



Delfina Maria Barbosa Godinho

Licenciada em Engenharia do Ambiente

**Estudo de carbonizados resultantes da
gasificação e co-pirólise de resíduos da
produção e processamento de arroz**

Remoção de Cr³⁺ presente em meio líquido

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa,
Professor Auxiliar da FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes

Arguente: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo

Vogal: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2015

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

**Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de
resíduos da produção e processamento de arroz**

Remoção de Cr³⁺ presente em meio líquido

© Delfina Maria Barbosa Godinho

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

Para os meus pais e os meus avós, por tudo.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não tinha sido possível sem a colaboração de várias pessoas às quais agradeço.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, pela orientação da presente dissertação, por ter acreditado em mim e nas minhas capacidades, pelo incentivo, pelas sugestões que contribuíram para a qualidade deste trabalho, mas acima tudo pela amizade, pela boa disposição e pelo profissionalismo demonstrados ao longo do mestrado.

À Professora Doutora Isabel Fonseca, Professora Associada da FCT-UNL, e à Doutora Maria Bernardo pela caracterização textural dos carbonizados.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da FCT-UNL e Presidente do DCTB da FCT-UNL, por me ter possibilitado realizar esta dissertação no DCTB, pela oportunidade de ter frequentado o mestrado e pelo apoio e disponibilidade manifestados ao longo destes dois anos.

Ao Mestre Diogo Dias, aluno de Doutoramento da UNL/FCT e Bolseiro da FC&T/MEC, por toda a ajuda prestada no trabalho, nomeadamente nos trabalhos laboratoriais e também pela amizade e sua boa disposição contagiante.

À Doutora Filomena Pinto, Investigadora Principal da Unidade de Bioenergia do LNEG, pela disponibilização dos carbonizados.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do DCTB/FCT/UNL, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do DCTB/FCT-UNL, pelo apoio que deram na realização das análises laboratoriais.

A todos os docentes que lecionaram o mestrado.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade e pelo companheirismo demonstrados ao longo de todo o mestrado.

Aos meus pais e aos meus avós por todo o apoio e por todo o carinho demonstrados ao longo deste percurso e por terem sido os meus guias.

Este trabalho de investigação foi financiado pelo FEDER, através do Programa Operacional Fatores de Competitividade COMPETE, e por Fundos Nacionais, através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, que apoiaram o projeto PTDC/AAG - REC/3477/2012 - RICEVALOR – “Energetic valorisation of wastes obtained during rice production in Portugal” (FCOMP-01-0124-FEDER-027827), um projeto apoiado por FCT/MTCES, QREN, COMPETE e FEDER.



(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

RESUMO

A presente dissertação apresenta o estudo de dois carbonizados, provenientes da gasificação (CG) e co-pirólise (CP) de resíduos da cultura e processamento de arroz, no processo de remoção de Cr^{3+} presente em meio líquido.

Os materiais de partida – casca de arroz (CA) e polietileno (PE) – utilizados nos ensaios de gasificação e co-pirólise, e os carbonizados resultantes destes processos térmicos, foram caracterizados através de ensaios físicos, químicos e ecotoxicológicos.

O elemento químico com maior concentração, em todos os materiais, foi o Si. Nenhum dos eluatos revelou ecotoxicidade.

No estudo de remoção de Cr^{3+} com os dois carbonizados avaliaram-se os efeitos dos seguintes parâmetros: pH inicial da solução, massa de adsorvente, tempo de contacto e concentração inicial de Cr^{3+} .

O carbonizado que teve o melhor desempenho na remoção de Cr^{3+} foi o CG, com remoções de cerca de 100%, devido ao aumento de pH, que provocou a precipitação do Cr. A capacidade de adsorção deste carbonizado variou entre 12 e 26 $\text{mg Cr}^{3+}.\text{mg}^{-1}$ CG, para uma concentração inicial aproximada de Cr^{3+} de 50 mg.L^{-1} , pH inicial de 5, tempo de contacto de 24 horas e razões L/S entre 800 e 1000 mL.g^{-1} .

Foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e as isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Sips. Observou-se um melhor ajustamento da cinética de pseudo-segunda ordem para CG. No CP verificou-se que ambos os modelos cinéticos se ajustavam aos dados experimentais. No CG observou-se que as isotérmicas de Freundlich e Sips apresentaram os melhores ajustamentos.

Foi realizado um estudo dos mecanismos de adsorção para o CG e verificou-se que a troca iónica foi o fenómeno predominante. A avaliação ecotoxicológica das soluções contendo Cr, antes e após o ensaio de adsorção, indicou que o CG promoveu uma redução acentuada da ecotoxicidade das soluções até um nível não detetável.

Palavras-chave: adsorção; carbonizados; casca de arroz; co-pirólise; Cr^{3+} ; gasificação; polietileno.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

ABSTRACT

This MSc dissertation presents the study of two chars, produced in the gasification (CG) and co-pyrolysis (CP) of rice wastes, in the removal of Cr^{3+} present in liquid medium.

The raw materials (rice husk and polyethylene) used in the gasification and co-pyrolysis assays, and the chars obtained had been characterised by physical, chemical and ecotoxicological assays.

The chemical element with the higher concentrations in all material was Si. None of the eluates of the materials revealed ecotoxicity.

The effects of the following parameters were evaluated in the removal assays of Cr^{3+} : initial pH of the solution, adsorbent mass, contact time and initial concentration of Cr^{3+} .

CG char showed a better performance in the removal of Cr^{3+} with removal percentages of around 100% due to the increase of pH, which caused Cr precipitation. This char presented an uptake capacity between 12 and 26 $\text{mg Cr}^{3+}.\text{mg}^{-1}$ CG with an initial concentration of 50 mg.L^{-1} , initial pH of 5, contact time of 24 hours and L/S ratios between 800 and 1000 mL.g^{-1} .

The pseudo-first order and pseudo-second order models were used and the isotherms of Langmuir, Freundlich and Sips were applied. The pseudo-second order kinetic showed the best adjustment to the experimental data for CG. The CP showed that both kinetic models are well fitted to the experimental data. For CG, Freundlich and Sips models adjusted better than the other.

A study was carried out the sorption mechanisms for GC and it was found that the ion exchange was the dominant phenomenon. The ecotoxicological assessment of the solutions containing Cr, before and after the adsorption assay, indicated that CG highly reduced the ecotoxic level of the solutions up to an undetectable level.

Keywords: adsorption; chars; co-pyrolysis; Cr^{3+} ; gasification, polyethylene, rice husk

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Metais pesados nos meios hídricos.....	3
1.2.1. Crómio (Cr).....	3
1.2.2. Métodos convencionais para a remoção de Cr ³⁺ em meio líquido	5
1.3. Adsorção.....	6
1.3.1. Processo de adsorção	6
1.3.2. Materiais adsorventes utilizados na remoção de crómio	7
1.3.2.1. Inovação da presente dissertação.....	7
1.4. Propriedades e valorização de resíduos da produção e processamento de arroz	7
1.4.1. Valorização termoquímica de resíduos.....	8
1.4.1.1. Gasificação	8
1.4.1.2. Pirólise	8
1.4.1.3. Material carbonizado	9
1.5. Objetivos da presente dissertação	9
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
2.1. Caracterização dos materiais de partida	11
2.1.1. Análise próxima.....	11
2.1.2. Caracterização mineral	13
2.1.3. Ensaio de lixiviação dos materiais de partida	14
2.1.3.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos.....	15
2.1.3.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos	17
2.1.3.3. Classificação ecotoxicológica	17
2.2. Proveniência dos carbonizados de gasificação e co-pirólise	19
2.3. Caracterização dos carbonizados	20
2.3.1. Análise próxima.....	21
2.3.2. Caracterização mineral	21
2.3.3. Análise elementar	22
2.3.4. Ensaios de lixiviação	22
2.3.4.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos.....	22

2.3.4.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos	22
2.3.4.3. Classificação ecotoxicológica dos eluatos	22
2.3.5. Caracterização textural	22
2.3.6. Determinação do pH_{pzc}	22
2.4. Ensaio de remoção de crómio (Cr^{3+})	23
2.4.1. Procedimentos gerais	23
2.4.2. Estudo dos efeitos do pH inicial e da massa de carbonizado na adsorção de Cr^{3+}	24
2.4.3. Estudo do efeito do tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorbato – estudo cinético	25
2.4.3.1. Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem	25
2.4.3.2. Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem	26
2.4.4. Estudo do efeito da concentração inicial de Cr^{3+} – isotérmicas de adsorção.....	27
2.4.4.1. Isotérmica de Langmuir	27
2.4.4.2. Isotérmica de Freundlich	27
2.4.4.3. Isotérmica de Sips	28
2.4.5. Modelação matemática	28
2.4.6. Estudo dos mecanismos de adsorção	30
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1. Caracterização dos materiais de partida	31
3.1.1. Análise próxima.....	31
3.1.2. Caracterização mineral	33
3.1.3. Ensaio de lixiviação	34
3.1.3.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos.....	34
3.1.3.2. Caracterização e classificação ecotoxicológica	36
3.2. Caracterização dos carbonizados	38
3.2.1. Análise próxima.....	38
3.2.3. Caracterização mineral	38
3.2.4. Análise Elementar	39
3.2.5. Ensaio de Lixiviação.....	41
3.2.5.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos.....	41
3.2.5.2. Caracterização e classificação ecotoxicológica	43
3.2.6. Caracterização textural	44

3.2.7. Determinação do pH_{pzc}	46
3.3. Ensaio de remoção de Cr^{3+}	47
3.3.1. Estudo dos efeitos do pH inicial e da massa de carbonizado na adsorção de Cr^{3+}	47
3.3.2. Estudo do efeito do tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorbato – estudo cinético	51
3.3.3. Estudo do efeito da concentração inicial de Cr^{3+} – isotérmicas de adsorção.....	54
3.3.4. Mecanismos de adsorção	56
4. CONCLUSÕES	60
5. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

(Esta página foi deixado propositadamente em branco)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Produção mundial de crómio, em 2010	4
Figura 1.2. Importação de crómio pela UE	5
Figura 2.1. Materiais de partida utilizados nos ensaios de gasificação e co-pirólise: CA (a) e PE (b).....	11
Figura 2.2. Critério aplicado para avaliar a ecotoxicidade dos materiais de partida.....	19
Figura 2.3. Carbonizado de gasificação de CA.....	20
Figura 2.4. Carbonizado de co-pirólise de CA e PE.....	20
Figura 3.1. Análise próxima dos materiais de partida.....	31
Figura 3.2. Análise próxima dos carbonizados	38
Figura 3.3. Isotérmicas de adsorção – dessorção de N ₂ dos carbonizados CP e CG	45
Figura 3.4. Curva do ΔpH vs pH inicial do CG	46
Figura 3.5. Curva do ΔpH vs pH inicial do CP.....	46
Figura 3.6. Evolução do pH final com a razão L/S do carbonizado CG, para os valores de pH inicial de 3, 4 e 5.....	47
Figura 3.7. Evolução do pH final com a razão L/S do carbonizado CP, para os valores de pH inicial de 3, 4 e 5.....	48
Figura 3.8. Diagrama da especiação do Cr em função do pH	48
Figura 3.9. Percentagem de remoção (a) e capacidade de adsorção (b) de Cr ³⁺ pelo CG para diferentes valores de pH iniciais e razões L/S	49
Figura 3.10. Percentagem de remoção (a) e capacidade de adsorção (b) de Cr ³⁺ pelo CP para diferentes valores de pH iniciais e razões L/S	50
Figura 3.11. Estudo cinético de remoção do Cr ³⁺ pelo carbonizado CG	51
Figura 3.12. Estudo cinético de remoção do Cr ³⁺ pelo carbonizado CP.....	51
Figura 3.13. Evolução do pH final dos ensaios de adsorção com o aumento da concentração inicial de Cr ³⁺	54
Figura 3.14. Isotérmicas de adsorção para o CG.	55
Figura 3.15. Dessorção de metais do CG durante o ensaio de adsorção de Cr ³⁺	57

(Esta página foi deixado propositadamente em branco)

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Valor limite de emissão (VLE) do crómio total em águas residuais, conforme o Decreto-Lei nº 236/98.....	3
Tabela 1.2. Valores do poder calorífico inferior dos diferentes resíduos gerados durante a produção e processamento de arroz.....	8
Tabela 2.1. Normas e metodologias utilizadas na análise próxima dos materiais de partida....	12
Tabela 2.2. Metais e metaloides quantificados nos digeridos ácidos e descrição dos princípios dos métodos analíticos.....	14
Tabela 2.3. Identificação dos parâmetros e descrição das metodologias utilizadas na caracterização físico-química dos eluatos dos materiais de partida.....	16
Tabela 2.4. Normas e metodologias utilizadas na análise próxima dos carbonizados.....	21
Tabela 2.5. Variáveis de cada modelo matemático que foram otimizados no SOLVER.....	29
Tabela 3.1. Comparação dos resultados da análise próxima dos materiais de partida com resultados de materiais semelhantes publicados na bibliografia.....	32
Tabela 3.2. Caracterização mineral dos materiais de partida.....	33
Tabela 3.3. Caracterização físico-química dos eluatos dos materiais de partida.....	35
Tabela 3.4. Caracterização mineral dos eluatos dos materiais de partida.....	36
Tabela 3.5. Ecotoxicidade dos eluatos dos materiais de partida para a bactéria <i>V. fischeri</i>	37
Tabela 3.6. Classificação ecotoxicológica dos eluatos dos materiais de partida de acordo com o critério SCT.....	37
Tabela 3.7. Comparação dos valores-limite estipulados pelo critério CEMWE com as concentrações obtidas nos eluatos dos materiais de partida.....	37
Tabela 3.8. Caracterização mineral dos carbonizados.....	39
Tabela 3.9. Composição elementar dos carbonizados de gasificação e co-pirólise.....	40
Tabela 3.10. Comparação dos valores da análise elementar dos carbonizados do presente estudo com a literatura.....	40
Tabela 3.11. Caracterização físico-química dos eluatos dos carbonizados.....	41
Tabela 3.12. Caracterização mineral do eluato do carbonizado CG.....	42
Tabela 3.13. Ecotoxicidade dos eluatos dos carbonizados para a bactéria <i>V. fischeri</i> , para o tempo de exposição de 30 min.....	43
Tabela 3.14. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos dos carbonizados de acordo com o critério SCT.....	43
Tabela 3.15. Comparação dos resultados da caracterização físico-química do eluato do CG com os valores-limite do critério CEMWE.....	44
Tabela 3.16. Caracterização textural dos carbonizados.....	44
Tabela 3.17. Comparação das áreas superficiais dos carbonizados estudados no presente trabalho com valores referidos na literatura.....	45
Tabela 3.18. Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos pela modelação das cinéticas de adsorção de Cr ³⁺	52

Tabela 3.19. Comparação dos resultados experimentais obtidos no estudo da cinética de remoção de Cr ³⁺ com dados publicados na literatura.....	53
Tabela 3.20. Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Sips de adsorção de Cr ³⁺ pelo carbonizado CG.....	56
Tabela 3.21. Caracterização ecotoxicológica antes e após o ensaio de adsorção para a bactéria <i>V. fischeri</i> , sem correção de pH.....	57
Tabela 3.22. Classificação ecotoxicológica de acordo com o critério SCT, antes e após os ensaios de adsorção.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

AUSTRA – Associação de Utilizadores dos Sistema de Tratamento de Águas de Alcanena

b – constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)

BET – Brunauer – Emmett – Teller

b_hc – base húmida isenta de cinzas

BJH – Barrett, Joyner e Halenda

b_s – base seca

C – Teor de cinzas (% m/m)

C₀ – Concentração inicial de Cr^{3+} $mg \cdot L^{-1}$

CA – Casca de arroz

C_e – concentração do soluto no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$)

CE₅₀ – concentração efetiva que provoca inibição de 50% da bioluminescência da *Vibrio fischeri*

CEMWE – *Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity*

CF – Teor de carbono fixo (% m/m)

C_f – Concentração final de Cr^{3+} ($mg \cdot L^{-1}$)

CG – Carbonizado de gasificação

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CP - Carbonizado de co-pirólise

daf – *dry ash free*

EAA – Espetrometria de Absorção Atômica

EUROSTAT – *European Statistics*

H – Teor de humidade (% m/m)

IBI – *International Bio-char Initiative*

ICP-MS – Espetrometria de Emissão de Plasma com Espetrometria de Massa Acoplado

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K_F – Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_f – Constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1})

K_S – Constante de Sips ($(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^n$)

K_s – Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

LDL – Lipoproteínas de baixa densidade

LNEG-UB – Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional para Energia e Geologia

L/S – razão Líquido/Sólido ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)

m – massa de carbonizado utilizada nos ensaios de adsorção

m_{C1} - massa do cadinho sem tampa (tara a 550 ou a 750°C) (g)

m_{C2} - massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 550 ou a 750 °C (g)

m_{C3} - massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 550 ou a 750 °C (g)

m_{H1} - massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g)

m_{H2} - massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g)

m_{H3} - massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g)

m_{MV1} - massa do cadinho com tampa (tara a 900 °C ou a 950 °C) (g)

m_{MV2} - massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 900 ou a 950 °C (g)

m_{MV3} - massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 900 ou a 950 °C (g)

MV – Teor de matéria volátil (% m/m)

n – expoente de Freundlich (adimensional)

n_S – expoente de heterogeneidade (adimensional)

PA – Palha de arroz

PE – Polietileno

pH_{pzc} – pH com ponto de carga nula

Q₀ – capacidade de adsorção na monocamada (mg.g⁻¹)

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g⁻¹)

q_{exp} – capacidade de adsorção (mg.g⁻¹)

Q_m – capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹)

q_t – quantidade de soluto adsorvido no tempo t (mg.g⁻¹)

R² – Coeficiente de correlação

S_{BET} – Área específica aparente (m².g⁻¹)

SCT – Sistema de Classificação de Toxicidade

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SMQ – Soma dos Mínimos Quadrados

UE – União Europeia

UT – Unidades de Toxicidade

V – volume de solução de Cr³⁺ utilizado durante os ensaios de adsorção (L)

VLE – Valor Limite de Emissão

V_{meso} – Volume de mesoporos (cm³.g⁻¹)

V_{micro} – Volume de microporos (cm³.g⁻¹)

V_{Total} – Volume total de poros (cm³.g⁻¹)

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A presente dissertação insere-se no projeto “RICEVALOR” – Aproveitamento energético de resíduos obtidos durante a produção de arroz em Portugal, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia do Ministério da Educação e Ciência. Este projeto foi desenvolvido por um consórcio formado pela Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), pelo Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa, e pela empresa de produção e processamento de arroz Orivárzea. Esta dissertação insere-se no trabalho de Doutoramento do aluno de Doutoramento Diogo Dias, em que os materiais de partida utilizados foram os mesmos, mas todas as demais condições (condições dos ensaios de gasificação e co-pirólise; carbonizados; estado de oxidação do metal utilizado nos ensaios de remoção) foram diferentes dos trabalhos daquele aluno.

Os objetivos principais do projeto RICEVALOR são os seguintes: (i) a valorização energética, por pirólise e gasificação, dos resíduos gerados na produção e processamento de arroz e (ii) a caracterização e valorização dos subprodutos sólidos, designados por carbonizados (*chars* na terminologia inglesa), resultantes dos processos de co-pirólise e co-gasificação dos resíduos da produção e processamento do arroz. Os resíduos de arroz selecionados neste projeto foram a palha de arroz (PA), casca de arroz (CA) e polietileno (PE). A PA é produzida na fase da colheita do arroz nos arrozais; a CA é produzida na fase de processamento do arroz nas unidades industriais agroalimentares; o PE é proveniente dos recipientes (*big-bags*) de fatores de produção do arroz, nomeadamente sementes e adubos, não causando contaminação do plástico com qualquer tipo de substância fitofarmacêutica.

No projeto RICEVALOR pretende-se estudar o potencial energético destes resíduos, quando submetidos a misturas, e a qualidade dos produtos obtidos: bio-óleos e gases, no caso da co-pirólise, e gás de síntese (*syngas*), no caso da co-gasificação. Em ambos os processos térmicos (co-gasificação e co-pirólise) existe a formação de material carbonizado (fração sólida), a qual pode ser valorizada através da sua utilização como adsorvente de contaminantes em meio aquoso, como por exemplo de um elevado interesse, dado que o custo de produção do carbonizado é inferior ao custo de produção de carvões ativados, materiais habitualmente utilizados na remoção de poluentes presentes em águas residuais.

Com o rápido desenvolvimento de indústrias como a de exploração mineira, fertilizantes, curtumes, pilhas e baterias, papel, pesticidas, refinarias de petróleo, pigmentos, tintas e vernizes, entre outras, ocorreu um aumento significativo da produção de águas residuais contendo metais e metaloides, em particular nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis, alguns podem causar bioacumulação, podem estar sujeitos a processos de bioamplificação e muitos são tóxicos para a biota e para o Homem. Alguns dos metais cuja presença em efluentes líquidos tem merecido mais atenção, devido à sua frequência e toxicidade,

Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz

são os seguintes: zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e crómio (Wan Nghah & Hanafiah, 2008; Fu & Wang, 2011).

Atualmente existem vários processos de tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados, sendo um deles a adsorção em carvão ativado. Desde a década de 90 do séc. XX, que bioadsorventes provenientes de resíduos e/ou subprodutos têm sido utilizados e estudados para adsorção de metais pesados (Sud *et al.*, 2008).

O metal escolhido para a realização da presente dissertação foi o crómio trivalente (Cr^{3+}), pois além de estar associado a problemas ambientais é também uma matéria-prima muito importante na indústria de curtumes, nomeadamente para a fase de curtimenta das peles, gerando assim efluentes ricos em Cr^{3+} (Taheer & Nassim, 2007; Calheiros *et al.*, 2014). Em Portugal existem 60 empresas ativas na área dos curtumes, nas quais se inserem pequenas e médias empresas (Calheiros *et al.*, 2014), pelo que a remoção do Cr^{3+} dos efluentes industriais produzidos nestas indústrias utilizando-se materiais alternativos de baixo custo é um tema atual. Para a realização dos ensaios de adsorção de Cr^{3+} em meio líquido, na presente dissertação, foram utilizados materiais carbonizados resultantes da co-pirólise de CA e PE, e da gasificação da CA.

O presente trabalho já foi objeto de apresentação em diversas conferências:

Delfina Godinho, Cassandra Carvalho, Diogo Dias, Maria Bernardo, Nuno Lapa, Filomena Pinto (2015) Energetic valorisation of wastes obtained during rice production in Portugal. *Sustainable Development Workshops*, 30-31 January 2015, Sherborne, Reino Unido, (comunicação oral);

D. Dias, N. Lapa, M. Bernardo, D. Godinho, I. Fonseca, H. Lopes, M. Miranda, F. Pinto and F. Lemos (2015) Bed chars from the co-gasification of rice wastes: chemical and ecotoxic properties. *The Energy and Materials Research Conference - EMR 2015*, 25-27 February 2015, 5 pp. (*in press*) (comunicação oral):

Delfina Godinho, Diogo Dias, Maria Bernardo, Nuno Lapa, Isabel Fonseca, Filomena Pinto (2015) Removal of chromium (III) from aqueous solutions using chars produced in the gasification and co-pyrolysis of rice wastes. *Conferência Bioenergia Portugal 2015*, 28-29 de maio de 2015, Portalegre, Portugal (apresentação em forma de poster);

D. Godinho, D. Dias, M. Bernardo, N. Lapa, I. Fonseca, F. Pinto (2015) Chromium (III) removal by chars produced in the gasification and co-pyrolysis of rice wastes. *Book of Proceedings of 3rd International Conference WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities 2015*, 14-16 September 2015, Viana do Castelo, Portugal, 3 pp. (comunicação oral);

Delfina Godinho, Maria Bernardo, Nuno Lapa, Isabel Fonseca, Filomena Pinto (2015) Valorization of chars produced from rice wastes in the removal of Cr (III) from liquid medium. *Seminário de Pós-Graduação 2015 – SPG INOVAMUNDI 2015*, Universidade FEEVALE, Brasil, 6-9 de outubro de 2015 (aceite para comunicação oral).

1.2. Metais pesados nos meios hídricos

A presença de metais pesados no ambiente, em especial nos meios hídricos, é uma preocupação global devido aos efeitos negativos na saúde humana, bem como na fauna e na flora aquática (Nazeer *et al.*, 2014; Islam *et al.*, 2015). Muitos metais são bioacumuláveis e alguns destes são bioamplificáveis, o que pode causar sérios problemas ecológicos e de saúde pública. A presença de metais pesados na água contribui para a perda da sua qualidade, podendo torná-la imprópria para consumo, irrigação, aquacultura e atividades recreativas (Mohan & Pittman, 2006).

Para a realização da presente dissertação selecionou-se o crómio (Cr) como o agente tóxico a ser removido do meio líquido. Seguidamente apresenta-se justificação para a seleção deste metal.

1.2.1. Crómio (Cr)

O Cr existe na natureza maioritariamente nos estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{6+} , sendo caracterizados por diferentes mobilidades e biodisponibilidades (Dubey & Gopal, 2007). O Cr^{6+} está mais disponível nos sistemas biológicos pois passa facilmente através das membranas celulares, sendo por isso, mais tóxico do que o Cr^{3+} (Chattopadhyay *et al.*, 2010). No caso do Cr^{3+} , este é essencial no metabolismo dos mamíferos; juntamente com a insulina, é responsável pela redução dos níveis de glucose no sangue e é utilizado para controlar a diabetes; reduz os níveis de colesterol, lipoproteínas de baixa densidade (LDL) no sangue e auxilia ao desenvolvimento muscular (Mohan & Pittman, 2006).

O Cr encontra-se em águas residuais industriais, nomeadamente, na indústria de curtimenta de peles, indústrias de preservação de madeira, galvanização, têxteis e de acabamentos metálicos, pelo que se encontra presente em efluentes industriais produzidos em países desenvolvidos e em vias de desenvolvimento (Aoyama *et al.*, 2000).

O Anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98 visa estabelecer limites de emissão de poluentes para meios recetores naturais através de águas residuais. Entre esses poluentes encontram-se os metais pesados.

Na Tabela 1.1. apresenta-se os limites de emissão de crómio total, tal como se encontram definidos no Decreto-Lei nº 236/98, anexo XVIII.

Tabela 1.1. Valor limite de emissão (VLE) do crómio total em águas residuais, conforme o Decreto-Lei nº 236/98

Parâmetro	Expressão do VLE	VLE
Crómio total	mg Cr.L ⁻¹	2,0

Por outro lado, a Comissão Europeia elaborou, em 2013, um relatório referindo as 54 matérias-primas prioritárias para a União Europeia (UE) (DG *Enterprise and Industry*, 2014a). Neste relatório estão incluídas matérias-primas que não são produzidas no espaço da UE, são utilizadas em quantidades significativas na indústria europeia e apresentam riscos de fornecimento devido aos preços elevados e aos constrangimentos políticos, económicos, sociais e religiosos nos países fornecedores.

Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz

No conjunto destas 54 matérias-primas foram identificadas as 20 com o risco mais elevado de fornecimento. Neste conjunto das 20 substâncias críticas encontra-se o Cr, tal com se indica seguidamente:

- Amónio;
- Berílio;
- Boratos;
- Crómio;
- Cobalto;
- Carvão metalúrgico;
- Fluorite;
- Gálio;
- Germânio;
- Índio;
- Magnesite;
- Magnésio;
- Grafite Natural;
- Nióbio;
- MGP (Metais do grupo da platina: ruténio; ródio; paládio; platina; irídio; ósmio);
- Pedra de fosfato;
- Terras raras (leves e pesadas) (Lantanídeos, escândio e ítrio);
- Silício;
- Tungsténio.

O maior produtor mundial de Cr é a África do Sul, com cerca de 43% da produção mundial (4,8 milhões de toneladas) (Figura 1.1). O Cazaquistão, a Índia e a Turquia têm também produções significativas que representam 20% (2,2 milhões de toneladas), 13% (1,4 milhões de toneladas) e 7% (0,8 milhões de toneladas) do total mundial, respetivamente.

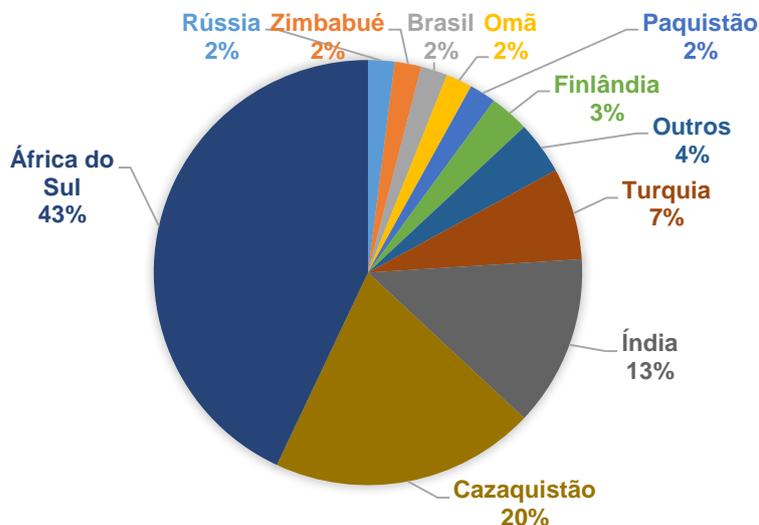


Figura 1.1. Produção mundial de crómio, em 2010 (DG Enterprise and Industry, 2014b)

Os principais fornecedores de crómio à UE são a África do Sul e a Turquia, representando 80% (262 361 toneladas) e 16% (52 472 toneladas) do total de fornecimentos, respetivamente (Figura 1.2).

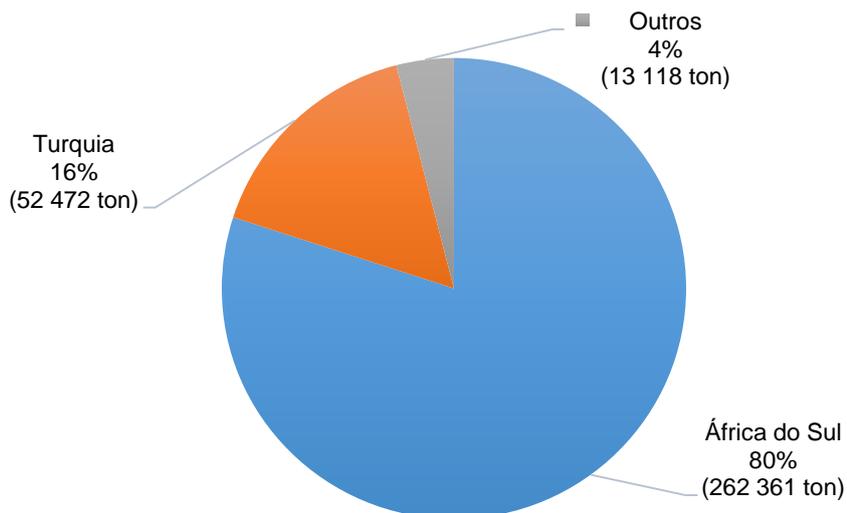


Figura 1.2. Importação de crómio pela UE (DG *Enterprise and Industry*, 2014b)

A UE importa uma grande quantidade deste metal, 327 951 toneladas, sendo assim importante a sua recuperação a partir de resíduos sólidos e de efluentes líquidos, para ser reintroduzido nos processos industriais e reduzir-se os custos associados à sua importação.

1.2.2. Métodos convencionais para a remoção de Cr^{3+} em meio líquido

Existem vários métodos convencionais para remover o Cr presente em meio líquido: (i) através da adição de soluções alcalinas e posterior precipitação dos sais de Cr formados; (ii) redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} e posterior precipitação; (iii) adsorção em adsorventes naturais ou sintéticos; (iv) quelatação; (v) troca iónica; (vi) extração com solventes; (vii) separação por membrana; (viii) evaporação; (ix) eletrólise (Jung *et al.*, 2013).

Em Portugal, a Associação de Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena (AUSTRA) é a entidade gestora de um dos principais sistemas de recuperação de Cr de efluentes de curtumes, devido à importante dimensão da indústria de curtumes no município de Alcanena e ao custo elevado de aquisição de Cr puro. A tecnologia de recuperação de Cr utilizada pela AUSTRA consiste nos seguintes passos: (i) sedimentação, crivagem e tamisagem para remoção de sólidos; (ii) remoção do Cr^{3+} do meio líquido por precipitação sob a forma de hidróxido de crómio; (iii) prensagem do sedimento rico em Cr; (iv) ressolubilização do Cr com ácido sulfúrico; (v) remoção de contaminantes com areia de diatomáceas; (vi) comercialização do Cr^{3+} na forma de sulfato básico de crómio aquoso (comunicação pessoal e brochura de informação da AUSTRA).

Esta tecnologia de precipitação química é relativamente fiável, mas requer uma grande área e um grande volume para os tanques de precipitação e subsequente tratamento das lamas, para além dos custos elevados com a aquisição dos reagentes (Mohan & Pittman, 2006; Malaviya & Singh, 2011).

Um dos métodos bastante utilizado na remoção do Cr (para concentrações inferiores), a partir de meio líquido é a adsorção em carvão ativado, uma vez que não requer a adição de reagentes químicos e oferece a possibilidade dos adsorventes serem regenerados. Contudo, requer a utilização de carvão ativado, cuja produção tem um custo associado relativamente elevado. Tem-se procurado ultrapassar este problema com a utilização de materiais não convencionais, disponíveis em bastante quantidade e de baixo custo, como por exemplo carbonizados de diferentes biomassas (Kim *et al.*, 2013; Bernardo *et al.*, 2013; Agrafioti *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2015).

Dada a importância que o método de adsorção tem adquirido na investigação recente e por ter sido o método selecionado para a realização da presente dissertação, ele será explicado seguidamente de modo mais detalhado.

1.3. Adsorção

1.3.1. Processo de adsorção

O processo de adsorção envolve um substrato sólido que pode ser utilizado para remover substâncias presentes em meio gasoso ou em meio líquido. Este processo dá-se através da afinidade dos solutos (adsorbato) presentes nos fluidos que se pretendem remover com o substrato sólido (adsorvente) (Ruthven, 1984).

Sendo a adsorção um fenómeno de superfície, a capacidade de adsorção está diretamente relacionada com a área total do adsorvente: quanto maior for a sua área superficial, maior será a eficiência de adsorção (Rouquerol *et al.*, 1999; Mendes, 2013). Esta é a razão fundamental para o facto dos adsorventes terem de ser sólidos porosos. A sua capacidade de adsorção irá depender do tamanho e da distribuição do poros e também da natureza da superfície do adsorvente

A adsorção ocorre através das interações entre as moléculas presentes no fluido e o adsorvente. Estas interações podem ser químicas ou físicas (Rouquerol *et al.*, 1999). Na adsorção física estão envolvidas as forças intramoleculares de Van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente, podendo haver a formação de uma mono-camada ou de multicamadas (moléculas sobrepostas). A força de adsorção vai diminuindo com o aumento da formação de camadas sobrepostas (Sing *et al.*, 1985). A adsorção dá-se através da polaridade à superfície do adsorvente e também através de poros que estejam presentes na sua estrutura. Em função do seu diâmetro, os poros podem ser classificados em micro, meso e macroporos (Ruthven, 1984; Rouquerol *et al.*, 1999, Bernardo *et al.*, 2013). Com base na classificação da IUPAC, os poros podem ser classificados do seguinte modo (Sing *et al.*, 1985):

- Macroporos – diâmetro >50 nm;
- Mesoporos – diâmetro entre 2 nm e 50 nm;
- Microporos – diâmetro <2 nm.

Na adsorção química ocorrem ligações químicas em locais reativos do adsorvente com o adsorbato (Rouquerol *et al.*, 1999). Este tipo de adsorção pode ser estabelecida a partir de grupos funcionais ou espécies químicas inorgânicas presentes na superfície do adsorvente (catiões, óxidos, entre outros minerais). Estes grupos funcionais e/ou *clusters* inorgânicos dão origem a locais ativos que podem

interagir com espécies químicas polares e com carga elétrica como é o caso dos metais pesados (Bernardo *et al.*, 2013).

A adsorção, em meio líquido, é influenciada por diferentes fatores físico-químicos, sendo estes, a temperatura, o pH do meio, a natureza do adsorbato, o tamanho dos poros do adsorvente, a área superficial do adsorvente e o tempo de contacto entre adsorvente e adsorbato (Chen *et al.*, 2011; Pellerá *et al.*, 2012; Bernardo *et al.*, 2013).

1.3.2. Materiais adsorventes utilizados na remoção de crómio

Atualmente existem vários materiais adsorventes, como por exemplo resinas e carvão ativado, sendo este último o mais utilizado na remoção de metais pesados de águas residuais (Malaviya & Singh, 2011; Agrafioti *et al.*, 2014).

A utilização do carvão ativado é dispendioso devido aos seus custos de produção e também da sua reativação (Mohan & Pittman, 2006). Assim, ao longo dos anos têm decorrido vários estudos com o objetivo de substituir o carvão ativado por materiais adsorventes mais baratos. Em alguns dos estudos realizados foram utilizados como materiais adsorventes, para a remoção de Cr^{3+} , resíduos agrícolas e florestais, como por exemplo cascas e palhas de diferentes espécies vegetais (arroz, pinheiro, amêndoa, entre outras espécies) (Mohan & Pittman, 2006; Sud *et al.*, 2008), carvão ativado produzido a partir de fibras da casca de coco (Mohan *et al.*, 2006) e carolo de milho (Fonseca-Correa *et al.*, 2013), argilas (Tahir & Naseem, 2007), carbonizados de lamas de estações de tratamento de águas residuais municipais (Tan *et al.*, 2015), carbonizados provenientes de folhas de *Firmiana simplex* (árvore ornamental chinesa) (Li *et al.*, 2010), entre muitos outros materiais.

1.3.2.1. Inovação da presente dissertação

Relativamente à utilização de carbonizados de resíduos de produção e processamento de arroz para a remoção de Cr^{3+} não existem publicações significativas, e as já existentes utilizaram, essencialmente, carbonizados de palha de arroz (Pan *et al.*, 2013), sendo esta uma das razões da escolha do tipo de carbonizado e pelo metal a serem estudados.

1.4. Propriedades e valorização de resíduos da produção e processamento de arroz

Sendo Portugal o quarto produtor de arroz na UE (EUROSTAT) existe no país uma produção significativa de resíduos sólidos durante a produção e o processamento deste cereal. Em Portugal são gerados cerca de 1,21 t. ha⁻¹.ano⁻¹ de PA, 1,64 t.ha⁻¹. ano⁻¹ de CA e 8,88 g.ha⁻¹.ano⁻¹ de PE (Carvalho, 2014; Carvalho *et al.*, 2015, Godinho *et al.* 2015a). Atualmente, a PA é maioritariamente queimada nos arrozais, a CA é utilizada nas camas de aves em aviários e na produção de rações para animais e o PE é submetido a reciclagem mecânica e exportado para países que fazem a sua reciclagem (Carvalho, 2014; Carvalho *et al.*, 2015).

Estes resíduos apresentam potenciais energéticos consideravelmente elevados (Tabela 1.2), podendo assim ser valorizados energeticamente.

Tabela 1.2. Valores do poder calorífico inferior dos diferentes resíduos gerados durante a produção e processamento de arroz

Resíduo	Poder calorífico inferior (MJ.kg ⁻¹)	Referência bibliográfica
PA	≈ 14	(Gadde <i>et al.</i> , 2009)
CA	13,2 – 16,2	(Shen <i>et al.</i> , 2012)
PE	46,3	(Costa, 2006)

Estes resíduos podem assim ser submetidos a processos termoquímicos para a produção de energia, tais como, gasificação e pirólise (Costa *et al.*, 2014; André *et al.*, 2014).

Os processos de gasificação e pirólise serão definidos seguidamente apenas de forma breve, dado que não constituem o foco da presente dissertação.

1.4.1. Valorização termoquímica de resíduos

1.4.1.1. Gasificação

A nível mundial, a gasificação tem atraído muita atenção devido à sua elevada potencialidade na valorização de resíduos orgânicos agrícolas e industriais, que provocam vários problemas ambientais, de forma sustentável. A produção de energia através da gasificação tem sido utilizada em várias partes do mundo com o objetivo de fornecer eletricidade a áreas rurais (Pereira *et al.*, 2012).

Este processo converte a biomassa em gás de síntese, na presença de oxigénio em quantidade subestequiométrica. O gás de síntese corresponde a uma mistura de gases constituída por monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H₂), hidrocarbonetos de baixo peso molecular, dióxido de carbono (CO₂) e azoto (N₂). Esta mistura de gases pode ser utilizada diretamente em sistemas de turbinas a gás, em ciclo combinado, com uma elevada eficiência de conversão elétrica (Calvo *et al.*, 2012; André *et al.*, 2014).

1.4.1.2. Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que ocorre na ausência de oxigénio e que permite decompor as moléculas orgânicas de cadeias longas da biomassa e de polímeros. Os produtos obtidos podem ser divididos em três frações (Hamidi *et al.*, 2013; Costa *et al.*, 2014; Obeid *et al.*, 2014):

- Óleos – constituídos essencialmente por hidrocarbonetos alifáticos, ácidos, ésteres, álcoois e outros produtos orgânicos, parcialmente oxidados;
- Gases – constituídos essencialmente por H₂, CH₄, CO e CO₂;
- Sólidos carbonizados – constituídos por uma fração orgânica carbonizada e pela fração mineral dos resíduos originais.

A pirólise é um processo bastante atrativo para a valorização de biomassa lenhocelulósica e que já atingiu um desenvolvimento tecnológico à escala industrial para a produção de óleos. Estes óleos podem ser utilizados como combustíveis através da mistura com gasóleo, no fabrico de produtos de

elevado valor acrescentado na indústria química, como matéria-prima para a reforma catalítica de hidrocarbonetos e hidrogénio. (Alvarez *et al.*, 2014a).

A pirólise também pode ser utilizada como um método de reciclagem, porque permite a conversão de resíduos de plástico em produtos químicos de valor acrescentado, combustíveis de transporte e óleos lubrificantes (Hamidi *et al.*, 2013).

1.4.1.3. Material carbonizado

O material carbonizado resulta de processos de combustão incompleta de biomassa ou material rico em carbono, em condições de fornecimento limitado de oxigénio (Sun *et al.*, 2014).

Este material é muito importante num contexto global. Segundo a *International Biochar Initiative* (IBI) estima-se que, no ano 2050, cerca de 80% dos resíduos agrícolas e florestais serão convertidos em energia e material carbonizado (IBI, 2015; Kolodyńska *et al.*, 2012).

O carbonizado é um material carbonoso rico em matéria mineral inicialmente contida na matéria-prima (Bernardo *et al.*, 2013). Pode apresentar uma matriz de compostos aromáticos com uma estrutura porosa. Pode apresentar também grupos funcionais ou formas inorgânicas na superfície. Desta forma, estes materiais podem apresentar características interessantes para processos de adsorção (Chen *et al.*, 2011; Bernardo *et al.*, 2013).

Devido a estas características, têm sido realizados estudos de aplicação de materiais carbonizados em solos para o seu melhoramento (fornecimento de carbono e de minerais importantes na nutrição vegetal) e para imobilização de contaminantes presentes no solo, nomeadamente metais pesados (Jiang *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2012). Tem também sido estudada a sua aplicação em águas residuais para remoção de metais pesados (Pellera *et al.*, 2012; Deveci & Kar, 2013; Park *et al.*, 2015).

1.5. Objetivos da presente dissertação

O objetivo geral desta dissertação foi o de se avaliar o uso de dois materiais carbonizados, proveniente da gasificação de CA e da co-pirólise de CA + PE, no processo de adsorção de Cr³⁺ presente em meio líquido.

Para se alcançar este objetivo geral, o trabalho decorreu nas seguintes fases:

- Caracterização físico-química dos dois materiais de partida (CA e PE) e dos dois materiais carbonizados proveniente da gasificação e da co-pirólise;
- Caracterização química dos eluatos dos materiais de partida;
- Caracterização ecotoxicológica dos eluatos dos materiais de partida e dos materiais carbonizados;
- Avaliação dos efeitos (i) do pH, (ii) da massa de adsorvente, (iii) do tempo de contacto e (iv) da concentração inicial de adsorbato na remoção do Cr³⁺;
- Estudo das isotérmicas de adsorção e das cinéticas de remoção do Cr³⁺.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo decorreu em três fases distintas, nomeadamente:

1. Caracterização dos materiais de partida;
2. Caracterização dos carbonizados;
3. Ensaios de adsorção de Cr^{3+} .

Nas duas primeiras fases foram realizadas caracterizações físico-químicas da CA e PE (materiais de partida), e de dois carbonizados (um de gasificação e um de co-pirólise). Seguidamente foram realizados ensaios de lixiviação com o material de partida e com o material carbonizado, de forma a serem determinadas as características físico-químicas dos eluatos.

Na última fase do trabalho foram realizados ensaios de adsorção de Cr^{3+} , tendo-se utilizado os dois carbonizados como adsorventes, de modo a avaliar-se a capacidade destes materiais em removerem aquele metal a partir de um meio líquido sintético.

2.1. Caracterização dos materiais de partida

De forma a determinar-se as características físico-químicas dos dois materiais de partida CA (Figura 2.1a) e PE (Figura 2.1b), utilizados como combustíveis nos testes de gasificação e de co-pirólise (que serão descritos mais adiante), foi realizada a análise próxima, a caracterização mineral e foram realizados ensaios de lixiviação destes materiais, com posterior caracterização dos eluatos.

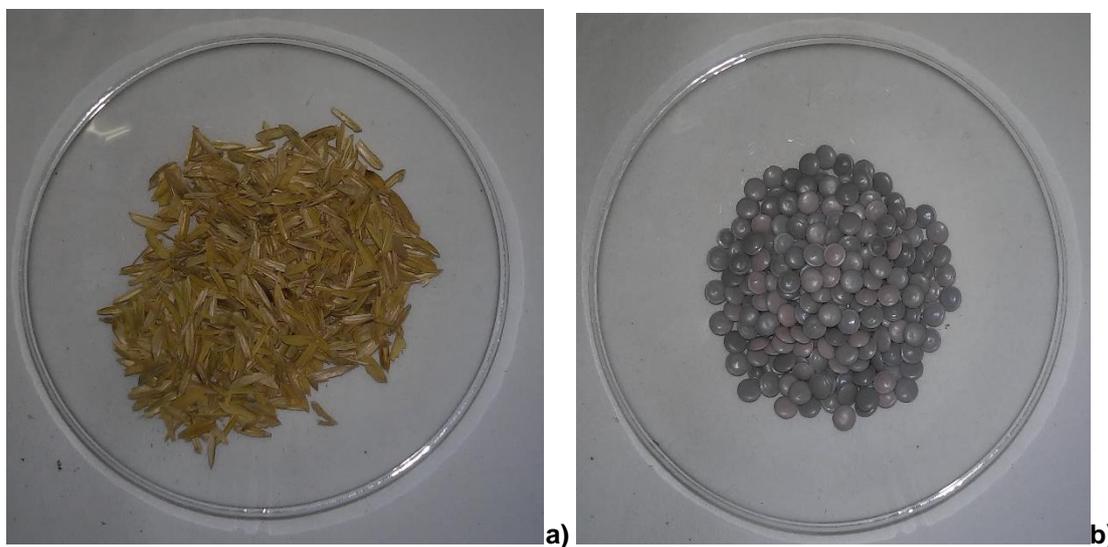


Figura 2.1. Materiais de partida utilizados nos ensaios de gasificação e co-pirólise: CA (a) e PE (b)

2.1.1. Análise próxima

Na análise próxima foram determinados os teores de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo (Tabela 2.1). Em todos os parâmetros, a massa de amostra utilizada foi de $1 \pm 0,1$ g. Foram usados cadinhos de fibra de vidro com uma área de $0,1 \text{ cm}^2$. Estes ensaios foram realizados numa mufla micro-ondas (marca CEM, modelo MAS 7000). A pesagem dos cadinhos foi feita numa balança analítica, da marca *Denver Instruments Company*, modelo TR-204 (precisão de $\pm 0,1$ mg).

Tabela 2.1. Normas e metodologias utilizadas na análise próxima dos materiais de partida

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípio do método analítico	Fórmula de cálculo
Teor de humidade	EN 14774-3	Gravimetria	Cadinho sem tampa; T = 105 ± 2 °C durante 2 horas	$H (\%) = \frac{(m_{H2} - m_{H3})}{(m_{H2} - m_{H1})} * 100 \text{ (Eq. 2.1)}$
Teor de matéria volátil	EN 15148		Cadinho com tampa; T = 900 ± 10 °C durante 7 minutos	$MV (\%) = \left[\frac{(m_{MV2} - m_{MV3}) \cdot 100}{m_{MV2} - m_{MV1}} - H \right] * \left(\frac{100}{100 - H} \right) \text{ (Eq. 2.2.)}$
Teor de cinzas	EN 14775		Cadinho sem tampa; T = 550 ± 10 °C durante 60 minutos	$C (\%) = \left[\frac{(m_{C2} - m_{C3}) \cdot 100}{m_{C2} - m_{C1}} * 100 \right] * \left(\frac{100}{100 - H} \right) \text{ (Eq. 2.3.)}$
Teor de carbono fixo	EN 14774-1		Recorreu-se à equação 2.4	$CF(\%) = 100 - H - MV - C \text{ (Eq. 2.4)}$

As variáveis apresentadas nas equações 2.1 a 2.4 têm os seguintes significados:

H – Teor de humidade (% m/m);

MV – Teor de matéria volátil (% m/m);

C – Teor de cinzas (% m/m);

CF – Teor de carbono fixo (% m/m);

m_{H1} – massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g);

m_{H2} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g);

m_{H3} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g);

m_{MV1} – massa do cadinho com tampa tara a 900 °C (g);

m_{MV2} – massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 900 °C (g);

m_{MV3} – massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 900 °C (g);

m_{C1} – massa do cadinho sem tampa, tara a 550°C (g);

m_{C2} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 550°C (g);

m_{C3} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 550°C (g).

2.1.2. Caracterização mineral

A caracterização mineral das amostras compreendeu uma digestão ácida e a posterior quantificação dos metais e metaloides presentes nos digeridos ácidos.

A digestão ácida foi realizada segundo a norma europeia EN 15290, utilizando-se 3 mL H₂O₂ (30% m/m), 8 mL HNO₃ (65% m/m) e 1 mL HF (40% m/m) para 1 ± 0,1 mg de amostra, previamente homogeneizada (trituras com o auxílio de um moinho, da marca *Fagor*). A digestão ácida realizou-se em vasos fechados e por ação de micro-ondas (digestor micro-ondas da marca *Milestone*, modelo *Ethos 1600*). Esta digestão ácida decorreu em duas etapas: i) utilizou-se uma potência de 500 W, durante 15 minutos, para atingir a temperatura de 190 °C; ii) redução da potência para 400 W, de forma a manter a temperatura de 190 °C durante 20 minutos.

Posteriormente foram adicionados 10 mL de H₃BO₃ (4% m/m), de forma a neutralizar o HF. A neutralização também foi realizada por ação micro-ondas. A neutralização ocorreu por duas etapas: i) utilizou-se uma potência de 900 W, de forma a atingir rapidamente uma temperatura de 150 °C; ii) redução da potência para 400 W, de forma a manter a temperatura de 150 °C durante 15 minutos.

Finalmente os digeridos foram filtrados, utilizando filtro de fibra de vidro com uma porosidade <2 µm (*Schleicher & Schuell*, modelo GF/C), para balões de 100 mL, perfazendo-se o volume com água ultrapura. Estes digeridos foram conservados em frascos de PE.

Nos digeridos ácidos foram quantificados os metais e metaloides apresentados na Tabela 2.2, através da técnica de espectrometria de absorção atômica (EAA) (equipamento EAA da marca *Thermo Elemental Solaar*, série M, equipado com câmara de hidretos da marca *Unicam*, modelo VP 90).

Tabela 2.2. Metais e metaloides quantificados nos digeridos ácidos e descrição dos princípios dos métodos analíticos

Metais / Metaloides	Metodologia	Princípios do método analítico
As, Se, Sb	Formação de hidretos e quantificação por EAA	O metal é convertido nos seus hidretos, pelo boro hidreto de sódio, os quais são posteriormente aspirados para o atomizador do equipamento de EAA, sendo a sua quantificação com uma chama alimentada pela mistura de ar e de acetileno
Hg	Formação de hidretos e quantificação por EAA sem chama, pela técnica do vapor frio	O mercúrio é convertido nos seus hidretos, pelo borohidreto de sódio. Os hidretos são purgados por uma corrente de azoto, à temperatura ambiente, sendo a sua quantificação efetuada por EAA sem chama.
Al, Ba, Ca, Cr, Mo	EAA com chama	Injeção direta da solução num espectrómetro de absorção atómica, utilizando uma chama alimentada pela mistura de ar e de acetileno.
Cd, Cu, Fe, Pb, Mg, Ni, K, Na, Zn, Ti, Si	EAA com chama	Injeção direta da solução num espectrómetro de absorção atómica, utilizando uma chama alimentada pela mistura de protóxido de azoto e de acetileno.

2.1.3. Ensaio de lixiviação dos materiais de partida

As amostras foram submetidas a um ensaio de lixiviação, com base numa versão modificada do ensaio descrito na norma europeia EN 12457 – 2. As amostras foram saturadas com água desionizada. Posteriormente, adicionou-se um volume adicional de água desionizada até se atingir uma razão líquido/sólido (L/S) de 10 L.kg⁻¹. O motivo de se saturar previamente as amostras com água foi devido a estas terem um teor de humidade muito reduzido, pelo que iriam absorver uma quantidade significativa de água que não estaria disponível para as caracterizações posteriores.

O ensaio decorreu em frascos de vidro, da marca *Schott*, durante 24 horas, com uma agitação constante de 10 rpm, num agitador vertical, de tambor rotativo do tipo topo-base, da marca *Heidolph*, modelo *Reax 20*. Após o período de lixiviação, as amostras foram filtradas sob vácuo, utilizando-se uma membrana filtrante de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,45 µm, da marca *GVS Filter Technology*.

Finalmente, as amostras foram divididas em dois volumes: num dos volumes, destinado à caracterização mineral, adicionou-se 4% de HNO₃ (65% v/v, da marca *Panreac*) para se obter um valor de pH <2, em frascos de PE; o outro volume, destinado a caracterizações química e ecotoxicológica, foi conservado a uma temperatura inferior a 4 °C, em frascos de vidro.

Todos os eluatos foram produzidos em duplicado.

2.1.3.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos

Os eluatos dos materiais de partida, resultantes dos ensaios de lixiviação, foram submetidos a caracterização química e mineral.

Na caracterização físico-química foram determinados os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, teor de cloretos (Cl⁻), teor de sulfatos (SO₄²⁻), teor de fluoretos (F⁻), carbono orgânico dissolvido (COD) e sólidos dissolvidos totais (SDT) (Tabela 2.3.)

Tabela 2.3. Identificação dos parâmetros e descrição das metodologias utilizadas na caracterização físico-química dos eluatos dos materiais de partida.

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípio do método analítico	Equipamento
pH	ISO 10523	Potenciometria	Medição através de um eletrodo de pH de vidro, com um eletrodo de referência incorporado e um eletrodo de temperatura acoplado para a realização da compensação automática do pH, a uma temperatura de 25°C	- Medidor de pH, da marca <i>Thermo Scientific</i> , modelo <i>Orion Star A215</i>
Condutividade elétrica	-	Eletrometria	Medição através de um eletrodo de condutividade, sem compensação de temperatura, a uma temperatura de 25°C	- Medidor de condutividade elétrica, da marca <i>Thermo Scientific</i> , modelo <i>Orion Star A215</i> , com intervalo entre 1413 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 12,9 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
Cl ⁻	(APHA <i>et al.</i> 2005)	Volumetria por complexação com nitrato de prata	Os íons cloreto são precipitados pela adição de íons de prata. A adição de um pequeno excesso de íons de prata dá origem à formação de cromato de prata, pela reação com o indicador cromato de potássio. O cromato de prata apresenta uma coloração vermelho acastanhado, que indica o final da titulação.	- Titulação com bureta de vidro ($\pm 0,1$) sob agitação constante
SO ₄ ²⁻	(APHA <i>et al.</i> 2005)	Turbidimetria	Os sais de bário reagem com os sulfatos para formar sulfato de bário insolúvel. O sulfato é observado como turvação na amostra. Essa turvação é quantificada num fotômetro a 520 nm.	- Fotômetro, da marca <i>Palintest</i> , modelo <i>Photometer 7000</i> .
F ⁻	(APHA <i>et al.</i> 2005)	Colorimetria por recurso ao reagente SPADNS	A quantificação do teor de fluoretos é realizada pela sua reação com um complexo de zircônio com o reagente corado SPADNS. Esta reação gera um complexo aniônico incolor de zircônio com flúor. O aumento da concentração de fluoretos promove uma redução da cor do complexo corado zircônio-SPADNS. A quantificação do teor de fluoretos é realizada em função da intensidade da cor, medida a 570 nm, obtida pela reação do complexo corado com a amostra, quando comparada com uma curva de calibração.	- Fotômetro, da marca <i>Palintest</i> , modelo <i>Photometer 7000</i> .
COD	(APHA <i>et al.</i> 2005)	Oxidação por combustão e detecção de CO ₂ por infravermelhos	O COD é determinado pela diferença entre o carbono total dissolvido (CTD) e o carbono inorgânico dissolvido (CID). Ambos são determinados por oxidação a CO ₂ , através de combustão. A quantificação de CO ₂ é realizada por detecção por infravermelhos. A determinação do CID envolve uma acidificação prévia da amostra com ácido fosfórico a 25% (v/v).	- Analisador de COT, da marca <i>Shimadzu</i> , modelo <i>TOC-5000</i> .
SDT	NREL/TP-510-42621 (2008)	Gravimetria	Evaporação em cadinho de porcelana, em banho-maria, de cerca de 20 ± 0,1 mL de lixiviado e quantificação, por gravimetria, da matéria retida no cadinho e seca em estufa a 105±3 °C.	- Estufa, da marca <i>Memmert</i> , modelo <i>U 15</i> ; - Banho-Maria, da marca <i>PSelecta</i> , modelo <i>PRECISDIG</i> ; - Balança analítica, da marca <i>Denver Instruments Company</i> , modelo <i>TR-204</i> (precisão de ±0,1 mg).

A caracterização mineral foi realizada de modo idêntico ao que se encontra descrito na seção 2.1.2, para os eluatos ácidos.

Foi calculada a percentagem de solubilização dos metais e metaloides através da seguinte equação:

$$\text{Solubilização (\%)} = \frac{\text{Concentração do elemento nos eluatos (mg.kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentração do elemento nos digeridos ácido (mg.kg}^{-1}\text{)}} * 100 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

2.1.3.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos

Para se avaliar a ecotoxicidade dos eluatos dos materiais de partida recorreu-se ao bioindicador *Vibrio fischeri*. Este bioindicador é uma bactéria marinha que se caracteriza por emitir luz, característica esta que é designada por bioluminescência.

O ensaio de inibição da bioluminescência desta bactéria é muito utilizado na avaliação da toxicidade de substâncias puras, misturas e amostras ambientais (Bernardo *et al.*, 2009; Czech *et al.*, 2014; Gatidou *et al.*, 2015). Uma vez que se encontra miniaturizado, este ensaio é de rápida realização e necessita de quantidades reduzidas de amostra.

Os ensaios de avaliação da ecotoxicidade com a bactéria *V. fischeri* decorreram de acordo com a norma ISO 11348-3, num sistema *Microtox*[®], modelo M500, da marca *Azur Environmental*, para o tempo de exposição de 30 minutos. O resultado final de ecotoxicidade foi expresso em CE₅₀ – 30 (% v/v), que representa a concentração efetiva, expressa em % v/v, de eluato que provoca a inibição de 50% da bioluminescência da *V. fischeri*, para 30 minutos de exposição da bactéria ao eluato.

2.1.3.3. Classificação ecotoxicológica

Após as caracterizações química e ecotoxicológica, os eluatos foram classificados segundo o seu nível de ecotoxicidade, tendo por base os seguintes critérios: (i) Sistema de Classificação de Toxicidade (SCT) desenvolvido por Persoone *et al.* (1993); (ii) *Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity* (CEMWE) (ADEME, 1998).

O sistema SCT (Persoone *et al.*, 1993) foi desenvolvido com o objetivo de agrupar diferentes resultados de diferentes testes ecotoxicológicos e convertê-los num único valor. Este valor define a ecotoxicidade global de uma amostra/resíduo. Esta classificação utiliza cinco classes de ecotoxicidade e uma classificação ponderada para cada classe. Os resultados são expressos em Unidades de Toxicidade (UT) que são calculadas através da equação 2.6:

$$UT = \frac{1}{a} * 100 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que, *UT* representa as unidades de toxicidade (adimensional) e a variável *a* corresponde aos valores de CE₅₀ (% v/v) determinados nos ensaios ecotoxicológicos.

Lapa *et al.* (2002) propôs uma adaptação deste critério, em que utiliza quatro classes de classificação:

- i) Classe 1 – ecotoxicidade não significativa: os valores de UT são inferiores a 1, correspondendo a valores de CE_{50} superiores a 100%;
- ii) Classe 2 – ecotoxicidade significativa: os valores de UT encontram-se entre 1 e 10, correspondendo a valores de CE_{50} situados entre 10 e 100%;
- iii) Classe 3 – ecotoxicidade elevada: os valores de UT encontram-se entre 10 e 100, correspondendo a valores de CE_{50} situados entre 1 e 10%;
- iv) Classe 4 – ecotoxicidade muito elevada: os valores de UT são iguais ou superiores a 100, correspondendo a valores CE_{50} iguais ou inferiores a 1%.

O critério *Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity* (CEMWE) foi proposto pelo Ministério do Ambiente Francês, em 1998 (ADEME, 1998) e tinha como objetivo regular a classificação europeia de resíduos no que diz respeito ao código H14 (resíduos ecotóxicos), da Diretiva Europeia de Resíduos Perigosos nº 91/689/CEE.

Segundo este critério, a avaliação da ecotoxicidade deve ser baseada numa avaliação da composição química e das características ecotoxicológicas do resíduo em análise. A composição química é utilizada como um critério positivo, ou seja, a presença de um poluente acima do limite proposto pelo critério faz com que o resíduo seja considerado como ecotóxico. Se a caracterização química for inconclusiva, isto é, se todas as espécies químicas, que devem ser analisadas, apresentarem concentrações inferiores aos respetivos limites, a avaliação ecotóxica prossegue através de ensaios ecotoxicológicos. A caracterização ecotoxicológica pode ser utilizada como um critério positivo ou negativo. O critério positivo significa que se em pelo menos um dos ensaios ecotoxicológicos a amostra apresentar ecotoxicidade, o resíduo de onde ela proveio deve ser classificado como ecotóxico. Caso contrário, o resíduo deve ser classificado como não apresentando carácter ecotóxico.

Neste estudo foi aplicada uma versão modificada (Lapa *et al.*, 1999, 2001, 2002; Bernardo *et al.*, 2009) deste critério aos eluatos dos materiais de partida (Figura 2.2). Esta versão modificada assume que as caracterizações químicas e ecotoxicológicas têm o mesmo nível de importância.

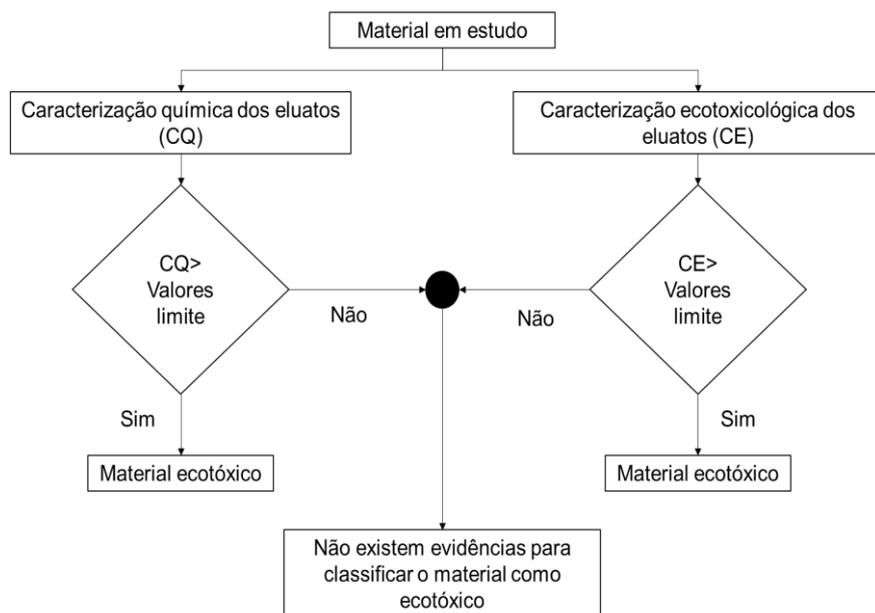


Figura 2.2. Critério aplicado para avaliar a ecotoxicidade dos materiais de partida (adaptado de Lapa *et al.*, 1999, 2001, 2002 e Bernardo *et al.*, 2009)

2.2. Proveniência dos carbonizados de gasificação e co-pirólise

Os materiais carbonizados foram produzidos na Unidade de Bioenergia, no Laboratório Nacional para a Energia e Geologia (LNEG-UB).

No ensaio de gasificação, o material de partida utilizado como combustível, foi a CA. As condições do ensaio foram as seguintes: reator de leito borbulhante com um diâmetro interior de 0,08 m e com uma altura de 1,5 m, escala piloto; T = 850 °C; fluxo de alimentação = 5 g daf.min⁻¹ (daf: *dry ash-free*); razão equivalente = 0,2 (O₂); fluxo de vapor = 5 g.min⁻¹; agente fluidizante = areia fina. No final de cada ensaio de gasificação o gás obtido é direcionado para um ciclone, seguidamente para um sistema de condensação e de filtros, finalmente é armazenado em sacos herméticos para ser analisado, sendo o principal objetivo deste ensaio. No leito fica uma mistura de material carbonizado e areia, a qual é recolhida no fundo do gasificador; esta mistura é posteriormente crivada, por forma a separar o material carbonizado da areia (André *et al.*, 2014). A fração sólida obtida neste ensaio foi designada, no presente trabalho, por carbonizado do processo de gasificação, ou mais simplesmente carbonizado de gasificação (CG) (Figura 2.3).



Figura 2.3. Carbonizado de gasificação de CA

Para o ensaio de co-pirólise foi utilizada a mistura de 20% (m/m) de CA e 80% (m/m) de PE. Este ensaio decorreu nas seguintes condições: reator descontínuo, volume de 1 L, em aço inoxidável (Liga tipo Hastelloy C276 – liga de níquel-crómio-molibdénio), da *Parr Instruments*; T = 390 °C; P inicial de N₂= 6 bar; t = 35 min. No final do ensaio, a fração sólida foi separada da fração líquida através de uma extração *Soxhlet*, na qual se utilizou 50 mL de hexano por 3 g de material carbonizado, durante 3 horas (Costa *et al.*, 2014). A fração sólida obtida foi designada, no presente trabalho, por carbonizado do processo de co-pirólise, ou mais simplesmente carbonizado de co-pirólise (CP) (Figura 2.4.).

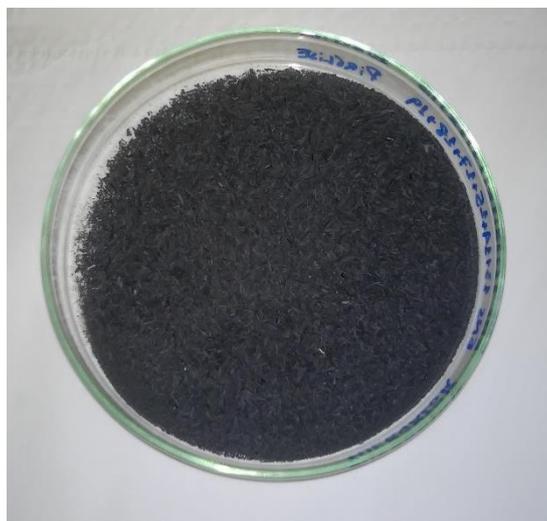


Figura 2.4. Carbonizado de co-pirólise de CA e PE

2.3. Caracterização dos carbonizados

Na caracterização dos carbonizados pretendeu-se avaliar as suas características físico-químicas e também texturais, de forma a compreender o seu comportamento durante os ensaios de remoção do

Cr³⁺. Com este objetivo, os materiais carbonizados foram submetidos a análise próxima, caracterização mineral, análise elementar, ensaios de lixiviação, com posterior caracterização dos eluatos, determinação do pH_{pzc} e caracterização textural.

2.3.1. Análise próxima

A análise próxima dos carbonizados decorreu de forma semelhante ao descrito na secção 2.1.1, alterando a norma utilizada, estando descrito na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Normas e metodologias utilizadas na análise próxima dos carbonizados

Parâmetro	Norma	Metodologia	Princípio do método analítico	Fórmula de cálculo
Teor de humidade	ASTM D 1762-84	Gravimetria	Cadinho sem tampa; T = 105 ± 5 °C durante 2 horas	Eq. 2.1
Teor de matéria volátil			Cadinho com tampa; T = 950 °C durante 6 minutos	Eq. 2.2
Teor de cinzas			Cadinho sem tampa; T = 750 °C durante 6 horas	Eq. 2.3
Teor de carbono fixo			Foi utilizada a mesma metodologia dos materiais de partida	Eq. 2.4

As variáveis apresentadas nas equações 2.1 a 2.4 têm os seguintes significados:

H – Teor de humidade (% m/m);

MV – Teor de matéria volátil (% m/m);

C – Teor de cinzas (% m/m);

CF – Teor de carbono fixo (% m/m);

m_{H1} – massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g);

m_{H2} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g);

m_{H3} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g);

m_{MV1} – massa do cadinho com tampa tara a 950 °C (g);

m_{MV2} – massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 950 °C (g);

m_{MV3} – massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 950 °C (g);

m_{C1} – massa do cadinho sem tampa, tara a 750°C (g);

m_{C2} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 750°C (g);

m_{C3} – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 750°C (g).

2.3.2. Caracterização mineral

A caracterização mineral foi efetuada tal como se encontra descrito na secção 2.1.2.

2.3.3. Análise elementar

A análise elementar foi efetuada no LNEG-UB. Foi realizada num analisador elementar (marca LECO). Os elementos analisados foram os seguintes: carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O). Os elementos C, H e N foram determinados de acordo com a norma ASTM D5373 e o S foi determinado de acordo com a norma ASTM D4239. A determinação de oxigénio foi calculada por diferença para 100%.

2.3.4. Ensaios de lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados tal como descrito na secção 2.1.3, em que os carbonizados também foram saturados previamente com água desionizada.

2.3.4.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos

Na caracterização físico-química não foram determinados todos os parâmetros descritos na Tabela 2.3, devido à quantidade limitada de carbonizados, tendo sido determinados apenas o pH, a condutividade elétrica, teor de sulfatos, COD e SDT. A caracterização mineral do eluato ácido foi realizada apenas para o CG, devido às razões já descritas.

2.3.4.2. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos

A caracterização ecotoxicológica foi efetuada tal como se encontra descrito na secção 2.1.3.2.

2.3.4.3. Classificação ecotoxicológica dos eluatos

Na classificação ecotoxicológica foram utilizados os mesmos critérios descritos na secção 2.1.3.3.

2.3.5. Caracterização textural

As propriedades texturais como área específica aparente, volume de poros e distribuição de tamanho de poros, foram determinadas através das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto (N₂), utilizando uma temperatura de -196,2 °C (77 K). As medições foram realizadas após a desgaseificação das amostras, sob vácuo, a 150 °C (423 K), utilizando um equipamento da marca ASAP 2010 *Micromeritics*.

As isotérmicas foram utilizadas para se calcular (i) a área específica aparente (S_{BET}), recorrendo-se à equação B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) (ii) o volume total dos poros, V_{total} , determinado pelo volume de azoto adsorvido a uma pressão relativa $P/P_0 = 0,99$ (III) volume de microporos, V_{micro} , determinado pelo método *t-plot* (IV) volume de mesoporos, V_{meso} , determinado pela diferença entre o V_{total} e o V_{micro} (IV) e a distribuição do tamanho dos poros pelo método de Barrett, Joyner, e Halenda (BJH), utilizando-se a versão 4.0 do *software* do equipamento ASAP 2010 *Micromeritics*.

2.3.6. Determinação do pH_{pzc}

O pH_{pzc} é o valor de pH em que a superfície do material carbonizado tem carga nula. A superfície do carbonizado é (i) neutra quando $pH = pH_{pzc}$, (ii) negativa quando $pH > pH_{pzc}$ e (iii) positiva quando $pH < pH_{pzc}$ (Feizi & Jalali, 2015).

Para a determinação do pH_{pzc} utilizou-se 20 mL de solução de NaCl 0,1 M, a qual foi colocada em diferentes frascos de polietileno com diferentes valores iniciais de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12). Para o ajuste de pH utilizaram-se soluções de HCl 0,1 M e de NaOH 0,1 M. A correção do pH foi realizada com um eletrodo de pH, da marca *Thermo Scientific*, modelo *Orion Star A215*. Após o ajuste de pH, adicionou-se 0,1 g de carbonizado em cada frasco e procedeu-se à agitação da mistura, durante 24 horas, num agitador orbital, da marca *Infors AG*, modelo AK 82. No final do período de agitação, as amostras foram filtradas sob vácuo, utilizando-se uma membrana filtrante de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,45 μm , da marca *GVS Filter Technology*. Procedeu-se, de seguida, à leitura do pH final de cada amostra.

O valor de pH_{pzc} corresponde à interseção da curva do pH inicial, em função de ΔpH , com o eixo das abcissas.

2.4. Ensaios de remoção de crómio (Cr^{3+})

Os carbonizados foram triturados, num moinho de lâminas (marca *Fagor*), até uma dimensão de partículas inferior a $<0,5$ mm, por forma a homogeneizar-se o material e aumentar-se a sua área de contacto. O carbonizado de co-pirólise foi seco na estufa, durante 48 h, a uma temperatura de 60°C , por forma a volatilizar os resíduos do solvente e eventuais compostos orgânicos ainda presentes no carbonizado. Nenhum dos carbonizados foi submetido a qualquer tipo de metodologia de ativação.

Estudou-se o efeito do pH inicial, da quantidade de adsorvente em solução e da concentração inicial de Cr^{3+} no processo de remoção. Este último ensaio permitiu elaborar a modelação matemática de diferentes isotérmicas de adsorção. Foram ainda realizados ensaios que permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de adsorção do Cr^{3+} pelos carbonizados. Todos estes ensaios são explicados mais adiante no presente trabalho.

Por fim foi realizado um ensaio para avaliação dos mecanismos de adsorção. Nos eluatos deste ensaio procedeu-se à quantificação do carbono orgânico dissolvido e do nível de ecotoxicidade, para além da quantificação de metais.

Todos os ensaios foram realizados em duplicados.

2.4.1. Procedimentos gerais

Todas as soluções de Cr^{3+} foram preparadas a partir de uma solução padrão de nitrato de crómio ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) com uma concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em 0,5 M de HNO_3 (*Merck*), com água ultrapura, produzida num equipamento da marca *Millipore*, modelo *Milli Q Academic*.

Os ensaios foram realizados em frascos de polietileno (PE) previamente descontaminados numa solução aquosa de HNO_3 , com $\text{pH}<2$.

A pesagem dos carbonizados foi realizada em copos de vidro de 10 mL, previamente descontaminados, utilizando uma balança analítica (marca *Denver Instruments Company*, modelo TR-204) (precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$).

Após a pesagem os copos foram lavados com 20 mL de solução de Cr^{3+} , de forma a transferir todo o carbonizado para o interior dos frascos de PE.

Os ensaios foram realizados sob agitação constante de 150 rpm, num agitador orbital (marca *Infors AG*, modelo AK 82), em ambiente climatizado, com uma temperatura constante de 25 ± 1 °C, durante 24 horas. No final dos períodos de agitação, as amostras eram filtradas através de membranas filtrantes de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,45 μm (marca *GVS Filter Technology*), sendo determinado imediatamente o pH final de cada eluato. O método de conservação dos eluatos foi semelhante ao descrito na secção 2.1.3. As concentrações efetivas de Cr^{3+} de todas as soluções iniciais e dos eluatos filtrados foram determinadas por EAA, tendo-se seguido a metodologia descrita na secção 2.1.2.

O cálculo da capacidade de adsorção de Cr^{3+} pelos carbonizados baseou-se na equação 2.7.

$$q_{exp} = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Em que,

q_{exp} – capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_0 – concentração inicial de Cr^{3+} (mg.L^{-1});

C_f – concentração final de Cr^{3+} (mg.L^{-1});

V – volume de solução de crómio utilizado no ensaio (L);

m – massa de carbonizado utilizada no ensaio (g).

A percentagem de remoção do Cr^{3+} foi calculada através da equação 2.8.

$$\eta = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Em que,

η – remoção de crómio (%);

C_0 – concentração inicial de crómio (mg.L^{-1});

C_f – concentração final de crómio (mg.L^{-1}).

2.4.2. Estudo dos efeitos do pH inicial e da massa de carbonizado na adsorção de Cr^{3+}

Nestes ensaios foram utilizadas soluções de Cr^{3+} com uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , mas com diferentes valores iniciais de pH (valores iniciais de pH pretendidos = 3, 4 e 5).

Para cada valor inicial de pH testaram-se diferentes razões L/S dos carbonizados. Para o CG foram utilizadas razões L/S entre 50 e 1000 mL solução.g⁻¹ carbonizado; para o CP foram utilizadas razões L/S entre 50 e 700 mL solução.g⁻¹ carbonizado.

O ajuste de pH das soluções de Cr³⁺ foi realizado com soluções de 0,01-1 M de HNO₃ e de 0,01-1M de NaOH.

2.4.3. Estudo do efeito do tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorbato – estudo cinético

Neste estudo foram ensaiados tempos de contacto que variaram entre 30 minutos e 120 horas.

As condições de ensaio para o adsorvente CG foram as seguintes:

Concentração inicial de Cr³⁺ – 50 mg.L⁻¹;

pH inicial – 5,0;

Razões L/S – 1000 mL.g⁻¹;

Tempos de contacto – 30 min, 1 h, 5 h, 20 h, 24 h, 48 h, 72 h e 120 h.

As condições de ensaio para o adsorvente CP foram as seguintes:

Concentração inicial de Cr³⁺ – 50 mg.L⁻¹;

pH inicial – 5,0;

Razão L/S – 700 mL.g⁻¹;

Tempos de contacto – 30 min, 1 h, 5 h, 24 h, 37 h, 72 h e 120 h.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

2.4.3.1. Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren apresentou a equação da cinética de pseudo-primeira ordem que descreve a velocidade de adsorção entre fases líquido-sólido. É uma das equações mais utilizadas nos estudos de cinética de adsorção de solutos em meio líquido (Qiu *et al.*, 2009). O modelo linear desta cinética pode ser expresso pela equação 2.9:

$$\frac{dq}{dt} = K_f * (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Em que,

q_e – quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_t – quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo t (mg.g⁻¹);

K_f – constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1});

t – tempo de contato (h).

Integrando a equação 2.9, para as condições em que $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, obtém-se a equação 2.10:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = K_f * t \quad (\text{Eq. 2.10})$$

A equação 2.9 pode ainda ser apresentada na forma não linear, através da equação 2.11:

$$q_t = q_e * [1 - e^{-K_f * t}] \quad (\text{Eq. 2.11})$$

2.4.3.2. Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem descreve as trocas iônicas, essencialmente entre metais divalentes, que podem ocorrer durante a adsorção entre o adsorvente e o meio (Ho & McKay, 2000). O modelo linear pode ser expresso pela equação 2.12:

$$\frac{dq}{dt} = K_s * (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Em que,

K_s – constante de pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1}.h^{-1}$);

q_e – quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

q_t – quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo t ($mg.g^{-1}$);

t – tempo de contacto (h).

Integrando a equação 2.12, para as condições em que $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, obtém-se a equação 2.13:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_s * q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) * t \quad (\text{Eq. 2.13})$$

A forma não linear deste modelo pode ser expresso pela equação 2.14:

$$q_t = \frac{K_s * q_e^2 * t}{1 + q_e * K_s * t} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

2.4.4. Estudo do efeito da concentração inicial de Cr³⁺ – isotérmicas de adsorção

Este estudo foi realizado somente para o carbonizado CG, pois a amostra CP apresentou uma baixa capacidade de adsorção do Cr³⁺ nos ensaios anteriores.

Neste estudo utilizaram-se concentrações entre 10 e 250 mg Cr³⁺.L⁻¹. As condições de ensaio foram as seguintes:

pH inicial – 5,0;

Razão L/S – 1000 mL.g⁻¹;

Tempo de contacto – 24 horas;

Concentrações iniciais de Cr³⁺– 10, 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg.L⁻¹.

Após a quantificação das concentrações finais de Cr³⁺ nos eluatos filtrados, foram ajustados os modelos matemáticos das isotérmicas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips, que se explicam seguidamente.

2.4.4.1. Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir assume que (i) a superfície do adsorvente é homogénea, (ii) os átomos/iões formam uma monocamada em que existe a mesma afinidade entre o adsorvente e o soluto, (iii) todos os locais são energeticamente equivalentes e (iv) não há interação entre as moléculas adsorvidas e o meio envolvente (Ruthven, 1984; Mohan & Pittman, 2006; Farooq *et al.*, 2010).

A isotérmica de Langmuir pode ser expressa pela equação 2.15.

$$q_e = \frac{Q^0 * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Em que,

q_e – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g⁻¹);

Q^0 – capacidade de adsorção da monocamada (mg.g⁻¹);

C_e – concentração de soluto no equilíbrio (mg.L⁻¹);

b – constante de Langmuir, ou constante de equilíbrio de adsorção (L.mg⁻¹).

2.4.4.2. Isotérmica de Freundlich

Ao contrário da isotérmica de Langmuir, a isotérmica de Freundlich assume uma superfície heterogénea e admite que existe a possibilidade de haver interações entre espécies adsorvidas (Rouquerol *et al.*, 1999). A isotérmica de Freundlich é expressa pela equação 2.16.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Em que,

q_e – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1});

K_F – constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção relativa ($\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$);

C_e – concentração de soluto no equilíbrio (mg.L^{-1});

$1/n$ – intensidade da adsorção (adimensional).

2.4.4.3. Isotérmica de Sips

A isotérmica de Sips é uma combinação das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich (Sips, 1950). Esta isotérmica permite prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção e permite, também, contornar a limitação do aumento da concentração associado ao modelo de Freundlich. Para as menores concentrações do adsorbato, o modelo reduz-se à isotérmica de Freundlich. Para as concentrações mais elevadas de adsorbato prevê-se que a adsorção ocorra em monocamada, a qual é uma característica do modelo de Langmuir (valores de $n = 1$) (Maure, 2000; Hamdaoui & Naffrechoux, 2007; Jeppu & Clement, 2012). A isotérmica de Sips pode ser expressa pela equação 2.17.

$$q_e = \frac{Q_m * K_S * C_e^{n_S}}{1 + K_S * C_e^{n_S}} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Em que,

q_e – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1});

Q_m – capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

K_S – constante de Sips ($(\text{L.mg}^{-1})^n$);

C_e – concentração de soluto no equilíbrio (mg.L^{-1});

n_S – expoente de heterogeneidade (adimensional).

2.4.5. Modelação matemática

Como foi referido anteriormente, os modelos das cinéticas e das isotérmicas foram aplicados e ajustados aos resultados obtidos experimentalmente. A capacidade de adsorção obtida experimentalmente foi calculada utilizando a equação 2.2.

Para todos os modelos matemáticos, utilizados no presente trabalho, foram realizados ajustes não-lineares.

As modelações matemáticas foram efetuadas utilizando o método dos mínimos quadrados (Eq. 2.18), com recurso à ferramenta *SOLVER* do *software* EXCEL 2013.

$$\sum Min. Quad. = \sum (q_{exp} - q_{teo})^2 \quad (Eq. 2.18)$$

Em que,

$\sum Min. Quad$ – soma dos mínimos quadrados;

q_{exp} – quantidade de crómio adsorvido pelo material adsorvente (CG e CP) determinado experimentalmente;

q_{teo} – quantidade de crómio adsorvido pelo material adsorvente (CG e CP) calculado através dos modelos matemáticos

No *SOLVER* foi colocada a equação 2.20 como objeto e como variáveis a otimizar foram introduzidas as que se apresentam na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Variáveis de cada modelo matemático que foram otimizados no *SOLVER*

Modelo matemático	Variáveis otimizadas
Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem (Eq. 2.11)	$q_e; K_f$
Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem (Eq. 2.14)	$q_e; K_s$
Isotérmica de Langmuir (Eq. 2.15)	$Q^0; b$
Isotérmica de Freundlich (Eq. 2.16)	$K_F; n$
Isotérmica de Sips (Eq. 2.17)	$Q_m; K_S; n_S$

As variáveis apresentadas na Tabela 2.4 foram otimizadas através da minimização da soma dos mínimos quadrados. Procedeu-se depois ao cálculo do coeficiente de determinação (R^2), de forma a apurar qual o modelo que se ajustaria melhor aos resultados obtidos experimentalmente. O R^2 foi calculado no EXCEL 2013, através da equação 2.19.

$$R^2 = \left(\frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} \right)^2 \quad (Eq. 2.19)$$

2.4.6. Estudo dos mecanismos de adsorção

Por forma a compreender-se o mecanismo de adsorção do carbonizado de gasificação (CG), foi estudada a libertação de outros metais durante o processo de adsorção de Cr^{3+} . As condições deste ensaio foram as seguintes:

Concentração inicial de Cr^{3+} – 50 mg.L^{-1} ;

pH inicial – 5,0;

Razão L/S – 1000 mL.g^{-1} ;

Tempo de contacto – 24 h.

Foi realizado um ensaio em branco, usando água ultrapura juntamente com o CG, com as mesmas condições descritas acima.

Nos eluatos obtidos nestes ensaios foram determinados metais alcalinos e alcalino-terrosos (Ca, Mg, Na e K) e Al, por ter o mesmo número de oxidação que o Cr^{3+} . As concentrações destes metais foram determinadas por EAA, tendo-se utilizado as metodologias descritas na secção 2.1.2 e na Tabela 2.2, para a solução inicial de Cr^{3+} e para as amostras no final do ensaio de adsorção.

Foi determinado o COD para se apurar se o CG libertaria algum carbono para o meio. A metodologia utilizada na determinação do COD encontra-se descrita na Tabela 2.3.

De modo a avaliar-se a alteração do nível de ecotoxicidade das amostras antes e depois dos ensaios de adsorção realizados neste estudo, procedeu-se à caracterização ecotoxicológica da solução inicial de Cr^{3+} e das amostras no final do ensaio de adsorção. Tal como foi descrito na secção 2.1.3.2, foi utilizada a bactéria *V. fischeri* como bioindicador. A classificação ecotoxicológica também foi realizada utilizando-se os critérios SCT e CEMWE (secção 2.1.3.3).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos materiais de partida

3.1.1. Análise próxima

Na Figura 3.1 apresentam-se os resultados obtidos na análise próxima dos materiais de partida.

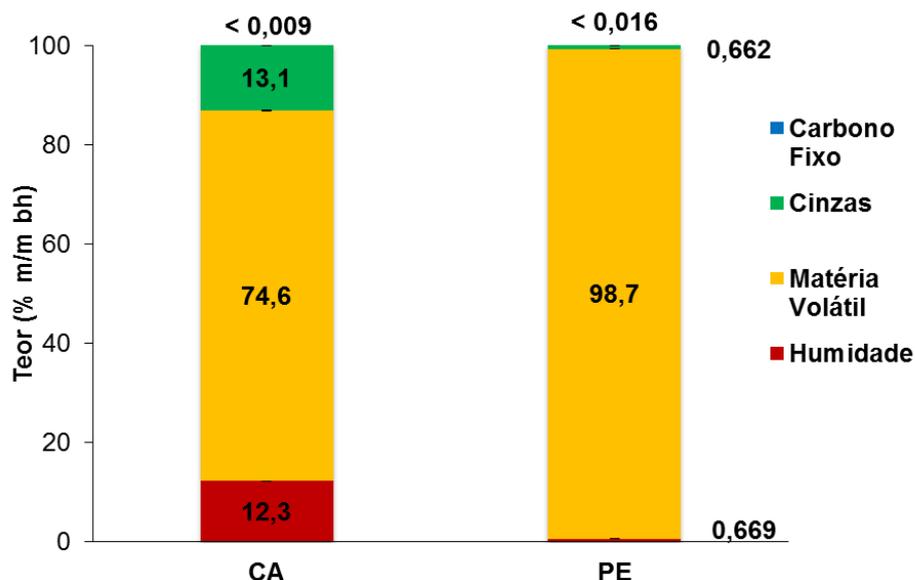


Figura 3.1. Análise próxima dos materiais de partida (as barras verticais dos desvios-padrão são praticamente impercetíveis devido à sua reduzida dimensão; bh: base húmida) (Dias *et al.* 2015)

A matéria volátil é a fração dominante na CA e no PE, representando 74,6% (m/m) da massa total da CA e 98,7% (m/m) da massa total do PE. A CA contém também frações significativas de cinzas (13,1% m/m) e de humidade (12,3% m/m) (Dias *et al.* 2015). Estas características devem-se à composição polimérica de ambos os materiais e à facilidade da sua decomposição térmica a temperaturas relativamente baixas comparativamente às temperaturas utilizadas na análise próxima. A CA é fundamentalmente constituída por celulose, hemicelulose e lenhina que se degradam termicamente às temperaturas entre 259 e 452 °C, para a celulose, entre 210 e 273 °C, para a hemicelulose e acima de 400 °C, para a lenhina (Monteiro *et al.* 2012). O PE é um polímero parcialmente cristalino e amorfo constituído por cadeias lineares com maior ou menor grau de ramificação e que se degrada termicamente entre os 110 °C e os 115 °C (PE de baixa densidade) ou os 132 °C (PE de alta densidade) (Coutinho *et al.*, 2003).

Na literatura foram encontrados estudos com resultados da análise próxima de materiais de partida semelhantes aos que foram utilizados na presente dissertação. Alguns desses dados bibliográficos são apresentados na Tabela 3.1, sendo comparados com os resultados obtidos no presente trabalho.

Tabela 3.1. Comparação dos resultados da análise próxima dos materiais de partida com resultados de materiais semelhantes publicados na bibliografia

	CA			PE		
	Valor	Referência bibliográfica	Metodologia	Valor	Referência bibliográfica	Metodologia
Humidade (% m/m)	12,35	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 14774-3	0,69	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 14774-3
	9,35	(Nsamba <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D1762-84	0,00	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.
	9,50	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.	0,0	(Mastellone & Zaccariello, 2013)	n.i.
	10,1	(Agrafioti <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D2216-98			
Cinzas (% m/m)	13,10	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 14775	0,66	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 14775
	9,10	(Nsamba <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D1762-84 (2013)	0,10	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.
	16,60	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.	0,03	(Mastellone & Zaccariello, 2013)	n.i.
	17,4	(Agrafioti <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D2216-98			
Matéria volátil (% m/m)	74,60	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 15148	98,70	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 15148
	76,10	(Nsamba <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D1762-84	99,80	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.
	60,30	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.	99,80	(Mastellone & Zaccariello, 2013)	n.i.
	81,6	(Agrafioti <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D2216-98			
Carbono fixo (% m/m)	<0,02	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 14774-1	<0,02	(Dias <i>et al.</i> , 2015)	EN 14774-1
	5,49	(Nsamba <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D1762-84	0,10	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.
	14,40	(André <i>et al.</i> , 2014; Costa <i>et al.</i> , 2014)	n.i.	0,00	(Mastellone & Zaccariello, 2013)	n.i.
	1,0	(Agrafioti <i>et al.</i> , 2014)	ASTM D2216-98			

n.i. – metodologia não identificada

André *et al.* (2014) e Costa *et al.* (2014) apresentam valores significativamente diferentes dos que foram obtidos no presente trabalho relativamente à análise próxima dos materiais de partida. Esta diferença pode ser devida às metodologias seguidas naqueles dois trabalhos relativamente às metodologias utilizadas na presente dissertação, embora nos trabalhos de André *et al.* (2014) e Costa *et al.* (2014) as metodologias analíticas não se encontrem claramente identificadas. Nsamba *et al.* (2014) apresentam resultados mais próximos dos que foram obtidos na presente dissertação, em particular no que diz respeito ao teor de matéria volátil da CA. Relativamente ao PE, os valores obtidos são semelhantes aos da literatura (Mastellone & Zaccariello, 2013; André *et al.*, 2014; Costa *et al.*, 2014).

3.1.2. Caracterização mineral

Na Tabela 3.2 apresenta-se os resultados obtidos na caracterização mineral dos materiais de partida. Os metais e metalóides quantificados na caracterização mineral foram divididos em três grupos: elementos maioritários (> 10000 mg.kg⁻¹ bs), elementos minoritários (1000 - 10000 mg.kg⁻¹ bs) e elementos vestigiais (< 1000 mg.kg⁻¹ bs) (Chandler *et al.*, 1997) As cores das células da Tabela 3.2 representam o grupo em que o respetivo metal ou metalóide foi agregado.

Tabela 3.2. Caracterização mineral dos materiais de partida (Dias *et al.*, 2015)

Elemento químico	CA		PE	
	Concentração (mg.kg ⁻¹ bs)	Desvio-padrão (mg.kg ⁻¹ bs)	Concentração (mg.kg ⁻¹ bs)	Desvio-padrão (mg.kg ⁻¹ bs)
Si	267000	24700	98300	9585
Al	5588	515	3963	33,2
K	3345	308	337	32,5
Na	3515	349	<3,26	n.a.
Ti	<198	n.a.	8405	505
Mg	889	87,8	69,4	1,48
Ca	875	2,07	538	13,6
Fe	257	19,4	75,2	6,68
Ba	113	11,2	78,6	7,36
Cr	24,2	1,84	29,2	2,89
Zn	18,6	1,52	5,46	0,519
Sb	13,6	1,34	0,373	0,0366
Hg	2,53	0,204	<0,301	n.a.
As	0,246	0,0024	0,863	0,0841
Pb	<33,2	n.a.	<25,1	n.a.
Mo	<32,5	n.a.	<24,6	n.a.
Ni	<20,9	n.a.	<15,8	n.a.
Cu	<13,6	n.a.	<10,3	n.a.
Cd	<10,6	n.a.	<8,02	n.a.
Se	<0,302	n.a.	<0,228	n.a.

Legenda: - Elementos vestigiais; - Elementos minoritários; - Elementos maioritários

n.a. – não aplicável; bs – base seca

No presente estudo, o único elemento classificado como maioritário foi o Si (267 g.kg⁻¹ bs, na CA, e 98,3 g.kg⁻¹ bs, no PE) (Tabela 3.2).

Na CA, os elementos Na, Al e K foram classificados como minoritários e apresentaram as concentrações mais elevadas. No PE, o elemento minoritário que apresentou a maior concentração foi o Ti (8405 mg.kg⁻¹ bs), seguido do Al (3963 mg.kg⁻¹ bs).

Nos elementos vestigiais, o que apresentou a maior concentração em ambos os materiais de partida foi o Ca (875 mg.kg⁻¹ bs, na CA, e 538 mg.kg⁻¹ bs, no PE). Os elementos Se, As, Hg, Sb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Mo e Pb apresentaram concentrações muito reduzidas ou abaixo do limite de quantificação.

Para a CA, a literatura indica a predominância dos elementos Si (≈ 200 g.kg⁻¹) (Tavlieva *et al.*, 2015), K (2572 mg.kg⁻¹), Ca (1434 mg.kg⁻¹) e Na (961 mg.kg⁻¹) (Tarley & Arruda, 2004). As diferenças encontradas entre as concentrações obtidas no presente trabalho e as que se encontram referidas na literatura podem dever-se à diferença de metodologias, mas também com as condições em que a planta do arroz cresceu (diferentes tipos de solo e metais que estariam biodisponíveis para a planta) (Tarley & Arruda, 2004).

Para o PE, a literatura também indicou uma predominância do elemento Si, pois este é utilizado como estabilizador térmico na forma SiO₂ (Hu *et al.*, 2008).

Pereira *et al.* (2011) indicam que os elementos As, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn se encontram, no PE, abaixo dos limites de detecção dos métodos utilizados. Os resultados obtidos no presente trabalho são semelhantes aos referidos por Pereira *et al.* (2011). A única diferença reside no Ti, que foi classificado por estes autores como um elemento vestigial, enquanto no presente estudo foi classificado como um elemento minoritário. É de salientar que estes autores utilizaram uma metodologia de digestão ácida (digestão com HCl+HNO₃ assistida por micro-ondas) muito diferente da que foi utilizada no presente trabalho (digestão com HF+HNO₃+H₂O₂ assistida por micro-ondas) e que apresenta limitação na solubilização de alguns metais de constituição de estruturas sólidas. Para além disso, as metodologias de quantificação dos metais e metalóides foram também diferentes: Pereira *et al.* (2011) utilizaram a Espectrometria de Emissão de Plasma com Espectrometria de Massa Acoplado (ICP-MS) e a Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), enquanto no presente trabalho foi utilizada a EAA.

3.1.3. Ensaio de lixiviação

3.1.3.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos

Os resultados obtidos na caracterização físico-química dos eluatos dos materiais de partida são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Caracterização físico-química dos eluatos dos materiais de partida

Parâmetro	Unidades	CA		PE	
		Concentração	Desvio-padrão	Concentração	Desvio-padrão
pH	escala Sorensen	7,01	0,064	7,01	0,048
Condutividade	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	290	14,1	10,0	0
Fluoretos	mg.kg^{-1} bs	5252	449	<2,52	n.a.
Sulfatos	mg.kg^{-1} bs	<171	n.a.	<151	n.a.
Cloretos	mg.kg^{-1} bs	613	61,2	<12,6	n.a.
COD	mg.kg^{-1} bs	5243	475	<50,3	n.a.
SDT	mg.kg^{-1} bs	24425	620	<101	n.a.

n.a. – não aplicável; bs – base seca

Pode-se observar que ambos os eluatos apresentaram pH neutro.

A CA libertou uma quantidade significativa de sais e COD durante a lixiviação, ao contrário do PE que é um polímero quimicamente estável.

A caracterização mineral dos eluatos dos materiais de partida (Tabela 3.4) indica que o K foi o elemento mais representativo para o teor de SDT dos eluatos da CA, com uma percentagem de solubilização de 81,4%, seguindo-se o Mg (23,9%), o Ca (19,7%) e o As (18,6%). O PE não apresentou emissões significativas de elementos químicos para o eluato por ser um polímero com elevada estabilidade química e conseqüentemente apresenta reduzida mobilidade de elementos metálicos.

Tabela 3.4. Caracterização mineral dos eluatos dos materiais de partida

Elemento químico	CA			PE		
	Concentração (mg.kg ⁻¹ bs)	Desvio-padrão (mg.kg ⁻¹ bs)	% Solub.	Concentração (mg.kg ⁻¹ bs)	Desvio-padrão (mg.kg ⁻¹ bs)	% Solub.
K	2722	67,9	81,4	<0,604	n.a.	<0,2
Si	352	35,1	0,13	<50,3	n.a.	<0,341
Na	231	9,53	6,58	<0,654	n.a.	n.a.
Mg	213	20,0	23,9	4,23	0,370	6,09
Ca	172	16,8	19,7	3,37	0,263	0,625
Fe	8,78	0,854	3,41	<3,02	n.a.	<4,02
Zn	4,65	0,399	25,0	<0,654	n.a.	<12,0
As	0,046	0,0037	18,6	<0,016	n.a.	<1,87
Ti	<32,5	n.a.	n.a.	<28,7	n.a.	<0,341
Al	<19,4	n.a.	<0,347	<17,1	n.a.	<0,432
Ba	<9,13	n.a.	<8,11	<8,05	n.a.	<10,2
Pb	<5,71	n.a.	n.a.	<5,03	n.a.	n.a.
Mo	<5,59	n.a.	n.a.	<4,93	n.a.	n.a.
Ni	<3,60	n.a.	n.a.	<3,17	n.a.	n.a.
Cr	<2,85	n.a.	<11,8	<2,52	n.a.	<8,62
Cu	<2,34	n.a.	n.a.	<2,06	n.a.	n.a.
Cd	<1,83	n.a.	n.a.	<1,61	n.a.	n.a.
Se	<0,052	n.a.	n.a.	<0,046	n.a.	n.a.
Hg	<0,069	n.a.	<2,70	<0,060	n.a.	n.a.
Sb	<0,017	n.a.	<0,126	<0,015	n.a.	<4,05

Solub. - Solubilização

Embora não se tenha verificado uma percentagem significativa de solubilização para o Si (0,13%), ainda se verificou uma concentração significativa deste elemento no eluato da CA (352 mg.kg⁻¹ bs). Isto pode dever-se ao facto do Si se encontrar na forma solúvel para intervalos de pH entre 4 e 11 (Zuhl & Amjad, 2013), tendo sido o pH final do eluato de 7,01.

Na literatura não foram encontrados estudos relativos à caracterização mineral de eluatos destes tipos de materiais de partida.

3.1.3.2. Caracterização e classificação ecotoxicológica

Os resultados da caracterização ecotoxicológica dos eluatos dos materiais de partida para a bactéria *V. fischeri* são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Ecotoxicidade dos eluatos dos materiais de partida para a bactéria *V. fischeri*

CA		PE	
CE ₅₀ (% v/v) 30min	Desvio-Padrão (% v/v)	CE ₅₀ (% v/v) 30min	Desvio-padrão (% v/v)
>99,0	n.a.	>99,0	n.a.

Em ambos os eluatos não se detetou ecotoxicidade.

Os resultados obtidos pela aplicação do critério SCT (Persoone *et al.*, 1993) são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Classificação ecotoxicológica dos eluatos dos materiais de partida de acordo com o critério SCT

CA		PE	
Ecotoxicidade (UT) 30 min			
<1	Classe 1	<1	Classe 1

Ambos os eluatos foram classificados como não tendo uma ecotoxicidade significativa (Classe 1).

No critério CEMWE são definidos vários valores-limite para alguns metais pesados. A concentração dos metais nos eluatos e os valores-limite são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Comparação dos valores-limite estipulados pelo critério CEMWE com as concentrações obtidas nos eluatos dos materiais de partida

Elemento químico	CEMWE (mg.L ⁻¹)	CA (mg.L ⁻¹)	PE (mg.L ⁻¹)
As	0,05	0,0008	<0,0003
Cd	0,2	<0,032	<0,032
Cr	0,5	<0,05	<0,05
Cu	0,5	<0,041	<0,041
Hg	0,05	<0,0011	<0,0011
Ni	0,5	<0,063	<0,063
Pb	0,5	<0,1	<0,1
Zn	2	0,081	0,013

Comparando os resultados obtidos com os valores-limite do regulamento CEMWE conclui-se que todas as concentrações de todos os metais, para ambos os materiais de partida, estão abaixo dos limites estipulados pelo critério, não havendo, assim, evidências de ecotoxicidade.

Na literatura não foram encontrados estudo de ecotoxicidade para os eluatos destes tipos de materiais.

3.2. Caracterização dos carbonizados

3.2.1. Análise próxima

Na Figura 3.2 apresentam-se os resultados da análise próxima dos carbonizados estudados no presente trabalho.

As cinzas são a fração dominante no CG (81,5% (m/m)), enquanto no CP foi a matéria volátil (64,9% (m/m))

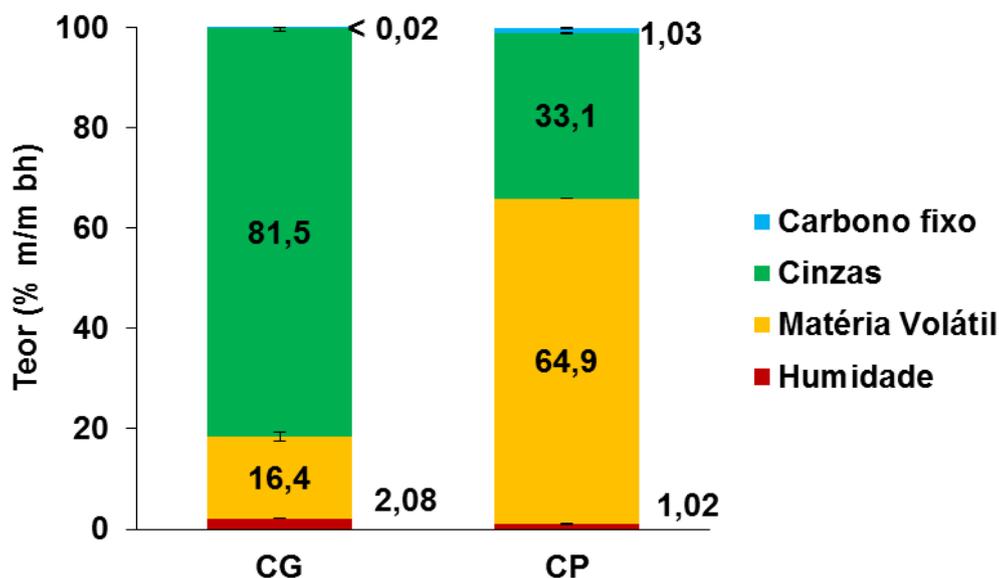


Figura 3.2. Análise próxima dos carbonizados (as barras verticais dos desvios-padrão são praticamente impercetíveis devido à sua reduzida dimensão; bh: base húmida)

O elevado teor de cinzas apresentado pelo CG poderá dever-se ao facto de ter sido obtido num ensaio de gasificação com vapor e O_2 como agentes de gasificação o que terá levado à oxidação de uma fração significativa de matéria orgânica. A grande fração de cinzas no CG indica, também, que este se poderá tratar de uma *black ash*, visto que o seu comportamento foi similar ao de uma cinza, pois também apresentou uma natureza alcalina (Supancic *et al.*, 2014), como se poderá verificar nos resultados da remoção de Cr^{3+} , descritos mais à frente.

Na literatura não foram encontrados dados de análise próxima para carbonizados de gasificação, co-gasificação, pirólise ou co-pirólise.

3.2.3. Caracterização mineral

Tal como para os materiais de partida (secção 3.1.2), os metais e metaloides determinados na caracterização mineral foram divididos em elementos maioritários, minoritários e vestigiais.

O Si foi classificado como elemento maioritário em ambos os carbonizados (134 g.kg⁻¹ bs, no CG, e 159,5 g.kg⁻¹ bs, no CP) (Tabela 3.8). Isto deve-se ao facto dos materiais de partida serem muito ricos em Si, em especial a CA, e por efeito de concentração este elemento foi enriquecido, no caso do CP. No CG verificou-se a volatilização de alguns elementos, nomeadamente do Si e do Na, durante o ensaio de gasificação (Godinho *et al.*, 2015).

Tabela 3.8. Caracterização mineral dos carbonizados (Godinho *et al.*, 2015)

Elemento químico	CG		CP	
	Concentração (mg.kg ⁻¹ bs)	Desvio-padrão (mg.kg ⁻¹ bs)	Concentração (mg.kg ⁻¹ bs)	Desvio-padrão (mg.kg ⁻¹ bs)
Si	134040	12908	159530	1777
K	10020	469	4139	31,2
Ti	3025	290	44410	1198
Fe	6108	588,37	88,2	8,37
Ca	4817	67,38	2043	22,6
Mg	2787	7,00	1195	115
Al	2648	260	658	12,09
Cr	1263	91,13	<24,7	n.a.
Na	247,1	24,54	269	24,3
Ni	195,9	17,32	<31,1	n.a.
Zn	86,1	8,52	27,2	1,53
Ba	70,7	0,755	<78,9	n.a.
As	0,763	0,075	0,205	0,0067
Pb	<39,1	n.a.	111	2,15
Mo	<38,3	n.a.	<48,3	n.a.
Cu	<16,6	n.a.	29,4	2,89
Cd	<12,5	n.a.	<15,8	n.a.
Se	<0,356	n.a.	<0,449	n.a.
Hg	<0,469	n.a.	<0,592	n.a.
Sb	<0,117	n.a.	<0,148	n.a.

Legenda: - Elementos vestigiais; - Elementos minoritários; - Elementos maioritários

n.a. – não aplicável; bs – base seca

No CG, os metais que foram classificados como elementos minoritários foram os seguintes: Ti, Al, Mg, Cr, Ca e Fe. No CP, os metais prioritários foram apenas o K, o Ca e o Mg.

Os elementos vestigiais com as concentrações mais elevadas foram o Na (247,1 mg.kg⁻¹ bs), no caso do CG, e o Al (658 mg.kg⁻¹ bs), no caso do CP.

Na literatura não foram encontrados resultados para a caracterização mineral de carbonizados de gasificação, co-gasificação, pirólise ou co-pirólise com os quais os resultados do presente trabalho pudessem ser comparados.

3.2.4. Análise Elementar

Os resultados obtidos na análise elementar dos carbonizados são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Composição elementar dos carbonizados de gasificação e co-pirólise

Análise elementar (bhic)	CG	CP
C (% m/m)	13,4	57,6
H (% m/m)	0,6	2,6
N (% m/m)	<0,2	0,5
S (% m/m)	<0,03	0,04
O (% m/m)	4,5	6,2
Razão atômica H/C	0,54	0,54
Razão atômica O/C	0,25	0,081

bhic: base húmida isenta de cinzas

O CP apresenta um maior teor de carbono em relação ao CG, revelando uma maior natureza carbonácea.

Ambos os carbonizados apresentaram uma razão atômica H/C relativamente baixa, o que sugere a presença de composto aromáticos nas suas estruturas. O CG apresentou a maior razão atômica O/C, sugerindo que este carbonizado tem maior caráter hidrofílico do que o CP. (Chen *et al.*, 2008; Bernardo *et al.*, 2013).

Os resultados obtidos no presente estudo foram comparados com os resultados obtidos na literatura (Tabela 3.10).

Tabela 3.10. Comparação dos valores da análise elementar dos carbonizados do presente estudo com a literatura

Carbonizado	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)	Referência bibliográfica
CG	13,4	0,6	<0,2	<0,03	4,5	No presente estudo
Carbonizado de gasificação de CA	30,0	4,5	0,55	0,04	29,0	(Nsamba <i>et al.</i> , 2014)
CP	57,6	2,6	0,5	0,04	6,2	No presente estudo
Carbonizado de pirólise de CA	45,2	1,5	0,4	-	1,7	(Alvarez <i>et al.</i> , 2014b)

Na literatura foram encontrados estudos da análise elementar apenas para carbonizados da CA, nem se tendo encontrado estudos para carbonizados de co-pirólise de CA e PE. Da comparação apresentada na Tabela 3.10 pode-se concluir que existem algumas diferenças significativas, em especial no que diz respeito ao carbonizado resultante da gasificação. Isto pode dever-se às condições em que o carbonizado da gasificação foi produzido, registrando-se que o carbonizado estudado na presente dissertação parece ter sofrido um grau de oxidação maior do que o que foi estudado por Nsamba *et al.* (2014), uma vez que apresentou um menor teor em todos os elementos analisados. Relativamente ao carbonizado de co-pirólise, os resultados obtidos são da mesma ordem de grandeza dos apresentados por Alvarez *et al.* (2014b).

3.2.5. Ensaio de Lixiviação

3.2.5.1. Caracterização físico-química e mineral dos eluatos

Na Tabela 3.11 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização físico-química dos eluatos dos ensaios de lixiviação dos carbonizados. Os fluoretos e os cloretos não foram quantificados devido ao reduzido volume de eluato. Os sulfatos não foram quantificados no eluato do CG pela mesma razão.

Tabela 3.11. Caracterização físico-química dos eluatos dos carbonizados

Parâmetro	Unidades	CG		CP	
		Concentração	Desvio-padrão	Concentração	Desvio-padrão
pH	escala Sorensen	10,02	0,01	7,76	0,03
Condutividade	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	658	22,1	731	24,8
Sulfatos	mg.kg^{-1} bs	n. d.	n. d.	57,0	2,0
COD	mg.kg^{-1} bs	698	5,0	1543	6,0
SDT	mg.kg^{-1} bs	7729	712	8562	940

n. d.: não determinado

O CG exibiu características mais alcalinas do que o CP, o que pode ser devido à presença de óxidos na maior fração de cinzas presente no CG. Para carbonizados de gasificação provenientes de CA também foram registados valores de pH alcalinos (≈ 9) (Nsamba *et al.*, 2014).

O CP revelou uma maior libertação de carbono para o meio, representada pelo maior teor de COD, devido ao maior teor de carbono presente neste carbonizado comparativamente ao CG. O PC também apresentou uma maior libertação de sais para o meio.

A caracterização mineral dos eluatos (Tabela 3.12) foi realizada apenas para o CG, devido à quantidade limitada de massa do carbonizado CP.

Tabela 3.12. Caracterização mineral do eluato do carbonizado CG

Elemento químico	Concentração (mg.kg⁻¹ bs)	Desvio-Padrão (mg.kg⁻¹ bs)	% Solubilização
K	1415	50,1	14,11
Si	975	32,7	0,73
Na	52,92	3,14	21,42
Ca	22,63	1,74	0,47
Mg	9,33	0,14	0,34
Cr	1,03	0,055	0,082
As	0,0740	0,0026	9,70
Ti	<5,8	n.a.	<0,19
Al	<3,5	n.a.	<0,13
Ba	<1,64	n.a.	<2,31
Pb	<1,02	n.a.	n.a.
Mo	<1,00	n.a.	n.a.
Ni	<0,64	n.a.	<0,33
Fe	<0,61	n.a.	<0,010
Cd	<0,33	n.a.	n.a.
Sb	<0,12	n.a.	n.a.
Cu	<0,04	n.a.	n.a.
Zn	<0,013	n.a.	<0,015
Hg	<0,0011	n.a.	n.a.
Se	<0,009	n.a.	n.a.

Os elementos que apresentaram uma maior percentagem de solubilização foram essencialmente os metais alcalinos e alcalino-terrosos, tendo apresentado o K a maior percentagem de solubilização (14,11%). Estes dois grupos de metais são caracterizados por uma elevada mobilidade a partir de matrizes sólidas inorgânicas, em especial de cinzas ou de cinzas contendo carbono fixo (*black ashes*) (Supancic *et al.*, 2014).

Neste caso o mesmo se verifica para o Si, o que se verificou no eluato da CA. Embora não se tivesse verificado uma percentagem significativa de solubilização (0,73%), apresentou uma concentração significativa no eluato (975 mg.kg⁻¹ bs). Tal como foi referido anteriormente na secção 3.1.3.1, o Si encontra-se na forma solúvel para um intervalo de pH entre 4 e 11 (Zuhl & Amjad, 2013), tendo sido o pH final do eluato de 10,02.

Na literatura não foi encontrada informação relativa à caracterização mineral de eluatos de carbonizados de gasificação.

3.2.5.2. Caracterização e classificação ecotoxicológica

Os resultados obtidos na caracterização ecotoxicológica dos eluatos dos carbonizados são apresentados na Tabela 3.13. A caracterização ecotoxicológica foi realizada com e sem a correção do pH para aproximadamente 8,0, o qual corresponde ao valor de pH tolerável pela bactéria (Waters & Lloyd, 1985)). O pH foi ajustado com uma solução HCl 0,1 M.

Tabela 3.13. Ecotoxicidade dos eluatos dos carbonizados para a bactéria *V. fischeri*, para o tempo de exposição de 30 min

	CG		PC	
	CE ₅₀ (% v/v) 30 min	Desvio-padrão (% v/v)	CE ₅₀ (% v/v) 30 min	Desvio-padrão (% v/v)
Sem correção do pH	9,0	0,85	>99,0	n.a.
Com correção do pH	>99,0	n.a.	>99,0	n.a.

Os resultados obtidos pela aplicação do critério SCT são apresentados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14. Caracterização ecotoxicológica dos eluatos dos carbonizados de acordo com o critério SCT

	CG		PC	
	Ecotoxicidade (UT) 30 min			
Sem correção do pH	11,1	Classe 2	<1	Classe 1
Com correção do pH	<1	Classe 1	<1	Classe 1

O CG apresentou um nível de ecotoxicidade significativo (CE₅₀ <10%) no eluato em que o pH não foi corrigido, enquanto o PC não revelou ecotoxicidade para nenhum caso. A redução da ecotoxicidade do eluato do CG com a correção do pH pode estar associada quer ao efeito direto do pH sobre a bactéria *V. fischeri*, quer à precipitação de algumas espécies químicas a pH 8,0, responsáveis pela ecotoxicidade do eluato a pH alcalino. A Tabela 3.15 apresenta a comparação dos resultados da caracterização físico-química do eluato do CG com os valores-limite do critério CEMWE.

Tabela 3.15. Comparação dos resultados da caracterização físico-química do eluato do CG com os valores-limite do critério CEMWE

Elemento químico	CG (mg.L ⁻¹)	Valores-limite definidos no CEMWE (mg.L ⁻¹)
As	0,0073	0,05
Cd	<0,032	0,2
Cr	0,10	0,5
Cu	<0,04	0,5
Hg	<0,0011	0,05
Ni	<0,063	0,5
Pb	<0,1	0,5
Zn	<0,013	2

A Tabela 3.15 permite concluir que o eluato do CG não revelou evidências de toxicidade.

Na literatura não foram encontrados estudos ecotoxicológicos para eluatos de carbonizados de gasificação.

3.2.6. Caracterização textural

Na Tabela 3.16 apresentam-se os principais parâmetros texturais dos carbonizados, obtidos a partir das isotérmicas de adsorção – dessorção de N₂ (Figura 3.3). De referir que o método mais utilizado para a determinação da área superficial de um adsorvente é o método BET (Brunaur-Emmet-Teller) (Rouquerol *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2013; Bernardo *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2014), pelo que foi este também o método utilizado no presente trabalho para o cálculo da área superficial dos carbonizados.

Tabela 3.16. Caracterização textural dos carbonizados (Godinho *et al.*, 2015)

	CG	CP
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	62,9	5,1
V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	0,02	0,0005
V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	0,04	0,009
V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	0,02	0,009
Abertura média de poro (nm)	6,3	7,4

S_{BET} – Área superficial aparente; V_{micro} – Volume microporoso; V_{total} – Volume total de poros; V_{meso} – Volume mesoporoso

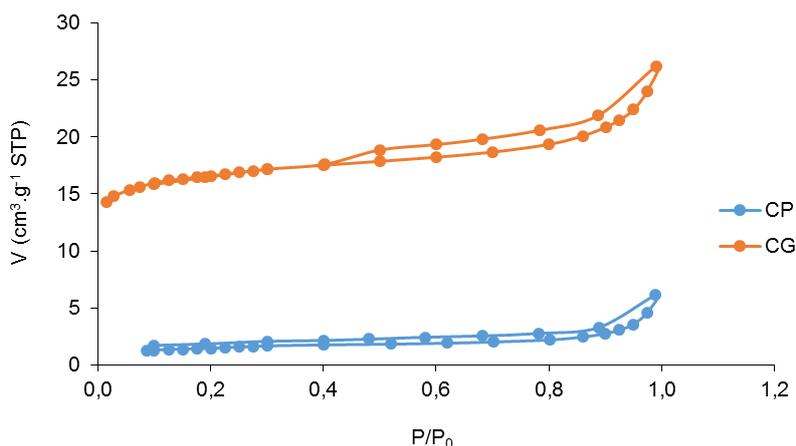


Figura 3.3. Isotérmicas de adsorção – dessorção de N₂ dos carbonizados CP e CG

A isotérmica obtida para o carbonizado CG parece ser uma mistura de tipo I, associada a microporos, e tipo IV, indicativa da presença de mesoporos (Sing *et al.*, 1985). A histerese presente nesta isotérmica é de tipo H4, associada a poros em fenda bastante estreitos.

O carbonizado CP apresenta uma baixa adsorção de azoto em toda a gama de pressões relativas o que indica que este material é não poroso na gama micro e mesoporosa.

De acordo com as isotérmicas, o carbonizado CG apresenta uma área superficial aparente mais elevada, assim como maior volume microporoso e mesoporoso.

Na Tabela 3.17 são comparados os resultados da área superficial dos carbonizados estudados no presente trabalho, com valores presentes na literatura relativos a carbonizados utilizados em estudos de adsorção de Cr³⁺.

Tabela 3.17. Comparação das áreas superficiais dos carbonizados estudados no presente trabalho com valores referidos na literatura

Adsorvente	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Referência bibliográfica
CG	62,9	(Godinho <i>et al.</i> , 2015)
CP	5,1	(Godinho <i>et al.</i> , 2015)
Carbonizado de pirólise de casca de carvalho	2,73	(Mohan <i>et al.</i> , 2011)
Carbonizado de pirólise de madeira carvalho	1,88	(Mohan <i>et al.</i> , 2011)
Carbonizado de pirólise de <i>Firmiana simplex</i>	6,3	(Li <i>et al.</i> , 2010)
Carbonizado de pirólise de lamas de ETAR	67,6	(Tan <i>et al.</i> , 2015)
Carvão ativado comercial	1565	(Mohan <i>et al.</i> , 2006)
Carvão ativado de fibra de casca de coco	512	(Mohan <i>et al.</i> , 2006)

O CG apresentou uma área superficial semelhante ao carbonizado de pirólise de lamas de ETAR. A área superficial do CP foi muito reduzida e na mesma ordem de grandeza do carbonizado de pirólise de *Firmiana simplex*.

3.2.7. Determinação do pH_{pzc}

Os valores de pH_{pzc} dos carbonizados foram determinados através da interseção da curva do ΔpH vs pH inicial com o eixo das abscissas (Figuras 3.4 e 3.5).

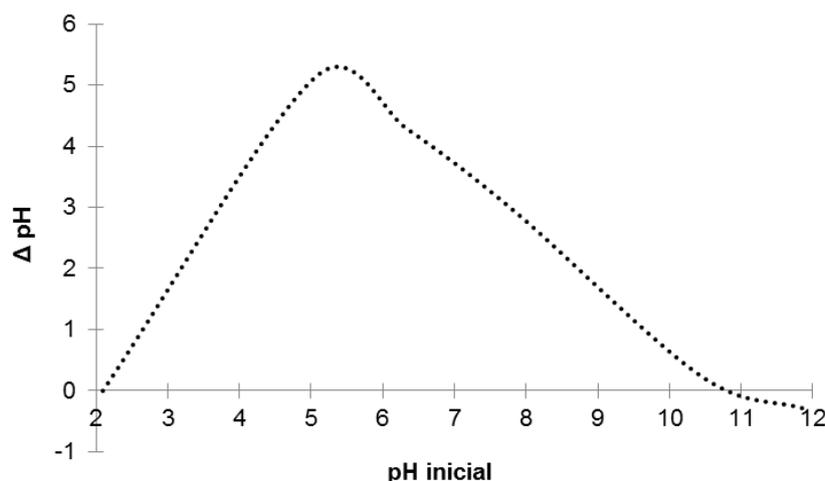


Figura 3.4. Curva do ΔpH vs pH inicial do CG

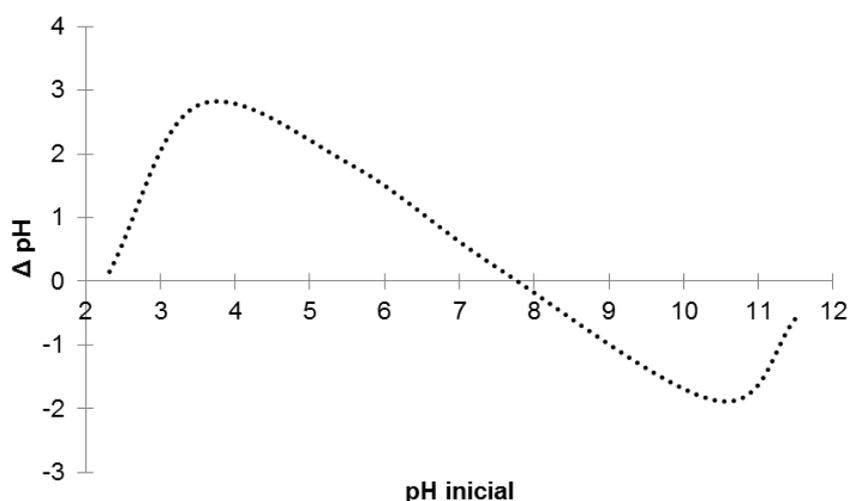


Figura 3.5. Curva do ΔpH vs pH inicial do CP

Ambos os carbonizados apresentaram natureza alcalina, como já se tinha verificado na caracterização físico-química dos seus eluatos. Os valores obtidos de pH_{pzc} foram de ≈ 11 , para o CG, e ≈ 8 , para o CP, o que indica que, para estes valores de pH , a superfície dos carbonizados apresenta carga nula. Nos ensaios de adsorção foram utilizados valores de pH iniciais entre 3 e 5, o que deixa antever que estes

carbonizados apresentam cargas positivas na sua superfície para a gama de pH utilizada durante os ensaios de adsorção, uma vez que $pH_{\text{ensaios adsorção}} < pH_{pzc}$ (Mohan *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2015).

Sun *et al.* (2014) e Tan *et al.* (2015) indicam que para diferentes carbonizados (carbonizado de pirólise de lamas de ETAR (Tan *et al.*, 2015), carbonizados de pirólise palha de arroz, palha de algodão, palha de trigo, palha de milho e ramos resultantes da poda do choupo (Sun *et al.*, 2014) foram também determinados valores de pH_{pzc} alcalinos.

3.3. Ensaio de remoção de Cr^{3+}

3.3.1. Estudo dos efeitos do pH inicial e da massa de carbonizado na adsorção de Cr^{3+}

Os ensaios de adsorção de Cr^{3+} compreenderam, numa primeira fase, o estudo do efeito do pH inicial e da massa de carbonizado no processo de adsorção.

O pH inicial do meio afeta a especiação dos iões metálicos, a carga elétrica à superfície do adsorvente (pH_{pzc}) e a interação física ou química entre os metais e os locais ativos na superfície do adsorvente (Li *et al.*, 2010; Mendes, 2013; Bernardo *et al.*, 2013; Feizi & Jalali, 2015). A massa de adsorvente também pode ter uma forte influência na alteração do pH do meio, para além de estar diretamente associada ao número de locais ativos que participam na adsorção (Godinho *et al.*, 2015).

Nos ensaios de adsorção do Cr^{3+} , os valores de pH foram medidos e corrigidos no início dos ensaios e foram depois medidos novamente no seu final.

Os resultados experimentais obtidos no estudo do efeito do pH inicial e da massa de carbonizado no processo de adsorção do Cr^{3+} são apresentados nas Figuras 3.6 e 3.7.

No CG verificou-se um aumento abrupto do pH para razões L/S inferiores a 800 mL.g^{-1} e para todos os valores de pH iniciais estudados (Figura 3.6).

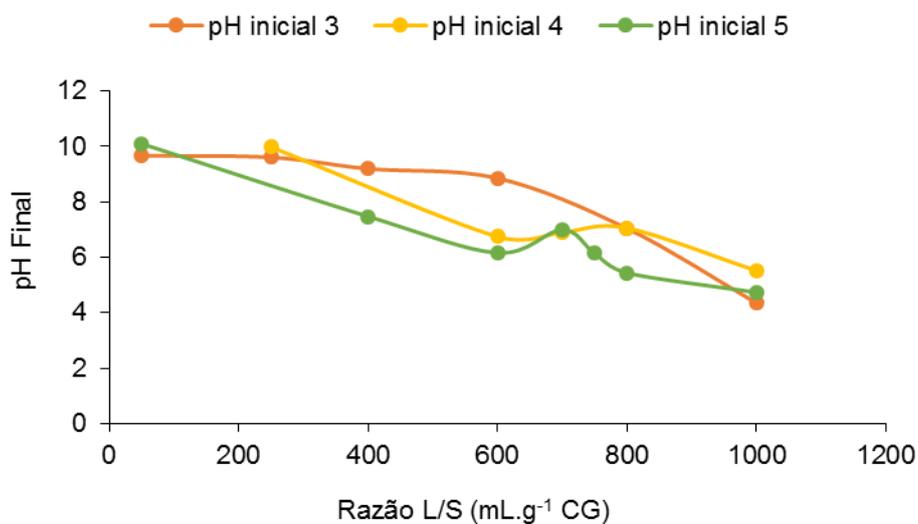


Figura 3.6. Evolução do pH final com a razão L/S do carbonizado CG, para os valores de pH inicial de 3, 4 e 5

Para o CP verificou-se um aumento mais acentuado do pH final nas razões L/S de 50 e 100 mL.g⁻¹. Para as restantes razões, o pH final aumentou apenas muito ligeiramente (Figura 3.7).

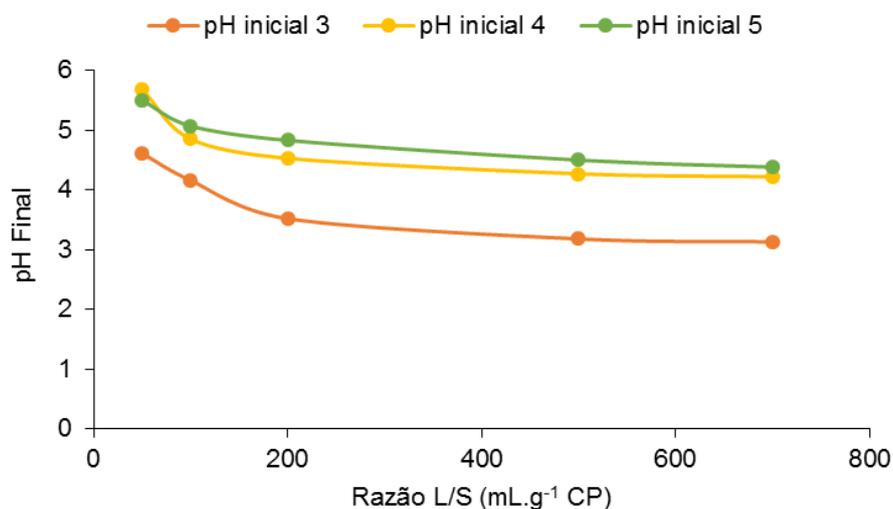


Figura 3.7. Evolução do pH final com a razão L/S do carbonizado CP, para os valores de pH inicial de 3, 4 e 5

Conhecendo-se os valores de pH finais dos ensaios, foi possível prever que tipo de mecanismos de remoção de Cr³⁺ poderiam prevalecer em cada ensaio. Para o efeito foi tido em conta a especiação do Cr para diferentes valores de pH (Figura 3.8).

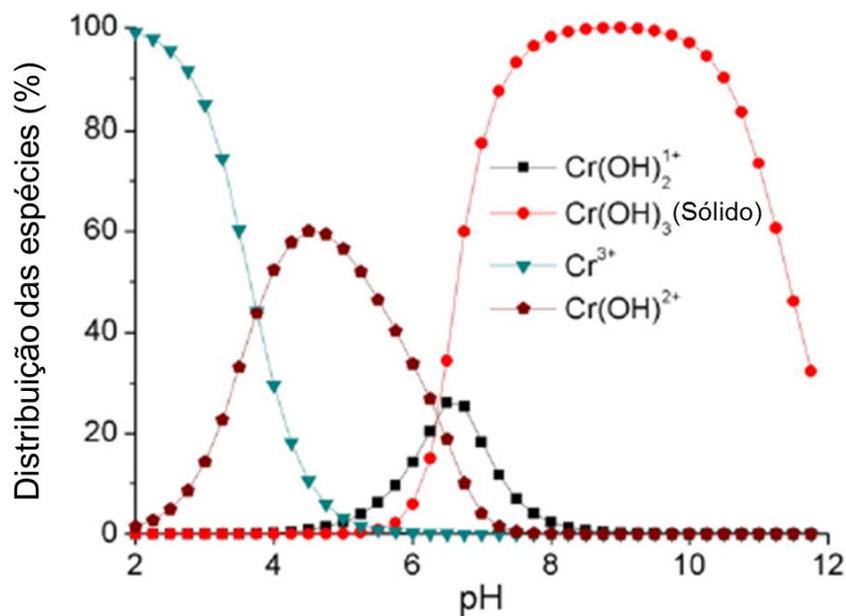


Figura 3.8. Diagrama da especiação do Cr em função do pH (Li *et al.*, 2010)

Para valores de pH superiores a 5,5 ocorre a precipitação de Cr. Para valores de pH inferiores a 5,5, o Cr encontra-se predominante em formas solúveis (Li *et al.*, 2010; Fonseca-Correa *et al.*, 2013).

Para o carbonizado CG obtiveram-se percentagens de remoção de Cr^{3+} de aproximadamente 100%, relativamente a todos os valores de pH estudados, para as razões L/S inferiores a 800 mL.g^{-1} (Figura 3.9. a). Esta remoção acentuada deveu-se à precipitação do Cr durante os ensaios, causada pelo aumento do pH do meio.

Os melhores resultados de adsorção do Cr^{3+} para o CG foram obtidos para o valor de pH inicial de 5 e para as razões L/S entre 800 e 1000 mL.g^{-1} , uma vez que o pH final dos meios foi inferior a 5,5 e os valores de capacidade de adsorção, q_t , foram dos mais elevados que foram registados, tendo-se situado entre 12 e 26 $\text{mg Cr}^{3+}.\text{g}^{-1}$ CG (Figura 3.9. b) (Godinho *et al.*, 2015). É de referir que durante os ensaios de adsorção foram registados valores de q_t superiores a este intervalo para o carbonizado CG (pH inicial = 3; L/S = 800 mL.g^{-1} ; $q_t = 55,8 \text{ mg Cr}^{3+}.\text{g}^{-1}$ CG). Contudo, esses valores foram obtidos em meios em que o pH final se situou acima de 5,5, pelo que, nestes ensaios, os processos de precipitação terão predominado sobre os processos de adsorção.

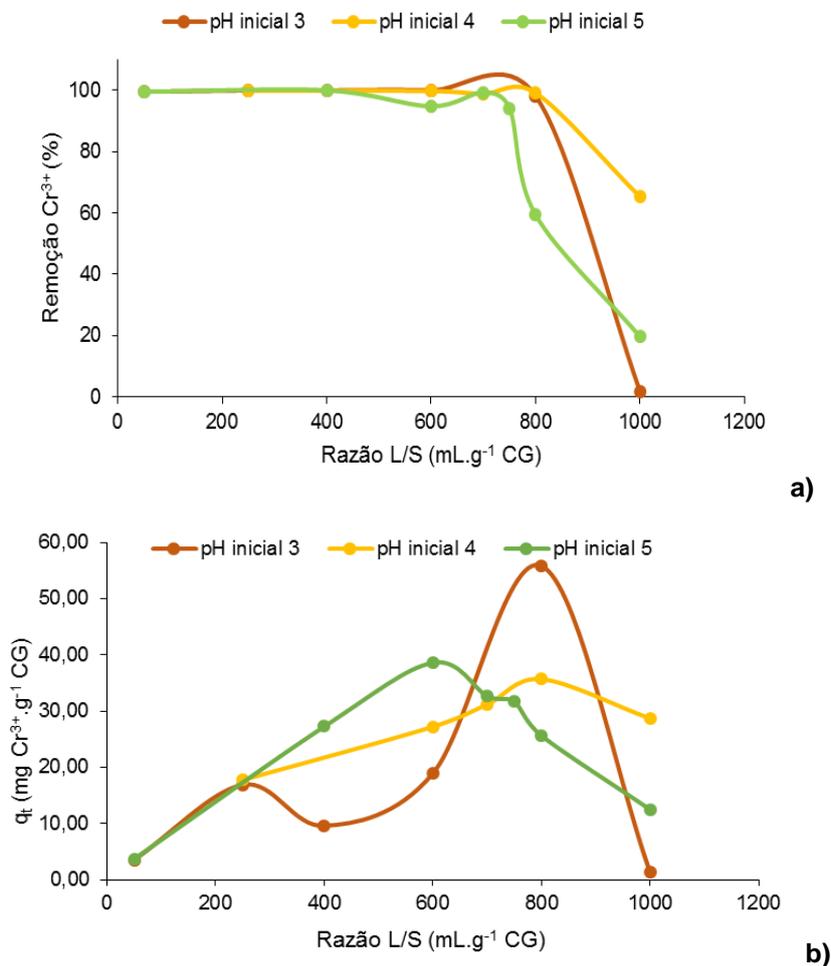


Figura 3.9. Percentagem de remoção (a) e capacidade de adsorção (b) de Cr^{3+} pelo CG para diferentes valores de pH iniciais e razões L/S

O carbonizado CP apresentou percentagens de remoção de Cr^{3+} inferiores às do carbonizado CG (Figura 3.10 a). Embora para a razão L/S de 50 mL.g^{-1} tivesse ocorrido um aumento do pH do meio até ao valor de 5,5, este não terá sido suficiente para precipitar todo o Cr^{3+} .

Para um pH inicial de 5, o CP apresentou, para quase todas as razões L/S estudadas, os resultados mais elevados de remoção de Cr^{3+} , uma vez que os valores de q_t foram os mais elevados (Figura 3.10 b). Não obstante o pH inicial de 5 ter correspondido à condição ótima de pH para o carbonizado CP, este apresentou percentagens de remoção (<30%) e capacidades de adsorção de Cr^{3+} (0,76-2,56 $\text{mg Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1} \text{CP}$) inferiores às do carbonizado CG (Godinho *et al.*, 2015).

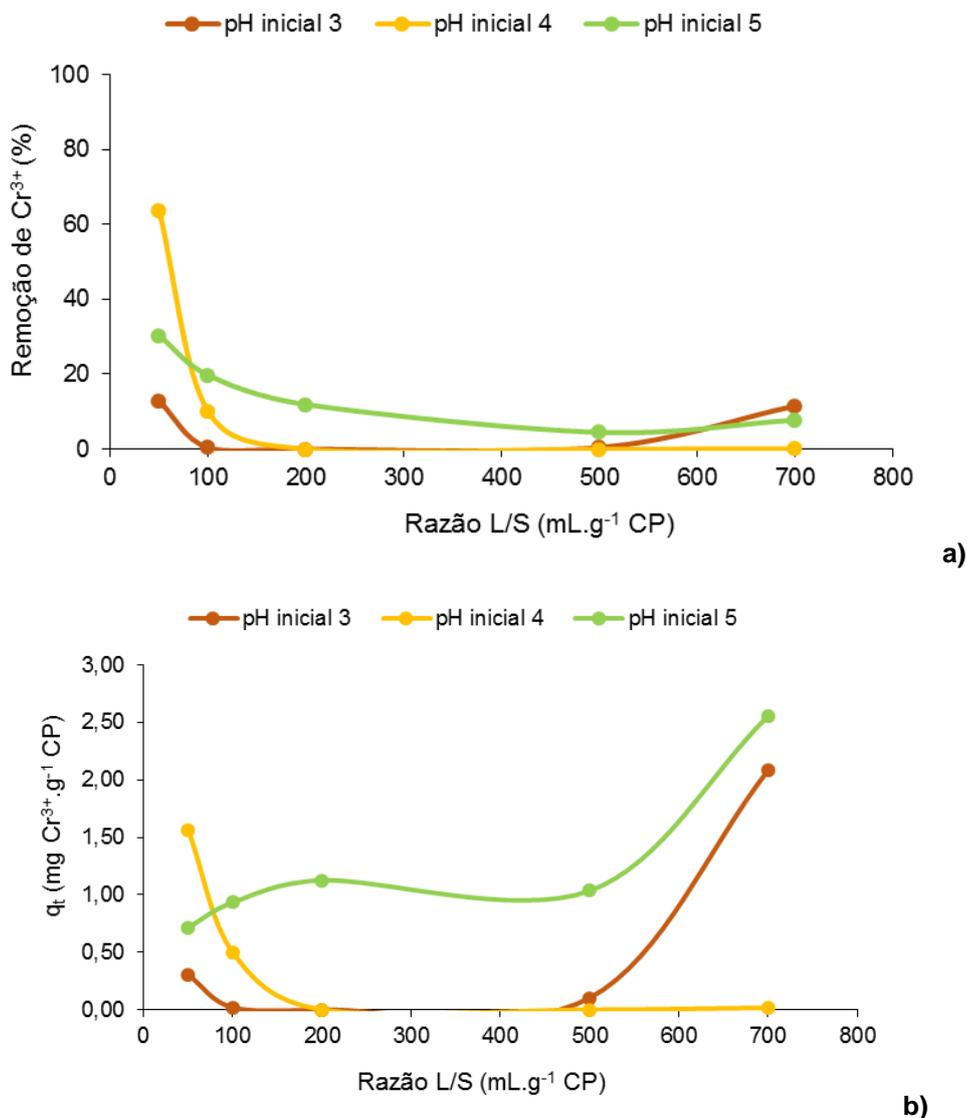


Figura 3.10. Percentagem de remoção (a) e capacidade de adsorção (b) de Cr^{3+} pelo CP para diferentes valores de pH iniciais e razões L/S

Tan *et al.* (2015) obtiveram percentagens de remoção de Cr^{3+} muito elevadas ($\approx 85\%$). Contudo, estes autores não procuraram limitar os processos de precipitação do Cr devido à alteração de pH do meio, pelo que as elevadas remoções terão sido devidas a processos de precipitação causados pelo aumento do pH do meio com a adição de carbonizado de pirólise de lamas de ETAR.

Na literatura são relatados estudos de adsorção de Cr^{3+} em que o pH ótimo é de aproximadamente 2 (Miretzky & Cirelli, 2010; Pan *et al.*, 2013). Os resultados do presente trabalho não confirmam estes dados da literatura, embora a diferença possa ser explicada pelo carácter mais ácido dos carbonizados

citados na literatura, o que se opõe ao carácter alcalino dos carbonizados utilizados no presente trabalho.

3.3.2. Estudo do efeito do tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorbato – estudo cinético

Como foi referido no Capítulo anterior foram utilizadas as razões L/S de 1000 mL.g⁻¹ CG e 700 mL.g⁻¹ CP utilizando um solução de Cr³⁺ com uma concentração de 50 mg.L⁻¹ e com pH inicial de 5, com tempos de contacto entre 30 min e 120 h.

Os resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de cinética de remoção do Cr³⁺ encontram-se expressos nas Figura 3.12 e 3.13, bem como as linhas que traduzem os ajustamentos dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

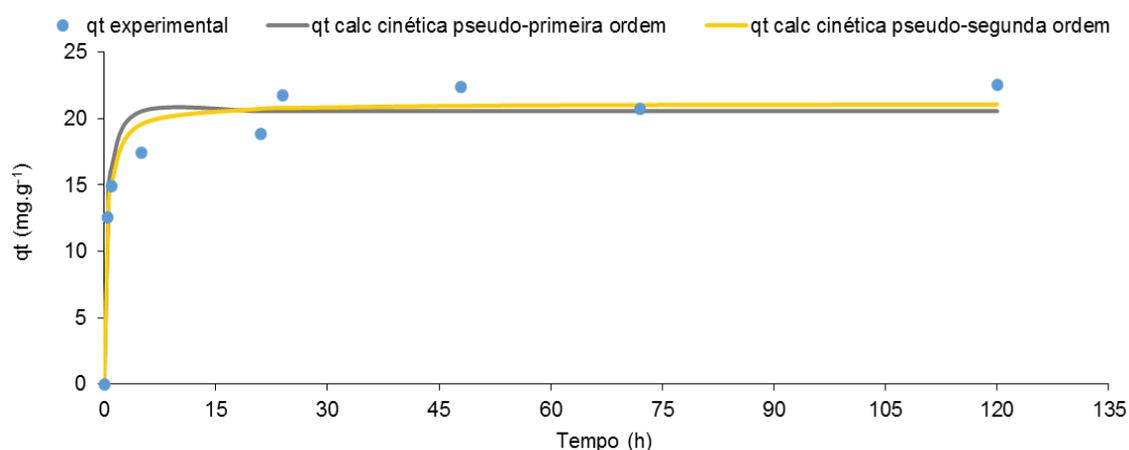


Figura 3.11. Estudo cinético de remoção do Cr³⁺ pelo carbonizado CG

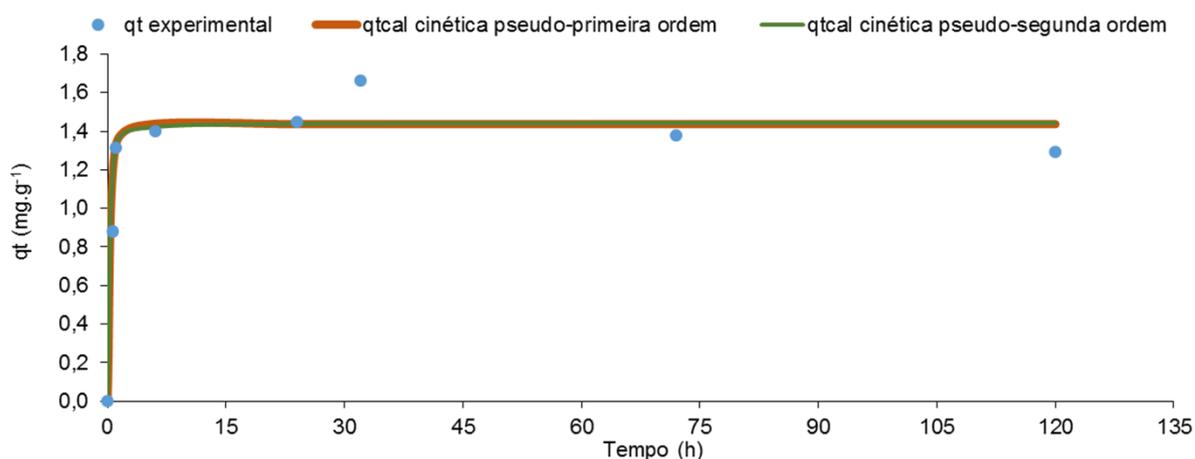


Figura 3.12. Estudo cinético de remoção do Cr³⁺ pelo carbonizado CP

Registou-se um aumento significativo do q_t nas primeiras 12 horas, para ambos os carbonizados. Ao fim de 24 horas atingiu-se o equilíbrio, tendo sido o valor de q_t constante ao longo das restantes horas.

Na Tabela 3.18 apresentam-se os parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 3.18. Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos pela modelação das cinéticas de adsorção de Cr^{3+}

Modelo	Parâmetros	Adsorvente	
		CG	CP
Cinética de pseudo-primeira ordem	q_e (mg.g^{-1})	20,54	1,44
	K_f (h^{-1})	1,57	2,48
	SMQ*	25,12	0,0751
	R^2	0,939	0,958
Cinética de pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g^{-1})	21,12	1,44
	K_s ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	0,12	7,23
	SMQ*	14,05	0,0749
	R^2	0,966	0,959

* - Soma dos Mínimos Quadrados

Para ambos os carbonizados, o modelo que apresentou o melhor ajustamento foi a cinética de pseudo-segunda ordem, devido aos valores mais elevados de R^2 (0,966, para o CG, e 0,959, para o CP). No caso do CP, também se pode afirmar que os resultados obtidos experimentalmente seguem ambos os modelos cinéticos, pois apresentaram valores de R^2 muito próximos (0,958, para a cinética de pseudo-primeira ordem, e 0,959, para a cinética de pseudo-segunda ordem). O CG apresentou um q_e mais elevado do que o CP, revelando uma melhor capacidade de adsorção do Cr^{3+} , o que poderá estar associado à sua área superficial e volume microporoso superiores.

Os valores experimentais obtidos neste estudo cinético foram comparados com estudos publicados na literatura, nos quais foram utilizados adsorventes, com características diferentes dos adsorventes utilizados no presente trabalho, para a remoção de Cr^{3+} (Tabela 3.18). Todos os resultados apresentados são de carbonizados não ativados.

Comparando os resultados obtidos com os da literatura pode-se constatar que o CG apresentou um bom desempenho relativamente à adsorção de Cr^{3+} ($q_e = 21,12 \text{ mg.g}^{-1}$).

De modo semelhante ao que foi observado no presente trabalho, indica-se na literatura que o modelo que melhor explica a remoção do Cr^{3+} é a cinética de pseudo-segunda ordem. A cinética de pseudo-segunda ordem está associada a trocas iónicas entre iões metálicos divalentes (Qiu *et al.*, 2009), o que poderá ajudar a compreender o mecanismo no qual se dá a adsorção do Cr^{3+} , sendo verificado neste estudo, como se poderá verificar na secção 3.3.4, mais adiante.

Tabela 3.19. Comparação dos resultados experimentais obtidos no estudo da cinética de remoção de Cr³⁺ com dados publicados na literatura

Adsorvente	C _o Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	Razão L/S de adsorvente (mL.g ⁻¹)	Cinética de pseudo-primeira ordem			Cinética de pseudo-segunda ordem			Referência bibliográfica
			q _e (mg.g ⁻¹)	K _f (h ⁻¹)	R ²	q _e (mg.g ⁻¹)	K _s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²	
GC	50	1000	20,54	1,57	0,939	21,12	0,12	0,966	No presente estudo
CP	50	700	1,44	2,48	0,9584	1,44	7,23	0,9585	No presente estudo
Carbonizados de <i>Firmiana simplex</i>	50	100	4,52	3,32	0,986	4,74	6,6	0,999	(Li <i>et al.</i> , 2010)
Carvão ativado de fibra de casca de coco	50	10000	5,76	4,26	0,964	9,49	5,59	0,994	(Mohan <i>et al.</i> , 2006)
Carbonizado de pirólise de madeira de carvalho	60	100	2,75	3,00	0,717	3,00	3,00	0,5934	(Mohan <i>et al.</i> , 2011)
Carbonizado de pirólise de casca de carvalho	60	100	3,18	3,18	0,5030	3,37	3,37	0,5934	(Mohan <i>et al.</i> , 2011)

C_o Cr³⁺:Concentração inicial de Cr³⁺; q_e: quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio; K_f: constante de pseudo-primeira ordem; K_s: constante de pseudo-segunda ordem

É de realçar que o CG obteve um desempenho significativamente superior aos resultados encontrados na literatura.

3.3.3. Estudo do efeito da concentração inicial de Cr^{3+} – isotérmicas de adsorção

Como foi referido anteriormente, o estudo do efeito da concentração inicial de Cr^{3+} foi realizado apenas para o CG, pois o CP apresentou resultados de remoção de Cr^{3+} relativamente reduzidos comparativamente ao CG. As concentrações teóricas que foram selecionadas para serem ensaiadas neste estudo variaram entre 10 a 250 mg.L^{-1} , com um valor de pH inicial de 5 e uma razão L/S de 1000 mL.g^{-1} .

O aumento da concentração inicial de Cr^{3+} provocou a diminuição do pH dos meios em que decorreram os ensaios de adsorção (Figura 3.13). Para as concentrações mais baixas de Cr^{3+} ($<50 \text{ mg.L}^{-1}$), o pH foi condicionado pela massa de carbonizado utilizada, enquanto que para as concentrações mais elevadas, o pH foi condicionado pela presença de massas elevadas de Cr^{3+} .

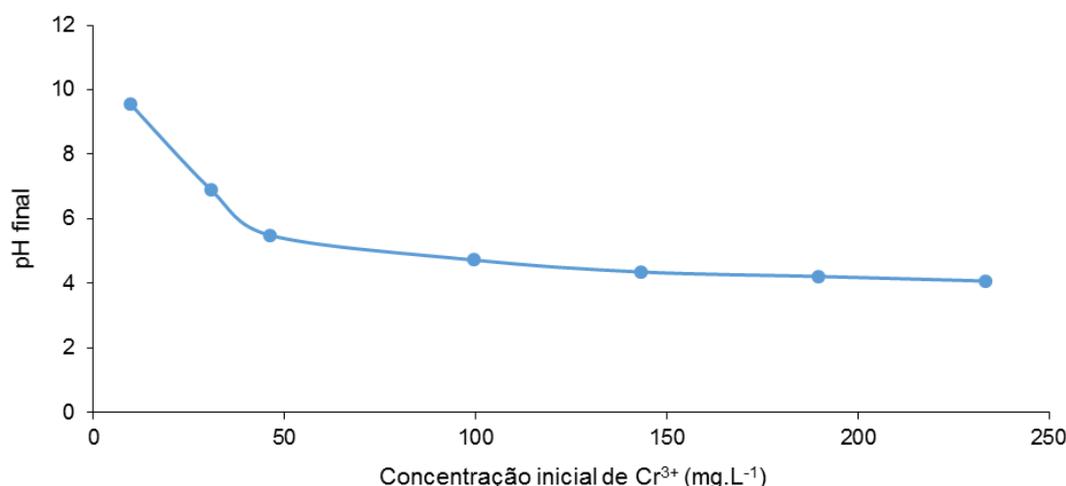
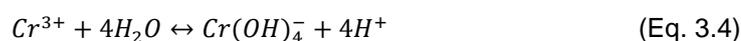
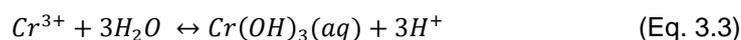
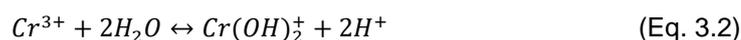
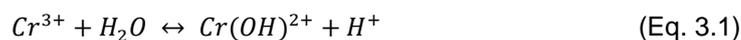


Figura 3.13. Evolução do pH final dos ensaios de adsorção com o aumento da concentração inicial de Cr^{3+}

Para as concentrações mais elevadas de Cr^{3+} ($>50 \text{ mg.L}^{-1}$), o pH tendeu para um valor constante de 4. Este fenómeno é devido à dissociação da molécula de água pelo ião Cr^{3+} . Hiroishi *et al.* (1998) explicam esta dissociação através das equações 3.1 a 3.4:



Durante a dissociação da molécula da água pelo ião Cr^{3+} dá-se a libertação do ião H^+ . Desta forma, aumenta a concentração de H^+ no meio, ocorrendo a acidificação da solução (Volzone *et al.*, 1993; Hiroishi *et al.*, 1998).

A modelação matemática foi realizada com as isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Sips, tal como foi referido anteriormente. Os resultados são apresentados na Figura 3.14.

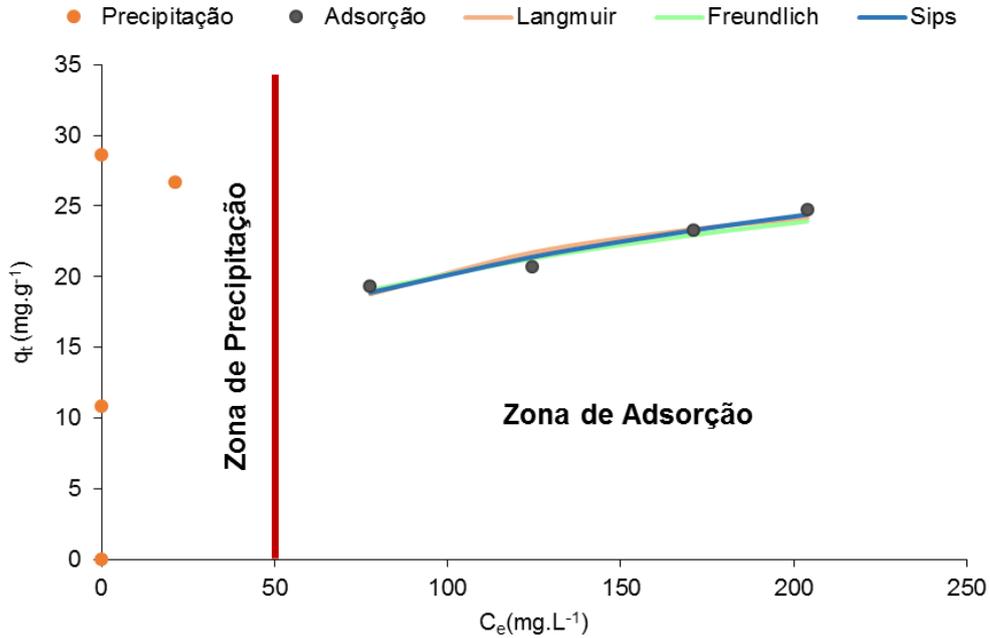


Figura 3.14. Isotérmicas de adsorção para o CG.

Para concentrações de Cr^{3+} inferiores a 50 mg.L^{-1} ocorreu a precipitação do metal, devido ao aumento do pH do meio causado pela adição do carbonizado CG. Assim, a modelação apenas foi aplicada para as concentrações de Cr^{3+} entre 50 e 250 mg.L^{-1} , uma vez que para estas concentrações o pH se manteve abaixo de $5,5$, o que garante que o processo de remoção do metal terá ocorrido fundamentalmente por adsorção.

Após o ajustamento dos modelos das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Sips, foi possível obter-se os parâmetros desses modelos que se encontram apresentados na Tabela 3.20.

Tabela 3.20. Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Sips de adsorção de Cr³⁺ pelo carbonizado CG

Modelo	Parâmetros	CG
Isotérmica de Langmuir	q_e (mg.g ⁻¹)	29,34
	b (L.mg ⁻¹)	0,023
	SMQ*	1,636
	R ²	0,909
Isotérmica de Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	6,83
	n (adimensional)	4,24
	SMQ*	0,519
	R ²	0,955
Isotérmica de Sips	Q_m (mg.g ⁻¹)	2,52
	K_S ((L.mg ⁻¹) ⁿ)	2,34
	n_S (adimensional)	0,266
	SMQ*	0,778
	R ²	0,956

* - Soma dos Mínimos Quadrados

As isotérmicas de Freundlich e de Sips foram as que se ajustaram melhor aos resultados obtidos experimentalmente. Prevê-se assim que o processo de adsorção tenha ocorrido em multicamada (Sips, 1950; Hamdaoui & Naffrechoux, 2007; Jeppu & Clement, 2012).

3.3.4. Mecanismos de adsorção

Neste ensaio pretendeu-se compreender que tipos de mecanismos poderiam ocorrer durante a adsorção do Cr³⁺ pelo CG, nomeadamente se estariam envolvidas trocas iónicas.

Para o ensaio em branco realizado (água ultrapura + CG; razão L/S de 1000 mL.g⁻¹ e pH inicial 5) a concentração destes elementos encontrava-se abaixo dos limites de quantificação.

Após a realização do ensaio de adsorção de Cr³⁺ (pH inicial: 5; razão L/S: 1000 mL.g⁻¹; tempo de contacto: 24 h; concentração inicial de Cr³⁺: 50 mg.L⁻¹), procedeu-se à quantificação, no eluato, de metais alcalinos e alcalino-terrosos e Al, para além do Cr³⁺. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.15.

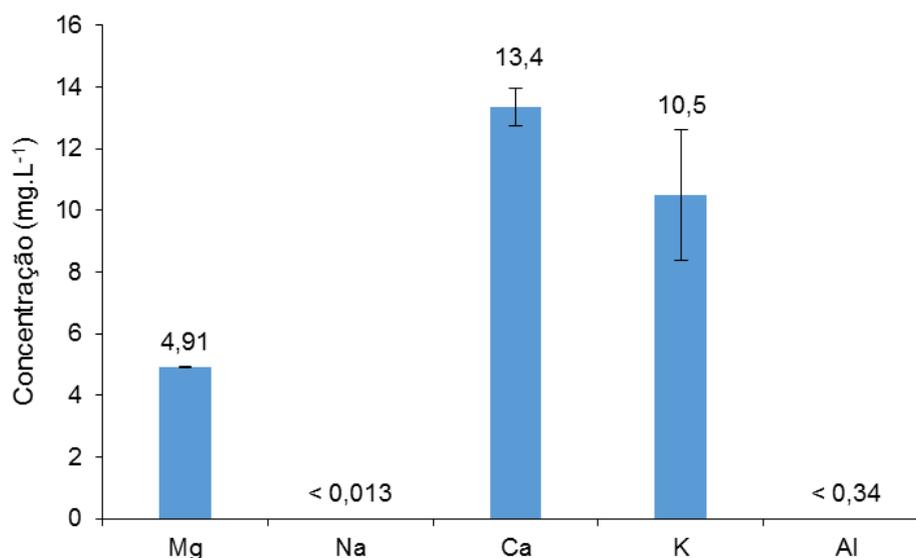


Figura 3.15. Dessorção de metais do CG durante o ensaio de adsorção de Cr³⁺

Os elementos que foram dessorvidos durante o ensaio de adsorção foram o Ca, o K e o Mg, tendo o primeiro apresentado a concentração mais elevada. O Na não sofreu dessorção, pois a solução deveria estar saturada, devido à correção prévia de pH com NaOH. Para o Al também não se verificou qualquer tipo de dessorção. Deste modo, conclui-se que a adsorção do Cr³⁺ terá ocorrido por troca iônica com o Ca, o K e o Mg. Na literatura também se encontram relatadas trocas iônicas de Cr³⁺ com os íons Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ presentes em carbonizados (Tan *et al.*, 2015).

Também foi determinado o COD para se compreender se o CG libertaria algum C para o meio. Após o ensaio de adsorção, a solução apresentou uma concentração de COD de 74,03 mg.L⁻¹. A concentração inicial de COD (antes da adição do adsorvente CG) era de 4,15 mg.L⁻¹. Desta forma pode-se afirmar que o CG libertou C para a solução durante a adsorção, o que poderá indicar possíveis trocas de compostos orgânicos presentes na estrutura do CG. Não foram encontrados estudos na literatura que referissem este fenómeno, pelo que este assunto merece uma análise futura mais detalhada.

Foi realizada também a caracterização ecotoxicológica da solução contendo Cr³⁺ antes e após o ensaio de adsorção, de modo a determinar-se em que medida a adsorção do metal no CG reduziria a ecotoxicidade devida ao Cr³⁺. Na Tabela 3.21 estão apresentados os resultados dessa caracterização ecotoxicológica.

Tabela 3.21. Caracterização ecotoxicológica antes e após o ensaio de adsorção para a bactéria *V. fischeri*, sem correção de pH

	CG	
	CE ₅₀ (% v/v) 30 min	Desvio-padrão (% v/v)
Antes do ensaio de adsorção	11,0	0,60
Após o ensaio de adsorção	>99,0	n.a.

A solução de Cr^{3+} (antes do ensaio), com uma concentração inicial de $\approx 50 \text{ mg.L}^{-1}$, apresentou um nível de ecotoxicidade relativamente elevado ($\text{CE}_{50} 30 \text{ min} = 11,0\% \text{ v/v}$). Após o ensaio, a solução, com menos 34,4% de Cr^{3+} , não apresentou ecotoxicidade para a bactéria.

Na Tabela 3.22 estão representados os resultados obtidos pelo critério SCT.

Tabela 3.22. Classificação ecotoxicológica de acordo com o critério SCT, antes e após os ensaios de adsorção

	CG	
	Ecotoxicidade (UT)	
Antes do ensaio de adsorção	9,09	Classe 2
Após o ensaio de adsorção	<1	Classe 1

Antes do ensaio de adsorção, a solução de Cr^{3+} revela uma ecotoxicidade significativa (Classe 2) e após o ensaio não apresentou ecotoxicidade (Classe 1). Na literatura não foram encontrados estudos de avaliação ecotoxicológica e de libertação de C para o meio antes e após os ensaios de adsorção de Cr^{3+}

(Esta página foi deixada propositalmente em branco)

4. CONCLUSÕES

Os carbonizados de gasificação (CG) e co-pirólise (CP) exibiram uma composição rica em Si, devido à utilização da CA como material combustível nos ensaios de gasificação e co-pirólise.

O CG apresentou uma quantidade significativa de metais alcalinos e alcalino-terrosos, pelo facto de ter sido utilizada uma percentagem de 100% (m/m) de CA no ensaio de gasificação e também pelo facto deste resíduo do arroz ser muito rico nestes elementos. No CP registou-se uma quantidade menos significativa destes metais, pois no ensaio de co-pirólise foi utilizada uma massa considerável de PE (80% m/m). Uma vez que o PE é rico em Ti, o CP apresentou uma importante percentagem deste metal na sua composição.

Uma fração mássica significativa do CG era constituída por cinzas, o que pode explicar a sua natureza mais alcalina do que o CP. O maior teor de cinzas do CG é devido à utilização exclusiva de CA no ensaio de gasificação que lhe deu origem, pois ocorreu a oxidação de alguma fração da matéria orgânica. No CP, a sua maior fração mássica era composta por matéria volátil, devido à elevada percentagem de PE que foi utilizado nos ensaios de co-pirólise.

Os eluatos dos materiais de partida não revelaram nenhum nível de ecotoxicidade, tanto na caracterização ecotoxicológica como para os critérios SCT e CEMWE. No caso dos carbonizados, o CG apresentou alguma ecotoxicidade antes da correção de pH, pois a adição do carbonizado promoveu o aumento do pH do meio para um valor acima daquele que é suportado pela bactéria *V. fischeri*. Após a correção de pH, o eluato não apresentou qualquer evidência de ecotoxicidade. Para o CP, a classificação foi feita utilizando-se a caracterização ecotoxicológica e o critério SCT, não tendo este carbonizado revelado evidências de ecotoxicidade.

Na caracterização textural, o CG revelou melhores características texturais do que o CP, nomeadamente no que diz respeito à área superficial ($62,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o CG e $5,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o CP) e ao volume de microporos ($0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o CG e $0,0005 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o CP). Estas características favorecem a melhor capacidade de adsorção de Cr^{3+} por parte do CG.

No que concerne aos ensaios de adsorção, o modelo que apresentou o melhor ajustamento no CG foi a cinética de pseudo-segunda ordem, o que indica que poderão ter ocorrido trocas iónicas durante o processo de adsorção, no CP ambos os modelos cinéticos apresentaram ajustamentos semelhantes. O CP apresentou um desempenho reduzido no estudo da cinética de remoção de Cr^{3+} , pelo que este carbonizado não foi avaliado no que diz respeito às isotérmicas de adsorção e aos mecanismos de adsorção.

Para o CG, as isotérmicas de adsorção de Cr^{3+} que melhor se ajustaram aos resultados experimentais foram as isotérmicas de Freundlich e de Sips, o que indica que adsorção ocorreu em multicamada. Nos ensaios dos mecanismos de adsorção, foi possível verificar que ocorreram trocas catiónicas entre o Cr^{3+} e os catiões Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} constituintes da matriz do CG.

De um modo global, o processo de adsorção de Cr^{3+} pelo carbonizado CG foi otimizado para as seguintes condições: pH inicial = 5; L/S = 1000 mL.g⁻¹; concentração inicial de Cr^{3+} = 50 mg.L⁻¹; tempo de contacto = 24 h.

A avaliação ecotoxicológica das soluções contendo Cr^{3+} , antes e após os ensaios de adsorção, permitiu concluir que o carbonizado CG reduziu a concentração de Cr^{3+} a um nível que se traduziu na ausência de ecotoxicidade na solução final obtida após o ensaio de adsorção.

Em suma, o CP apresentou alguma capacidade de adsorção do Cr^{3+} . Contudo, foi o CG que apresentou o melhor desempenho na remoção deste ião metálico, tanto pela sua capacidade de adsorção como pela sua natureza alcalina, o que promoveu a remoção deste ião tanto por precipitação como por adsorção.

5. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com a realização deste trabalho foi possível compreender o comportamento dos carbonizados de gasificação de CA e co-pirólise de PE e CA na remoção do Cr^{3+} em meio líquido.

No decorrer do trabalho foram surgindo diversas questões para as quais não foi possível encontrarem-se respostas por limitação de tempo, mas que ficam aqui transcritas como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da influência da variação da temperatura no processo de adsorção;
- Estudo da capacidade de adsorção dos carbonizados num efluente real;
- Avaliação da adsorção com a ativação prévia dos carbonizados;
- Estudo da adsorção em ensaios em coluna;
- Estudo da dessorção do crómio com vista à sua recuperação e regeneração dos carbonizados;
- Avaliação dos processos de adsorção e dessorção em ensaios à escala piloto.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEME (1998) French Ministry of Environment/Directorate for Prevention Pollution and Risk Control, *Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity: proposal* – CEMWE. ADEME (ed.), Paris, France.
- Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E. (2014) Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, pp. 309–14.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. (2014a) Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 128, pp. 162–169.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. (2014b) Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. *Bioresource Technology*, 170, pp. 132–137.
- André, R.N., Pinto, F., Miranda, M., Carolino, C., Costa, P. (2014) Co-Gasification of Rice Production Wastes. *Chemical Engineer Transactions*, 39, pp. 1633–1638.
- Aoyama, M., Tsuda, M., Cho, N.-S., Doi, S. (2000) Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves *Wood Science and Technology*, 34, pp. 55–63.
- APHA - American Public Health Association, AWWA - American Water Works Association, WEF - Water Environment Federation, 2005. *Standard Methods for Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WEF (ed.), 21st edition, Washington, USA.
- ASTM D1762-84 (2013), *Standard Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal*, American Society for Testing and Materials, USA.
- ASTM D2216-98 (2005) *Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass*. American Society for Testing and Materials, USA.
- ASTM D4239 (2002) *Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods*, American Society for Testing and Materials, USA.
- ASTM D5373 (2002) *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*, American Society for Testing and Materials, USA.
- Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Lopes, H., Fonseca, I. (2013) Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *Journal Colloid and Interface Science*, 409, pp. 158–165.
- Bernardo, M.S., Lapa, N., Barbosa, R., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Gulyurtlu, I., (2009) Chemical and ecotoxicological characterization of solid residues produced during the co-pyrolysis of plastics and pine biomass. *Journal of Hazard Materials*, 166, pp. 309–317.
- Calheiros, C.S.C., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M. (2014) Constructed Wetlands for Tannery Wastewater Treatment in Portugal: Ten Years of Experience. *International Journal of Phytoremediation*, 16, pp 859–870.
- Calvo, L.F., Gil, M. V, Otero, M., Morán, García, I. (2012) Gasification of rice straw in a fluidized-bed gasifier for syngas application in close-coupled boiler-gasifier systems. *Bioresource Technology*, 109, pp 206–214.

- Carvalho, C. (2014) *Barreiras à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz*. Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa.
- Carvalho, C., Lapa, N., Pinto, F. (2015) Barriers and opportunities of waste valorisation in rice agroindustry. *Proceedings of 2nd Discussion Forum on Industrial Ecology and Life-Cycle Management*, March 5-6, Coimbra, Portugal.
- Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hartlén, J., Hjelm, O., Kosson, D. S., Saweli, S. E., van der Sloot, H. A., Vehlou, J. (1997) *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Studies in Environmental Science 67, ELSEVIER.
- Chattopadhyay, B., Utpal, S., Mukhopadhyay, S. (2010) Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI). *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 14, pp. 97-101.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L. (2008) Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science Technology*, 42, pp. 5137–5143.
- Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L. (2014) Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164, pp. 47–54.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G. (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, pp. 8877–8884.
- Costa, P. (2006) *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*, Dissertação de Doutoramento, FCT-UNL, Lisboa.
- Costa, P., Pinto, F., Miranda, M., André, R., Rodrigues, M. (2014) Study of the Experimental Conditions of the Co-pyrolysis of Rice Husk and Plastic Wastes. *Chemical Engineer Transactions*, 39, pp. 1639–1644.
- Coutinho, F.M.B., Mello, I.L., Santa Maria, L.C. (2003) Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, 13, pp. 1–13.
- Czech, B., Joško, I., Oleszczuk, P. (2014) Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process. *Ecotoxicology and Environment Safe*, 104, pp. S69–S74.
- Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. *MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A Nº 176 — 1-8-1998*.
- Deveci, H., Kar, Y. (2013) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, pp. 190–196.
- DG Enterprise and Industry (2014a) *Report on critical raw materials for the EU*.
- DG Enterprise and Industry (2014b). *EU critical raw materials profiles*.
- Dias D., N. Lapa, Bernardo M., Godinho D., Fonseca I., Lopes H., Miranda M., Pinto F. and Lemos F. (2015) Bed chars from the co-gasification of rice wastes: chemical and ecotoxic properties. *Oral presentation at The Energy and Materials Research Conference - EMR 2015, 25-27 February 2015, Madrid, Spain, 5 pp. (in press)*.
- Dubey, S.P., Gopal, K. (2007) Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 145, pp. 465–70.

- EN 12457-2 (2002), *Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*, CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EN 14774-1 (2009), *Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method*, CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EN 14774-3 (2009), *Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry, method - Part 3: Moisture in general analysis sample*, CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EN 14775 (2009) *Solid biofuels - Determination of ash content*, CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EN 15148 (2009) *Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter*, CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EN 15290 (2009) *Solid Fuels - Determination of major elements - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti*, CEN - European Committee for Standardization (ed.), Brussels, Belgium.
- EUROSTAT (2015) <http://ec.europa.eu/eurostat>, acedido em 8 de julho de 2015.
- Farooq, U., Kozinski, J. a, Khan, M.A., Athar, M. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents--a review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, pp. 5043–5053.
- Feizi, M., Jalali, M. (2015) Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, pp. 1–12.
- Fonseca-Correa, R., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C. (2013) Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, pp. 132–141.
- Fu, F., Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, pp. 407–418.
- Gadde, B., Menke, C., Wassmann, R. (2009) Rice straw as a renewable energy source in India, Thailand, and the Philippines: Overall potential and limitations for energy contribution and greenhouse gas mitigation. *Biomass and Bioenergy*, 33, pp. 1532–1546.
- Gatidou, G., Stasinakis, A.S., Iatrou, E.I. (2015) Assessing single and joint toxicity of three phenylurea herbicides using *Lemna minor* and *Vibrio fischeri* bioassays. *Chemosphere*, 119, pp. S69–S74.
- Godinho, D., Carvalho C., Dias D., Bernardo M., Lapa N., Pinto F. (2015a) Energetic valorisation of wastes obtained during rice production in Portugal. *Oral presentation at the Sustainable Development Workshops*, 30-31 January, Sherborne, UK.
- Godinho, D., Dias, D., Bernardo, M., Lapa, N., Fonseca, I., Pinto, F. (2015b) Chromium (III) removal by chars produced in the gasification and co-pyrolysis of rice wastes, *Book of Proceedings of 3rd International Conference WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities*, pp. 160-162, 14-16 September, Viana do Castelo, Portugal.
- Godinho D., Bernardo M., Lapa N., Fonseca I., Pinto F. (2015c) Valorization of chars produced from rice wastes in the removal of Cr (III) from liquid medium. *Oral presentation at Seminário de Pós-Graduação 2015 – SPG INOVAMUNDI 2015*, Universidade FEEVALE, 6-9 October, Porto Alegre, Brasil.

- Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007) Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, pp. 401-411.
- Hamidi, N., Tebyanian, F., Massoudi, R., Whitesides, L. (2013) Pyrolysis of Household Plastic Wastes. *British Journal of Applied Science and Technology*, 3, pp. 417-439.
- Hiroishi, D., Matsuura, C., Ishigure, K. (1998) Hydrolysis of chromium (III) ion and solubility of chromium (III) oxide in high temperature water. *Mineralogical Magazine*, 62A, pp. 626-627.
- Ho, Y.S., McKay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphangnum moss peat. *Water Research*, 34, pp. 735-742.
- Hu, M., Keblinski, P., Li, B. (2008) Thermal rectification at silicon-amorphous polyethylene interface. *Applied Physics Letters*, 82, 211908.
- IBI - International Biochar Initiative (2015) <http://www.biochar-international.org/>, acedido em 7 de agosto de 2015.
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah -Al- Mamun, M., Islam, M.K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, pp. 282-291.
- ISO 10523 (2008) *Water quality - Determination of pH*. ISO – International Organizations for Standardization (ed.), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO/TS 21268-2 (2007) *Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Jeppu, G.P., Clement, T.P. (2012) A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal Contaminant Hydrology*, 129-130, pp. 46-53.
- Jiang, J., Xu, R.K., Jiang, T.Y., Li, Z. (2012) Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, pp. 145-150.
- Jiang, T.Y., Jiang, J., Xu, R.K., Li, Z. (2012) Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, 89, pp. 249-256.
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.-J., Oh, J., Ryu, J., Yoon, Y. (2013) Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 106, pp. 63-71.
- Kim, W.K., Shim, T., Kim, Y.S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J. (2013) Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 138, pp. 266-270.
- Kołodziejka, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapiński, W., Hubicki, Z. (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, pp. 295-305.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (1999) Chemical and toxicological characterization of leachates from MSWI bottom ashes. *REWAS'99 Conference, San Sebastián, Spain*, 10 pp.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001a) An environmental risk assessment of concrete based on the reuse of ashes from MSWI incineration. *Beneficial use of recycled materials in transportation applications*, Eighmy, T. T. (editor), Air & Waste Management Association, November 13-15, Arlington, Virginia, Published in 2003, pp. 175-192.

- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001b) Contributo para o estudo da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil (Contribution for the ecocompatibility assessment of new materials for civil engineering works). *VII Conf. Nacional sobre a Qualidade do Ambiente (VII Port. Conf. on Environmental Quality)*, 18-20 Abril, Aveiro, Portugal, pp. 113-131.
- Lapa, N., Barbosa, R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001c) Chemical and ecotoxicological characterisation of leachates from new materials developed for civil engineering. *Oral presentation at the 11th SETAC Europe Annual Meeting, Book of Abstracts*, 6-10 May, Madrid, Spain.
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J., Santos Oliveira, J.F. (2002) Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Management*, 22, pp. 583–593.
- Li, Z., Tang, Q., Katsumi, T., Tang, X., Inui, T., Imaizumi, S. (2010) Leaf char: An alternative adsorbent for Cr(III). *Desalination*, 264, pp. 70–77.
- Malaviya, P., Singh, A. (2011) Physicochemical Technologies for Remediation of Chromium-Containing Waters and Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, pp. 1111–1172.
- Mastellone, M.L., Zaccariello, L. (2013) Gasification of polyethylene in a bubbling fluidized bed operated with the air staging. *Fuel*, 106, pp 226–233.
- Maure S. (2000) *Prediction of Single Component Adsorption Equilibria*. Herbert Utz Verlag GmbH
- Mendes, S. (2013) *Estudo da eficiência de adsorção de chumbo presente em meio líquido através da utilização de carvões obtidos na co-pirólise de diferentes resíduos*, Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa.
- Miretzky, P., Cirelli, a. F. (2010) Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal Hazardous Materials*, 180, pp. 1–19.
- Mohan, D., Pittman, C.U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal Hazardous Materials*, 137, pp. 762–811.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Pittman, C.U. (2011) Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal Hazardous Materials*, 188, pp. 319–33.
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K. (2006) Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal Hazardous Materials*, 135, pp. 280–95.
- Mohan, D., Singh, P., Sarswat, A., Steele, P.H., Pittman, C.U. (2014) Lead sorptive removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars. *Journal of Colloid Interface and Science*, 448, pp. 238–250.
- Monteiro, S.N, Calado, V., Margem, F.M., Rodriguez, R.J.S. (2012) Thermogravimetric Stability Behavior of Less Common Lignocellulosic Fibers – a Review. *Journal of Materials Research and Technology*, 1, pp. 189-199.
- Nazeer, S., Hashmi, M.Z., Malik, R.N. (2014) Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. *Ecological Indicators*, 43, pp. 262–270.
- NREL/TP-510-42621 (2008) *Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples - Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA.

- Nsamba, H.K., Hale, S.E., Cornelissen, G., Bachmann, R.T. (2014) Improved Gasification of Rice Husks for Optimized Biochar Production in a Top Lit Updraft Gasifier. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 4, pp. 225–242.
- Obeid, F., Zeaiter, J., Al-Muhtaseb, A.H., Bouhadir, K. (2014) Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Conversation and Management*, 85, pp. 1–6.
- Pan, J., Jiang, J., Xu, R. (2013) Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 25, pp. 1957–1965.
- Park, J.-H., Ok, Y.S., Kim, S.-H., Cho, J.-S., Heo, J.-S., Delaune, R.D., Seo, D.-C. (2015) Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, In press.
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidarakos, E. (2012) Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96, pp. 35–42.
- Pereira, E.G., da Silva, J.N., de Oliveira, J.L., Machado, C.S. (2012) Sustainable energy: A review of gasification technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp 4753–4762.
- Pereira, J.S.F., Knorr, C.L., Pereira, L.S.F., Moraes, D.P., Paniz, J.N.G., Flores, E.M.M., Knapp, G. (2011) Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, pp. 1849-1857.
- Persoon G, Goyvaerts M, Janssen C, De Coen W, Vangheluwe M. (1993), *Cost-effective acute hazard monitoring of polluted waters and waste dumps with the aid of Toxkits.*, Final Report for Commission of the European Communities, Contract ACE 89/BE 2/D3, Brussels, Belgium.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10, pp. 716–724.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., Maurin, G. (1999) *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*. Second Edition, 2014, Academic Press.
- Ruthven, D., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H., Tan, J., 2012. Measurement of Heating Value of Rice Husk by Using Oxygen Bomb Calorimeter with Benzoic Acid as Combustion Adjuvant. *Energy Procedia*, 17, pp. 208–213.
- Sing, K. S. W. (1982), IUPAC – Reporting physisorption data for gas/ solid systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 54, pp. 2201-2218.
- Sips, R. (1950) On the Structure of a Catalyst Surface II. *The Journal of Chemical Physics*, 18, pp. 1024-1026.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. *Bioresource Technology*, 99, pp. 6017–6027.
- Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., Song, Z. (2014) Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd(II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safe*, 106, pp 226–231.

- Supancic, K., Obernberger, I., Kienzl, N., Arich, A. (2014) Conversion and leaching characteristics of biomass ashes during outdoor storage – Results of laboratory tests. *Biomass and Bioenergy*, 61, pp. 211–226.
- Tahir, S.S., Naseem, R. (2007) Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology*, 53, pp. 312–321.
- Tan, C., Zeyu, Z., Sai, X., Hongtao, W., Wenjing, L. (2015) Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology*, 190, pp. 388–394.
- Tarley, C.R.T., Arruda, M. Z., (2004) Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54, pp. 987–995.
- Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G., Vlaev, L.T., 2015. Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *Journal of Molecular Liquids*, 211, pp. 938–947.
- Volzone, C., Cesio, A.M., Sanchez, R.M.T., Pereiga, E. (1993) Hydroxy-chromium smectite. *Clays and Clay Minerals*, 41, pp. 702–706.
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M. a K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*, 99, pp. 3935–48.
- Waters, P., Lloyd, D. (1985) Salt, pH and Temperature Dependencies of Growth and Bioluminescence of Three Species of Luminous Bacteria Analysed on Gradient Plates. *Microbiology* 131, pp. 2865–2869.