Books.
- [65] Marungrueng, K., & Pavasant, P. (2006). Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management*, 78(3), 268-274.
- [66] Jayaraj, R., Mohan, M., Prasath, P., & Khan, T. (2011). Malachite Green Dye Removal Using the Seaweed *Enteromorpha*. *E-Journal Of Chemistry*, 8(2), 649-656.
- [67] Cengiz, S., & Cavas, L. (2008). Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99(7), 2357-2363.
- [68] Jegan, J., Vijayaraghavan, J., Bhagavathi Pushpa, T., & Sardhar Basha, S. (2016). Application of seaweeds for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Desalination And Water Treatment*, 57(53), 25812-25821.
- [69] Mokhtar, N., Aziz, E., Aris, A., Ishak, W., & Mohd Ali, N. (2017). Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema Spinosum*. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5721-5731.
- [70] Rajha Amarnath, D., & Padmesh, T. (2009). Biosorption Of Reactive Dye By *Gracilaria Verrucosa* A Marine Alga: Batch Studies. *International Journal on Applied Bio-Engineering*, 3(1), 56-60
- [71] Pereira, Leonel. (2018). *Algas Marinhas da Costa Portuguesa - Ecologia, Biodiversidade e Utilizações*.
- [72] http://macoi.ci.uc.pt/local_detail.php?loc_id=8&searchSite=Ap%25FAlia%252C%2BPortugal&fbclid=IwAR2rXZBs7FonqJybu9U49BeVz6ukLBwKDmbkyfgwCEvJrtfkYxHpdZdznY4 consultado em janeiro 2019
- [73] <https://www.lakeheadu.ca/sites/default/files/uploads/54/Geology%203015%20Lecture%20Notes%20Week%202b.pdf> consultado em janeiro 2019
- [74] http://www.seaweed.ie/descriptions/Saccorhiza_polyschides.php consultado em Julho 2019

- [75] V. Veliev, E & Öztürk, Tuğçe & Veli, S & Fatullayev, Afet. (2006). Application of Diffusion Model for Adsorption of Azo Reactive Dye on Pumice. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(2), 347-353.
- [76] Kitis, M., Kaplan, S., Karakaya, E., Yigit, N., & Civelekoglu, G. (2007). Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*, 66(1), 130-138.
- [77] Akbal, F. (2005). Sorption of phenol and 4-chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant. *Journal of Environmental Management*, 74(3), 239-244.
- [78] Kaplan Bekaroglu, S., Yigit, N., Karanfil, T., & Kitis, M. (2010). The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles. *Journal Of Hazardous Materials*, 183(1-3), 389-394.
- [79] Öztürk Akbal, F. (2000). FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice. *Talanta*, 53(1), 131-135.
- [80] Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Turan, N., Ozgonenel, O., Albadarin, A., & Asif, M. et al. (2015). Removal of noxious dye—Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 31, 124-131.
- [81] http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/dossiers/planeta_terra/vulcanismo consultado em fevereiro 2019
- [82] Vernon-Parry, K. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.
- [83] Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N., Scott, J., & Joy, D. (2018). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York, NY: Springer.
- [84] K.-H. Stadtländer, C & Méndez-Vilas, A & Díaz, J. (2007). *Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities*. Modern Research and Educational Topics in Microscopy.
- [85] Choudhary, O., & Ka, P. (2017). Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(5), 1877-1882.
- [86] Seyforth, J. (2015). *Scanning Electron Microscopy (SEM): An Introduction to the use of SEM for characterising the Surface Topology and Composition of Matter with Further Applications*. Experimental Techniques In Condensed Matter Physics.
- [87] Goodhew, P., Humphreys, F., & Beanland, R. (2000). *Electron microscopy and analysis* (3rd ed.). CRC Press.

- [88] Reimschuessel, A. (1972). Scanning electron microscopy - Part I. *Journal of Chemical Education*, 49(8), A413.
- [89] Rakovan, J. (2004). *Rocks and Minerals* (79th ed., pp. 194-195). Taylor & Francis.
- [90] Jenkins, R. (2000). *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 13269–13288). John Wiley & Sons Ltd.
- [91] John Wiley & Sons Ltd. (2015). *Energy Dispersive Spectroscopy* (2nd ed.).
- [92] Meyers, R. (2011). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester, West Sussex: Wiley.
- [93] <https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf> consultado em dezembro 2018.
- [94] Farrukh, M. (2012). *Advanced aspects of spectroscopy*. InTech.
- [95] Smith, B. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). CRC Press.
- [96] Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101(2-3), 157-170.
- [97] https://www.researchgate.net/figure/FTIR-frequency-range-and-functional-groups-present-in-the-sample-after-extraction-process_tbl3_255486350 consultado em dezembro 2018
- [98] Thermo Nicolet. (2001). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*.
- [99] Stuart, B. (2009). *Infrared spectroscopy*. Chichester (Royaume Uni): J. Wiley & Sons.
- [100] Griffiths, P., & De Haseth, J. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.
- [101] http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf consultado em dezembro 2018
- [102] Perkampus, H. (2012). *Uv-vis spectroscopy and its applications*. Springer-Verlag Berlin An.
- [103] A. de Caro, C. (2015). *UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*. Mettler-Toledo Publication.
- [104] https://www.labmanager.com/lab-product/2011/07/evolution-of-uv-vis-spectrophotometers#.W_fluOj7SUK consultado em dezembro 2018
- [105] Luke, E. *UV-VIS Spectrophotometry: A Brief Background to Spectrophotometry* (1st ed.).
- [106] Thermo Spetronic. *Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications* [Ebook].
- [107] Shukla, R. (2012). *Chromophore- An Utility in UV Spectrophotometer*. *Inventi Rapid: Pharm Ana & Qual Assur*, 3, 1-4.
- [108] Măntele, W., & Deniz, E. (2017). *Chromophore- An Utility in UV Spectrophotometer*. *Inventi Rapid: Pharm Ana & Qual Assur*, 173, 965-968.

- [109] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_of_UV-visible_spectrophotometer.png consultado em dezembro 2018
- [110] <https://sciencing.com/advantages-disadvantages-uvvis-spectrometer-6466475.html> consultado em dezembro 2018
- [111] Groenewoud, W. (2001). *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis* (pp. 61-76). Elsevier Science.
- [112] https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf consultado em Dezembro 2018
- [113] Ramalingam, M., & Ramakrishna, S. (2017). *Nanofiber composites for biomedical applications* (pp. 97-115). Woodhead Publishing.
- [114] Vilegave, Kailash & Vidyasagar, Gali & Chandankar, Pratibha. (2013). *Preformulation Studies of Pharmaceutical New Drug Molecule & Products: An Overview*. American Journal Of Pharmaceutical Research & Technology, 1(3).
- [115] Wagner, M. (2018). *Thermal analysis in practice* (pp. 162-186). Hanser.
- [116] Jayaweera, S., & Robensa, E. (2012). Some aspects on the history of thermal analysis. *Annales UMCS Chemia*, 67(1-2), 1-29.
- [117] Ionashiro, M. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial* (2nd ed.). Esper.
- [118] Kiefer, R. (1993). Kinetic parameters from thermogravimetric analysis.
- [119] Pyramides, G., Robinson, J., & William Zito, S. (1995). The combined use of DSC and TGA for the thermal analysis of atenolol tablets. *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, 13(2), 103-110.
- [120] Fernández-Berridi, M., González, N., Mugica, A., & Bernicot, C. (2006). Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta*, 444(1), 65-70.
- [121] http://www.extrel.com/Module/Catalog/CatalogDocFileFile/default/Gas_Analysis_Systems/MAX300-EGA_Evolved_Gas_Analyzer/Evolved_Gas_Analysis_Application_Note_LAE100C/EGA_App_Note_LAE100C.pdf?id=314 consultado em Dezembro 2018
- [122] Wilkie, C. (1999). TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation. *Polymer Degradation And Stability*, 66(3), 301-306.

[123] Giacomni, F., Menegazzo, M., Silva, M., Silva, A., & Barros, M. (2017). Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. *Matéria (Rio De Janeiro)*, 22(2).

[124] Menéndez, J., Illán-Gómez, M., y León, C., & Radovic, L. (1995). On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, 33(11), 1655-1657.

[125] Perez, D. (2017). *Manual de métodos de análise de solo* (3rd ed., pp. p. 249-254). Brasília: Embrapa.

[126] Deolin, M. Fagnani, F. Arroyo, P. Barros, M. al (2013). Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *Anais Eletrônico*.

[127] Pimentel, C., Andrade, A., & Dias Júnior, A. (2018). Produção de pasta celulósica e papel do pseudocaulo de bananeira (*musa sp*). *Energia na agricultura*, 33(1), 31.

[128] <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/56> consultado em maio 2019

[129] Teixeira, V., Coutinho, F., & Gomes, A. (2001). Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, 24(6).

[130] Křížová, Hana. (2013). Natural Dyes. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081012703000242>

[131] Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes*. WILEY-VCH. - <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.674.8611&rep=rep1&type=pdf>

[132] https://web.fe.up.pt/~projfeup/cd_2010_11/files/AMB102_relatorio.pdf consultado em maio 2019

[133] Rosa, J., Garcia, V., Boiani, N., Melo, C., Pereira, M., & Borrelly, S. (2019). Toxicity and environmental impacts approached in the dyeing of polyamide, polyester and cotton knits. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102973.

[134] Liang, J., Ning, X., Sun, J., Song, J., Lu, J., Cai, H., & Hong, Y. (2018). Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 166, 56-62.

[135] Rawat, D., Sharma, R., Karmakar, S., Arora, L., & Mishra, V. (2018). Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 148, 528-537.

[136] <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-blue-3.html> consultado em maio 2019

[137] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/118408#section=Hazards-Identification> consultado em maio 2019

[138] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/83008#section=GHS-Classification>
consultado em maio 2019

[139] <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-blue-41.html> consultado em 2019

[140] Pimol, P., Khanidtha, M., & Prasert, P. (2008). Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: dried Seagrass (*Caulerpa lentillifera*). *Journal Of Environmental Sciences*, 20(6), 760-768.

[141]

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/m9140?lang=pt®ion=PT&gclid=Cj0KCQjw2v7mBRC1ARIsAAiw349h06WF->

DL1mxbg1wLpd7bXYH9B4BrZEukDD5IK4mF6TssfEvuMSIEaAhGoEALw_wcB consultado em maio 2019

[142] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16211647#section=Structures>
consultado em maio 2019

[143] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16850#section=Safety-and-Hazards>
consultado em maio 2019

[144] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/46955?lang=pt®ion=PT>
consultado em maio 2019

[145] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11294#section=Safety-and-Hazards>
consultado em maio 2019

[146] <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-green-4.html> consultado em maio 2019

[147] K. Nazal, (2019). Marine algae bioadsorbents for adsorptive removal of heavy metals.

[148] Bhattacharyya, KG - Adsorption of a few heavy: advances in colloid and interface science (2008). 140 (2): 114–31

[149] Venezia, A., Floriano, M., Deganello, G., & Rossi, A. (1992). The structure of pumice: An XPS and ²⁷Al MAS NMR study. *Surface And Interface Analysis*, 18(7), 532-538.

[150] Chan, S., Tan, Y., Abdullah, A., & Ong, S. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, 61, 306-315.

[151] Ronaldo Nascimento et al - Adsorção: aspetos teóricos e aplicações ambientais (2014) - Universidade Federal do Ceará

- [152] Barros, Ó., Costa, L., Costa, F., Lago, A., Rocha, V., Vipotnik, Z., Silva, B. Tavares, T. (2019). Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater Towards a Circular Economy. *Molecules*, 24(6), 1005
- [153] Cengiz, S. (2008). Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99(7), 2357-2363.
- [154] Fathi, M., Asfaram, A., & Farhangi, A. (2015). Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 135, 364-372.
- [155] Shakoor, S. (2016). 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, 154-163.
- [156] Uddin, M., Islam, M., Mahmud, S., & Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal Of Hazardous Materials*, 164(1), 53-60.
- [157] Vadivelan, V., & Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 286(1), 90-100.
- [158] Boumediene, M., Benaïssa, H., George, B., Molina, S., & Merlin, A. (2015). Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Maderas. Ciencia Y Tecnología*.