



**Marta Filipa Barbosa Miguel**

Licenciada em Engenharia Química

**Estudo de carvões ativados provenientes  
da pirólise de resíduos da produção e  
processamento de arroz**

**Remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  em meio líquido por meio de  
adsorção**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

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

Co-orientadoras:

Doutora Maria Bernardo, Investigadora pós-doutoramento da  
FCT – UNL

Doutora Inês Matos, Investigadora auxiliar da FCT - UNL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2017

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

**Estudo de carvões ativados provenientes da pirólise de resíduos da  
produção e processamento de arroz**

**Remoção de Cr<sup>3+</sup> em meio líquido por meio de adsorção**

© Marta Filipa Barbosa Miguel

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 intencionalmente deixada em branco)

*Para os meus pais e tios, por tudo.*

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de mais, gostaria de agradecer a todos aqueles que me ajudaram, direta e indiretamente, na conclusão deste mestrado, que termina com a apresentação da presente dissertação. Não creio que existam palavras suficientes para demonstrar a minha gratidão, mas exprimo as que se seguem com toda a sinceridade:

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, à Doutora Maria Bernardo, Investigadora pós-doutoramento da FCT-UNL, e à Doutora Inês Matos, Investigadora auxiliar da FCT-UNL, pelo apoio e orientação ao longo do decorrer deste trabalho, pelas sugestões que fomentaram a qualidade do trabalho, e pelo incentivo permanente.

Ao Mestre Diogo Dias, aluno de Doutoramento da FCT-UNL, por toda a ajuda preciosa no decorrer deste trabalho, repletos de simpatia e boa disposição. Agradeço também pelos conhecimentos partilhados e desejo sucesso na continuação do seu trabalho e objetivos.

À Elena Surra, aluna de Doutoramento da FCT-UNL, pela amizade, apoio e boa disposição no decorrer deste trabalho.

Aos docentes que lecionaram o mestrado.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade, apoio e companheirismo demonstrados no decorrer do mestrado.

Aos meus pais, por todo o amor incondicional que me deram ao longo da vida, e por terem acreditado desde o início nas minhas capacidades em alcançar este objetivo, assim como os que se seguirão.

Aos meus amigos Duarte Raio, Gonçalo Fernandes e Bruna Gama, pelos anos repletos de uma amizade valiosa e duradoura.

Ao Tiago Mota, pela força e apoio incondicional, nos bons e maus momentos que decorreram ao longo deste percurso que caminhamos lado a lado.

A todos, um muito obrigado.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## RESUMO

A presente dissertação envolve o estudo do uso de carvões ativados, provenientes de carbonizados da pirólise de resíduos do processamento e armazenamento de arroz, para o processo de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ , dissolvido em meio líquido. A utilização de carvões ativados provenientes de resíduos com baixo custo de aquisição permite colmatar a desvantagem do carvão ativado comercial, associada ao seu elevado custo de aquisição.

Os carvões ativados quimicamente (CPAQ), fisicamente (CPAF), com lavagem (CPAF+L) e com tratamento oxidativo (CPAFTQ) foram analisados em função das suas características texturais e química de superfície. Em termos texturais, o CPAQ apresentou a melhor área específica entre os carvões produzidos, com um valor de  $415 \text{ m}^2/\text{g}$ . Todos os carvões estudados apresentaram uma estrutura porosa composta por uma mistura de microporos e mesoporos.

Durante os estudos de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  foram estudados os efeitos do pH inicial do meio, o tipo de reagente de  $\text{Cr}^{3+}$  utilizado na preparação da solução de crômio, a razão de massa de carvão pelo volume de solução de  $\text{Cr}^{3+}$  (razão S/L) e o tipo de carvão ativado utilizado.

O carvão ativado que removeu a maior quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$ , por adsorção, foi o CPAFTQ, para um S/L de  $10 \text{ g/L}$ , com uma remoção de 72% do  $\text{Cr}^{3+}$  presente na amostra. Este carvão apresentou também a melhor capacidade de adsorção, com  $6,67 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g carvão}$ , para um S/L de  $5 \text{ g/L}$ .

Realizou-se um estudo cinético de adsorção ao carvão ativado comercial com tratamento químico (CACTQ) e CPAFTQ, com recurso aos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Em ambos os carvões verificou-se um melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem. No CACTQ, a capacidade de adsorção foi superior à do CPAFTQ, com um  $q_e$  de  $6,57 \text{ mg/g}$  e  $2,98 \text{ mg/g}$ , respectivamente; no entanto, o carvão CPAFTQ apresentou uma constante cinética superior ( $k_s = 1,60 \text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ ), atingindo o equilíbrio mais rapidamente.

**Palavras-chave:** adsorção; ativação; carvão ativado; casca de arroz;  $\text{Cr}^{3+}$ ; tratamento oxidativo.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## ABSTRACT

The current dissertation consists on the study of activated carbons, from the chars obtained in the pyrolysis of rice wastes, for  $\text{Cr}^{3+}$  removal process, from liquid medium. The use of activated carbons, originated from wastes with low acquisition cost, allows to surpass the main disadvantage of the commercial activated carbon associated to its high acquisition cost.

The carbons activated chemically (CPAQ), physically (CPAF), with washing (CPAF+L) and with oxidative treatment (CPAFTQ), were analysed in terms of their textural properties and surface chemistry. Concerning textural characterization, CPAQ carbon presented the best surface area between all the activated carbons produced from the pyrolysis of chars, with a value of  $415 \text{ m}^2/\text{g}$ . All the chars in this study presented a porous structure composed by micropores and mesopores.

For the  $\text{Cr}^{3+}$  removal studies, some experimental parameters were studied such as the initial pH on the medium, the type of  $\text{Cr}^{3+}$  reagent used to make  $\text{Cr}^{3+}$  solution, the solid/liquid ratio solution (S/L ratio) and the type of activated carbon used.

The activated carbon that removed the highest amount of  $\text{Cr}^{3+}$ , by adsorption, was the CPAFTQ, with an S/L of  $10 \text{ g/L}$ , with a removal of 72% for  $\text{Cr}^{3+}$ . It also showed the best adsorption capacity, with  $6.67 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g char}$ , for a S/L of  $5 \text{ g/L}$ .

An adsorption kinetic study was performed with the commercial activated carbon with chemical treatment (CACTQ) and CPAFTQ carbons, and the experimental data obtained was fitted to the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. The adsorption capacity of both chars was better adjusted with the use of the pseudo-second order model. The CACTQ provided a better adsorption capacity than the CPAFTQ, with a  $q_e$  de  $6.57 \text{ mg/g}$  and  $2.98 \text{ mg/g}$ , respectively; however this carbon presented the highest kinetic constant ( $k_s = 1,60 \text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ ), achieving the equilibrium faster.

**Keywords:** adsorption; activated carbon; activation;  $\text{Cr}^{3+}$ ; oxidation treatment; rice husk.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Enquadramento .....	1
1.2.	Metais pesados em meios aquosos .....	2
1.2.1.	Crómio (Cr).....	2
1.2.2.	Métodos convencionais para a remoção de crómio em meios aquosos .....	4
1.3.	Fenómeno de adsorção.....	5
1.4.	Características dos resíduos/subprodutos provenientes da indústria de arroz .....	6
1.4.1.	Valorização de resíduos da produção e processamento de arroz.....	6
1.4.2.	Pirólise .....	6
1.4.3.	Carbonizados de pirólise e suas propriedades .....	7
1.5.	Ativação dos carbonizados.....	7
1.5.1.	Processos de ativação .....	7
1.5.1.1.	Ativação física.....	7
1.5.1.2.	Ativação química .....	8
1.5.2.	Propriedades relevantes dos carvões ativados.....	8
1.6.	Tratamento químico em carvões ativados – oxidação da superfície .....	10
1.7.	Utilização de carvões ativados provenientes de resíduos da produção e processamento de arroz na remoção de crómio.....	10
1.7.1.	Inovação na presente dissertação.....	11
1.8.	Objetivos da presente dissertação .....	12
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
2.1.	Ativação do carbonizado e tratamento químico oxidativo dos carvões ativados .....	13
2.1.1.	Ativação física do carbonizado (CPAF).....	14
2.1.2.	Ativação química do carbonizado (CPAQ).....	15
2.1.3.	Tratamento oxidativo dos carvões ativados .....	15
2.2.	Caracterização dos carvões .....	16
2.2.1.	Caracterização textural.....	16
2.2.2.	Análise próxima .....	17
2.2.3.	Análise elementar .....	18
2.2.4.	Determinação do pH no ponto de carga zero (pH <sub>pzc</sub> ).....	18
2.3.	Ensaio de adsorção de Cr <sup>3+</sup> .....	19
2.3.1.	Condições dos ensaios de adsorção .....	19
2.4.	Estudos cinéticos de adsorção de Cr <sup>3+</sup> para os carvões selecionados .....	20
2.4.1.	Condições dos ensaios de cinética de adsorção .....	20
2.4.1.1.	Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem .....	20
2.4.1.2.	Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem .....	21
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
3.1.	Caracterização dos carvões .....	23

3.1.1.	Caracterização textural.....	23
3.1.2.	Análise próxima .....	25
3.1.3.	Análise elementar .....	27
3.1.4.	Determinação do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).....	28
3.2.	Ensaio de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ .....	29
3.2.1.	Estudo do efeito do pH inicial no meio .....	29
3.2.2.	Estudo do efeito da fonte de crómio em solução .....	31
3.2.3.	Estudo do efeito da massa e tipo de carvão ativado.....	33
3.3.	Estudos cinéticos para os carvões selecionados.....	34
3.3.1.	Modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem .....	34
4.	CONCLUSÕES .....	37
5.	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	38
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Distribuição dos produtores de crómio no Mundo em 2014	3
Figura 1.2 – Distribuição das importações de crómio na UE	4
Figura 1.3 – Esquema da estrutura interna de um carvão ativado	9
Figura 2.1 – Instalação laboratorial para a ativação de carbonizados	14
Figura 2.2 – Montagem experimental para a lavagem de carvões	16
Figura 3.1 – Isotérmicas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> dos carvões em estudo	24
Figura 3.2 – Curvas de ΔpH em função do pH inicial para o CP e carvões ativados sem tratamento ácido	28
Figura 3.3 – Curvas de ΔpH em função do pH inicial para os carvões ativados com tratamento ácido	28
Figura 3.4 – Percentagens de remoção de Cr <sup>3+</sup> em função do pH inicial do meio	29
Figura 3.5 – Capacidades de remoção de Cr <sup>3+</sup> em função do pH inicial do meio	30
Figura 3.6 – Diagrama de especiação do Cr <sup>3+</sup> em função do pH	30
Figura 3.7 – Percentagens de remoção de Cr <sup>3+</sup> e pH final em função do estado físico de composto de crómio utilizado na solução de Cr <sup>3+</sup> (S/L encontra-se expresso em g/L)	31
Figura 3.8 – Capacidades de remoção de Cr <sup>3+</sup> e pH final em função do estado físico de composto de crómio utilizado na solução de Cr <sup>3+</sup> (S/L encontra-se expresso em g/L)	32
Figura 3.9 – Percentagens de remoção de Cr <sup>3+</sup> e pH final em função da razão S/L e do tipo de carvão ativado	33
Figura 3.10 – Capacidades de remoção de Cr <sup>3+</sup> e pH final em função da razão S/L e do tipo de carvão ativado	33
Figura 3.11 – Estudos cinéticos de adsorção dos carvões CACTQ e CPAFTQ pelo modelo de pseudo-primeira ordem	35
Figura 3.12 – Estudos cinéticos de adsorção dos carvões CACTQ e CPAFTQ pelo modelo de pseudo-segunda ordem	35

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Valor limite de exposição (VLE) do crómio, formas e períodos de exposição conforme as fichas de segurança	2
Tabela 1.2 - Valores do poder calorífico inferior dos diversos resíduos gerados na produção e processamento de arroz	6
Tabela 1.3 - Valores de referência relativos a propriedades físicas e químicas de carvões ativados comerciais	10
Tabela 1.4 - Trabalhos existentes na bibliografia com relevância para a presente dissertação	11
Tabela 2.1 - Metodologias utilizadas nos ensaios de análise próxima aos carvões ativados	17
Tabela 3.1 - Designações dos carvões estudados	23
Tabela 3.2 - Caracterização textural dos carvões ativados estudados	23
Tabela 3.3 - Comparação dos resultados de análise textural obtidos no presente trabalho com resultados de carvões ativados apresentados na bibliografia	25
Tabela 3.4 - Comparação dos resultados de análise próxima obtidos nos carvões estudados com resultados de carvões ativados disponíveis na bibliografia	26
Tabela 3.5 - Comparação dos resultados da análise elementar obtidos nos carvões estudados no presente trabalho com resultados de carvões ativados disponíveis na bibliografia	27
Tabela 3.6 - Comparação dos resultados experimentais obtidos com dados publicados na bibliografia, referentes ao estudo da cinética de remoção de Cr <sup>3+</sup> .	36

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

**B.E.T** – Brunauer – Emmett – Teller

**C** – Teor de cinzas (% m/m)

**CAC** – Carvão ativado comercial

**CACTQ** – Carvão ativado comercial tratado quimicamente

**CF** – Teor de carbono fixo (% m/m)

**C<sub>f</sub>** – Concentração final de Cr<sup>3+</sup> (mg/L)

**C<sub>o</sub>** – Concentração inicial de Cr<sup>3+</sup> (mg/L)

**CP** – Carvão de pirólise

**CPAF** – Carvão de pirólise ativado fisicamente

**CPAF+L** – Carvão de pirólise ativado fisicamente e lavado

**CPAFTQ** – Carvão de pirólise ativado fisicamente e com tratamento químico

**CPAQ** – Carvão de pirólise ativado quimicamente

**EUROSTAT** – *European Statistics*

**GAC** – *Granulated activated carbon*

**H** – Teor de humidade (% m/m)

**ICP – AES** – *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

**IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**k<sub>f</sub>** – Constante de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>)

**k<sub>s</sub>** – Constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.h)

**m** – Massa de carvão ativado utilizada no ensaio (g)

**m<sub>C1</sub>** – Massa do cadinho sem tampa – tara a 550 °C (g)

**m<sub>C2</sub>** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 550 °C (g)

**m<sub>C3</sub>** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 550 °C (g)

**m<sub>H1</sub>** – Massa do cadinho sem tampa – tara a 105 °C (g)

**m<sub>H2</sub>** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g)

**m<sub>H3</sub>** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g)

**MV** – Teor de matéria volátil (% m/m)

**m<sub>MV1</sub>** – Massa do cadinho com tampa – tara a 900 °C (g)

**m<sub>MV2</sub>** – Massa do cadinho com tampa e com amostra, antes da secagem a 900 °C (g)

**m<sub>MV3</sub>** – Massa do cadinho com tampa e com amostra, após a secagem a 900 °C (g)

**pH<sub>pzc</sub>** – pH no ponto de carga zero

**q<sub>e</sub>** – Adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no ponto de equilíbrio (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão)

**q<sub>t</sub>** – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo t (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão)

**S<sub>BET</sub>** – Área específica aparente (m<sup>2</sup>/g)

**UE** – União Europeia

**V** – Volume de solução utilizado no ensaio (L)

**VLE** – Valor limite de exposição (mg Cr/m<sup>3</sup> fluído)

**V<sub>meso</sub>** – Volume de mesoporos (cm<sup>3</sup>/g)

**V<sub>micro</sub>** – Volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g)

**V<sub>total</sub>** – Volume total dos poros (cm<sup>3</sup>/g)

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Enquadramento

O presente trabalho visa avaliar a viabilidade de utilização de material carbonizado, proveniente de materiais de partida com baixo custo de aquisição, para remover crómio trivalente (Cr(III)), o qual é um metal pesado presente em algumas muitas águas residuais industriais.

Os materiais de partida escolhidos para a produção dos carbonizados foram a casca de arroz e o polietileno, resíduos provenientes do processamento e armazenamento do arroz, respetivamente. Em Portugal, estima-se que, anualmente, são produzidas, em média, 120000 toneladas de arroz e consumidas 180000 toneladas, fazendo de Portugal o maior consumidor de arroz da Europa, com 17 kg de arroz consumido *per capita*/ano (Almeida & Marques, 2013; Godinho, 2015).

As técnicas atualmente utilizadas para remoção de crómio presente em efluentes, apesar de eficazes, produzem subprodutos potencialmente tóxicos, sob a forma de lamas com elevadas concentrações de crómio, que além de constituírem um perigo acrescido para o ambiente e saúde pública, dificultam a recuperação do crómio para uma posterior reutilização do mesmo (Ma et al., 2016; Mohan, Singh, & Singh, 2006). Como tal, tem-se procurado utilizar um método alternativo para a remoção de metais pesados a partir de efluentes líquidos, nomeadamente a adsorção com carvões ativados de diferentes origens (Mohan et al., 2006; Vaiopoulou & Gikas, 2012).

Tratando-se de um método viável, a adsorção com carvão ativado de origem mineral tem como principal desvantagem os custos de produção e aquisição relativamente elevados do carvão ativado comercial. Isto levou ao desenvolvimento de inúmeros estudos relativamente à produção de carvões ativados, provenientes de resíduos de biomassa, previamente carbonizados por meio de pirólise ou gaseificação, antes de serem submetidos a um passo de ativação física ou química (Bishnoi, Bajaj, Sharma, & Gupta, 2004; Qian, Kumar, Zhang, Bellmer, & Huhnke, 2015; Yahya, Al-Qodah, & Ngah, 2015). Para fomentar a possibilidade de recorrer a carvões ativados mais económicos, é ainda possível efetuar-se um tratamento químico sobre os mesmos, com o objetivo de se aumentar as suas capacidades de adsorção de Cr<sup>3+</sup> em meio líquido.

Caso se confirme que se trata de um processo viável para recolha e reutilização de crómio, além de promover o tratamento de efluentes industriais de um modo mais ecológico, este processo poderá também diminuir a dependência da União Europeia (UE) relativamente à importação de crómio de países terceiros fora do espaço da UE. Esta situação representa atualmente um risco de fornecimento acrescido provocado pelo aumento do número de fornecedores dentro dos países produtores (maioritariamente a África do Sul e Turquia) (European Commission, 2014b).

Finalmente, salienta-se que o presente trabalho deu já origem à submissão dos seguintes trabalhos:

D. Dias, M. Miguel, M. Bernardo, N. Lapa, I. Matos, I. Fonseca, F. Pinto (2017) Removal of Cr(III) by using activated carbons produced from rice waste chars. *2<sup>nd</sup> Doctoral Congress of Engineering DCE<sub>17</sub>*, 8 – 9 de junho 2017, 2 pp, Porto, Portugal (*extended abstract*).

D. Dias, M. Miguel, M. Bernardo, N. Lapa, I. Matos, I. Fonseca, F. Pinto (2017) Activated carbons from chars of the co-pyrolysis of rice wastes: Removal of Cr(III) from liquid effluents. *WASTES*

2017: *Solutions, Treatments and Opportunities*, 25 – 26 de setembro 2017, 6 pp, Porto, Portugal (*full paper article*).

## 1.2. Metais pesados em meios aquosos

Os metais pesados, especialmente quando depositados em sedimentos ou em meios hídricos, constituem um risco para a saúde pública, devido às propriedades tóxicas, e à sua ocorrência em larga escala em ambientes naturais ou modificados pelo Homem. Estes elementos químicos são maioritariamente introduzidos no ambiente a partir de zonas de descarga provenientes de minas, indústrias de galvanização, baterias e papel, entre outras. Elementos como o chumbo, cobre, cádmio, níquel e crómio estão entre os metais pesados mais tóxicos e cancerígenos, podendo causar problemas sérios na saúde pública e no ambiente (Bulut & Tez, 2007; Inyang et al., 2012; Inyang & Dickenson, 2015).

### 1.2.1. Crómio (Cr)

O crómio é o poluente alvo para remoção por adsorção no presente estudo, mais propriamente a espécie química Cr(III). Quantidades vestigiais deste metal pesado são essenciais, no organismo de mamíferos, são essenciais para manter saudável o metabolismo de glucose e lípidos (Cefalu & Hu, 2004; Vaiopoulou & Gikas, 2012). Contudo, este material é prejudicial quando se encontra presente em excesso. Trata-se de um metal pesado que pode existir em três estados de oxidação principais: Cr (0), Cr(III) e Cr(VI). É maioritariamente usado no fabrico de ligas metálicas, em substratos plásticos para fins ornamentais e de resistência à corrosão, em aços inoxidáveis e serve também como revestimento protetor em automóveis e equipamentos (Guertin, 2005; Vaiopoulou & Gikas, 2012).

Na Tabela 1.1 estão apresentadas as diferentes vias e períodos de exposição de crómio, assim como o valor de limite de exposição, segundo as diversas fichas de segurança.

Tabela 1.1 - Valor limite de exposição (VLE) do crómio, formas e períodos de exposição conforme as fichas de segurança

Vias de exposição	Valor limite de exposição para o Homem (VLE)	Períodos de exposição
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ingestão</li><li>• Contato com a pele</li><li>• Inalação (Cr(VI) apenas)</li></ul>	2 mg Cr/m <sup>3</sup> fluido	<ul style="list-style-type: none"><li>• Agudo (14 dias ou menos)</li><li>• Intermédio (15 a 364 dias)</li><li>• Crónico (365 dias ou mais)</li></ul>

Em 2013 foi elaborado, pela Comissão Europeia, um relatório sobre as matérias-primas consideradas críticas para a União Europeia (UE). Entre as 54 matérias-primas designadas como sendo prioritárias, 21 foram avaliadas como sendo críticas, devido ao seu valor de importância económica

relativamente ao nível de risco de fornecimento. Tratam-se de matérias-primas de grande importância para a indústria da UE obtidas exclusivamente por meio de importações, devido à falta de capacidade de produção/extração dentro do espaço da UE. Abaixo encontra-se a lista das 21 matérias-primas críticas para a UE, que inclui o crómio, o metal-alvo deste estudo.

- Antimónio
- Berílio
- Borato
- Crómio
- Cobalto
- Carvão metalúrgico
- Fluorite
- Gálio
- Germânio
- Grafite natural
- Grupos metálicos de Platina
- Índio
- Lítio
- Magnésio
- Magnesite
- Silício
- Nióbio
- Fosforite
- Terras-raras leves
- Terras-raras pesadas
- Tungsténio

Apesar de ser possível encontrar crómio em vários materiais ferrosos, a única fonte de crómio utilizada comercialmente é a partir da extração de cromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), cujo teor de óxido de crómio varia bastante, mas raramente ultrapassa os 50%. A obtenção de crómio puro resulta da dissolução ácida ou alcalina da cromite, que permite extrair da solução resultante as espécies Cr(III) e Cr(VI), respetivamente. Estima-se que as reservas mundiais de cromite contenham acima de 12 mil milhões de toneladas de minério, enquanto que as reservas de crómio conhecidas possuem uma quantidade estimada acima das 460 milhões de toneladas (European Commission, 2014a, 2014b; Oakdene Hollins & Faunhofer ISI, 2014).

Conforme se pode verificar na Figura 1.1, mais de 80% do mercado mundial de produtores de crómio pertence a 4 países – África do Sul, Cazaquistão, Turquia e Índia. Atualmente, a África do Sul é o maior fornecedor de crómio, com uma produção de 6,17 milhões de toneladas (correspondente a quase 47% da produção mundial). Dentro da UE, apenas a Finlândia produz crómio (cerca de 441 300 toneladas), e considerando também a Turquia, Albânia e Rússia (com uma produção conjunta de aproximadamente 2,35 milhões de toneladas), a quantidade de crómio destes países em conjunto não permite cobrir suficientemente a procura de crómio na Europa sem afetar as exportações (European Commission, 2014a; Reichl, Schatz, & Zsak, 2016).

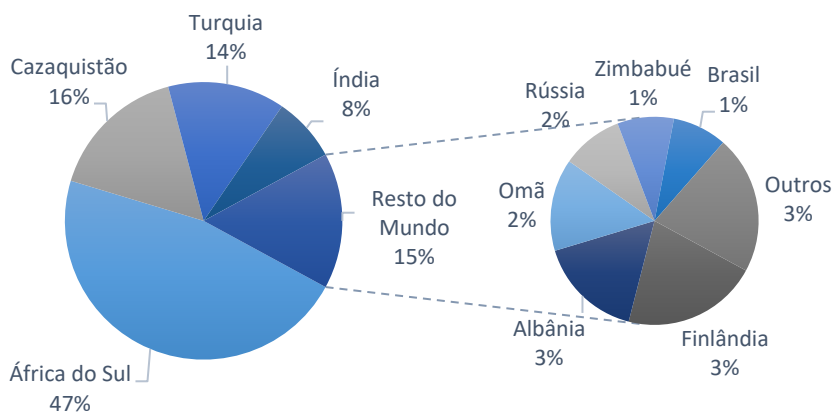


Figura 1.1 – Distribuição dos produtores de crómio no Mundo em 2014 (Reichl et al., 2016)

Neste contexto, a UE tem de adquirir crómio por meio de importações, sendo que os principais fornecedores de crómio para o espaço europeu são a África do Sul e a Turquia (Figura 1.2). Fatores como a situação política e social destes países e o respetivo aumento do número de fornecedores provoca um risco de fornecimento acrescido. Como tal, a possibilidade de recuperação de crómio a partir de efluentes líquidos para posterior reutilização na indústria apresenta-se cada vez mais como uma opção viável para se diminuir a dependência da UE na importação de crómio (European Commission, 2014a, 2014b; Oakdene Hollins & Faunhofer ISI, 2014).

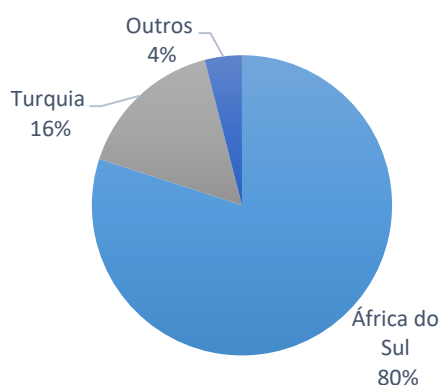


Figura 1.2 – Distribuição das importações de crómio na UE (European Commission, 2014a)

### 1.2.2. Métodos convencionais para a remoção de crómio em meios aquosos

Têm sido utilizados muitos métodos de tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados, como o crómio, nomeadamente:

- Troca iónica
- Precipitação química
- Separação por membrana
- Adsorção
- Precipitação eletroquímica
- Redução poli-catalítica
- Bio-adsorção

A precipitação de Cr(III) tem sido um dos métodos tradicionalmente mais utilizados, pois ao contrário do que se observa com o Cr(VI), o Cr(III) apresenta um comportamento semelhante ao dos restantes metais pesados. A remoção de Cr(III) torna-se mais eficiente com o aumento do pH para valores entre 5 e 6, que conseqüentemente irá permitir a precipitação de crómio na forma de Cr(OH)<sub>3</sub> (Tan et al., 2015). Embora se trate de uma técnica eficaz na remoção de crómio em meios líquidos, produz resíduos sólidos (lamas) contendo compostos tóxicos cujo destino final envolve a deposição em aterro, com custos elevados. Conseqüentemente, a recuperação e o uso de sais de crómio torna-se limitada (Ma et al., 2016; Mohan et al., 2006).

A adsorção pode ser um método versátil e eficaz para remover crómio, particularmente quando combinado com passos de regeneração adequados. Esta técnica requer o contacto direto do adsorvente com o efluente líquido e com um pH do meio suficientemente ácido para evitar a precipitação do Cr(III) (Dos Santos et al., 2012). Não necessita da adição de agentes químicos e possibilita a recuperação do crómio adsorvido e a sua reutilização após a regeneração do adsorvente.

Porém, o material utilizado como adsorvente, em grande parte carvão ativado comercial, proveniente da prospeção mineira e com um elevado teor de carbono, tem custos de produção e aquisição relativamente elevados (Maneerung et al., 2016). Como tal, têm sido realizados inúmeros estudos de adsorção de contaminantes em meios aquosos, recorrendo a carvões ativados produzidos a partir de resíduos com um baixo custo de aquisição, desde resíduos de biomassa a resíduos com elevado poder calorífico, como por exemplo borracha de pneus usados (Apaydin-Varol & Erülken, 2015; Castro, Bonelli, Cerrella, & Cukierman, 2000; Dias, Alvim-Ferraz, Almeida, Rivera-Utrilla, & Sánchez-Polo, 2007; Ioannidou & Zabaniotou, 2007; Yahya et al., 2015).

### 1.3. Fenómeno de adsorção

A necessidade de recorrer a materiais adsorventes para remoção de metais pesados existentes nas águas industriais, deve-se essencialmente à inexistência de métodos alternativos económicos e com produção mínima de resíduos e produtos secundários tóxicos. Como tal, recorre-se à remoção de contaminantes por meio de um processo de adsorção, em que os metais pesados (adsorbato) presentes no meio aquoso aderem à superfície do material adsorvente. Este fenómeno depende das interações físicas ou químicas entre o adsorvente e as moléculas presentes no meio, o que conduz a dois tipos diferentes de adsorção (Bansal et al. 2005):

**Adsorção física:** neste tipo de adsorção, o processo ocorre pelas forças intermoleculares de Van der Waals entre o meio e o material adsorvente. É formada uma mono-camada sobre a superfície de adsorção, composta por moléculas, que serão sobrepostas por novas moléculas captadas pelas forças intermoleculares, até deixar de ser possível para as mesmas captarem mais moléculas, devido à espessura da multicamada (Godinho, 2015). Para uma melhor eficácia neste processo, fatores como o número e volume de poros, a polaridade e elevada área de superfície do adsorvente são críticos. Adicionalmente, o diâmetro dos poros contribui para a capacidade de adsorção do adsorvente: poros mais largos conseguem conter contaminantes compostos por moléculas de grande dimensão, mas diminuem a área superficial do adsorvente. Como tal, é importante determinar-se o melhor tipo de adsorvente em função do contaminante que se pretende remover. Segundo a classificação da IUPAC, os poros podem ser classificados da seguinte forma (Zdravkov, Čermák, Šefara, & Janků, 2007, Rouquerol et al., 2014):

- Macroporos: tamanho > 50 nm;
  - Mesoporos: tamanho entre 2 nm e 50 nm;
  - Microporos: tamanho < 2 nm.
- 
- **Adsorção química:** neste tipo de adsorção, as ligações químicas, estabelecidas por meio de troca de eletrões entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrem devido ao contacto direto entre os grupos funcionais na superfície do adsorvente e as espécies polares existentes no meio. Como tal, a adsorção química permite apenas a formação de uma mono-camada na superfície do

adsorvente quando o adsorbato não é suficientemente polar; mas, devido à força das ligações químicas exercidas a reversibilidade do processo torna-se difícil de realizar (Webb, 2003).

O adsorvente selecionado para a remoção de um poluente tem de ser determinado com base nas características do poluente em si: um poluente com tendência para realizar trocas iônicas com o meio é removido mais facilmente por meio de adsorção química, mas torna o processo de regeneração do adsorvente mais difícil do que na adsorção física.

#### **1.4. Características dos resíduos/subprodutos provenientes da indústria de arroz**

##### **1.4.1. Valorização de resíduos da produção e processamento de arroz**

Segundo fonte do EUROSTAT, Portugal é o quarto maior produtor de arroz dentro da UE, fazendo com que a produção de resíduos/subprodutos na indústria do arroz seja significativa. Anualmente, esta indústria gera cerca de 1,64 t/ha de casca de arroz, 1,21 t/ha de palha de arroz e 8,88 g/ha de polietileno. Atualmente, as cascas e palha de arroz têm utilidades limitadas: a casca de arroz é utilizada como fertilizante, em rações para animais (com baixo valor nutritivo) e em camas de aviários, enquanto que a palha de arroz, é fundamentalmente incinerada nos campos agrícolas, provocando a perda de resíduos com valor energético. Por outro lado, o polietileno é exportado para posterior reciclagem (Almeida & Marques, 2013; Carvalho, 2014; Godinho, 2015; I., 2012; Lapa, 2015).

Conforme se pode constatar na Tabela 1.2, os resíduos em questão possuem um poder calorífico significativo, possibilitando a sua valorização em processos termoquímicos, mais propriamente na produção de carbonizados.

Tabela 1.2 - Valores do poder calorífico inferior dos diversos resíduos gerados na produção e processamento de arroz

<b>Resíduo</b>	<b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b>	<b>Fonte</b>
Casca de arroz	13,2 – 16,2	(Godinho, 2015)
Palha de arroz	≈ 14	(Shen, Zhu, Liu, Zhang, & Tan, 2012)
Polietileno	46,3	(Pinto et al., 2015)

##### **1.4.2. Pirólise**

A pirólise ocorre na ausência de oxigénio externo, convertendo os polímeros (naturais ou sintéticos) em 3 produtos principais: gases, óleos ricos em hidrocarbonetos, e sólidos carbonizados. Pode ser categorizada por pirólise lenta ou rápida, conforme a duração do processo e velocidade de aumento de temperatura a que a matéria-prima é exposta. A pirólise rápida ocorre com elevadas taxas de aquecimento durante um curto espaço de tempo (não ultrapassando os 10 segundos), enquanto que, na pirólise lenta, a taxa de aquecimento é mais reduzida e o tempo de reação mais longo. O tipo

de pirólise influencia diretamente as quantidades de cada fração: a pirólise rápida favorece um rendimento elevado de produção de óleos (utilizados como matérias-primas para combustíveis e indústria química), enquanto que a pirólise lenta contribui para uma maior produção de sólidos carbonizados (Ahmad et al., 2012; Qian et al., 2015; Tan et al., 2015).

### **1.4.3. Carbonizados de pirólise e suas propriedades**

Por norma, o material carbonizado é constituído por uma matriz rica em carbono, com porosidade incipiente, bem como pelos minerais que estavam inicialmente presentes nos materiais de partida que lhes deram origem e que podem ser determinantes num processo de adsorção que envolva trocas iónicas (Qian et al., 2015). O material carbonizado pode ainda apresentar uma fração não carbonizada na sua superfície, rica em grupos orgânicos funcionais que podem constituir centros ativos de adsorção (Ahmad et al., 2012). Estas características fazem com que os carbonizados de pirólise apresentem potencial para ser utilizados como precursores de carvões ativados (Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2015).

## **1.5. Ativação dos carbonizados**

### **1.5.1. Processos de ativação**

De modo a melhorar a capacidade do material carbonizado em adsorver poluentes no meio, procede-se habitualmente a um processo de ativação do mesmo. Neste contexto, poder-se-á substituir o carvão ativado comercial por carvão ativado proveniente de material carbonizado, com um custo de aquisição mais reduzido. Existem essencialmente dois tipos de ativação do material carbonizado: ativação física e ativação química.

#### **1.5.1.1. Ativação física**

Também referida como oxidação a seco, a ativação física envolve a reação entre o carbonizado e um gás ligeiramente oxidante, como o  $\text{CO}_2$ , ou o vapor de água. Começa com uma etapa de carbonização mais acentuada, a 400 – 850 °C num ambiente inerte, de modo a eliminar a matéria volátil existente no carbonizado e ser convertido no maior teor possível de carbono fixo; segue-se uma gasificação parcial com o agente oxidante, a 800 – 1000 °C, para desenvolver a porosidade e área de superfície. Preferencialmente, tem sido utilizado  $\text{CO}_2$  como agente oxidante, por se tratar de um gás limpo, de manuseamento relativamente fácil, e por permitir que o processo de ativação seja facilmente controlado a temperaturas que rondam os 800 °C, devido à sua baixa taxa de oxidação. Adicionalmente, quando comparado com outros agentes oxidantes, a ativação com  $\text{CO}_2$  providencia uma maior uniformidade de poros à superfície (Mohan & Pittman, 2006; Ternero-Hidalgo et al., 2016; Yahya et al., 2015).

### 1.5.1.2. Ativação química

Requer a incorporação, no carbonizado (precursor), de aditivos inorgânicos, cloretos metálicos, como o cloreto de zinco, ou ácido fosfórico, antes da carbonização, por forma a dissolver os componentes celulósicos do precursor, promover a formação de ligações cruzadas e prevenir a formação de cinzas, que conseqüentemente terá influência no desenvolvimento do teor em carbono. Neste caso, a ativação decorre num intervalo de temperatura relativamente baixo (450 – 600 °C). Entre os vários agentes de ativação químicos atualmente utilizados, como por exemplo KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> é um dos mais largamente usados para o processo da ativação de carvões, pois além de introduzir uma quantidade relativamente superior de complexos fosfóricos estáveis, que contribuem para uma maior resistência à oxidação e elevada acidez à superfície do carvão, pode ser facilmente removido após o processo por meio de lavagem com água quente e fria. Adicionalmente, a ativação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não provoca problemas de corrosão, ao contrário do que acontece com outros agentes de ativação eficazes, como o ZnCl<sub>2</sub> e o KOH (Mohan & Pittman, 2006; Ternero-Hidalgo et al., 2016; Yahya et al., 2015).

Ambos os tratamentos provocam alterações no tamanho e estrutura dos poros e na área superficial dos carvões ativados. No entanto, tem-se verificado um maior número de vantagens ao recorrer à ativação química comparativamente à ativação física, nomeadamente no que diz respeito ao número de etapas requeridas para a ativação, à temperatura de ativação e ao rendimento. A ativação química ocorre numa única etapa, enquanto a ativação física emprega duas etapas: carbonização e ativação. Adicionalmente, as temperaturas de ativação física (800 – 1000 °C) são mais elevadas do que as de ativação química (450 – 600 °C) (Kennedy, Vijaya, Kayalvizhi, & Sekaran, 2007; Mohan & Pittman, 2006).

## 1.5.2. Propriedades relevantes dos carvões ativados

Existem fatores que são responsáveis pelo tipo e capacidade de adsorção de compostos por parte de um carvão ativado, nomeadamente:

- **Estrutura dos poros:** O processo de ativação converte o carbonizado num carvão que contém maior número de poros, distribuídos de forma aleatória e com forma e tamanho variados, produzindo assim um material com uma área de superfície elevada, conforme representado na Figura 1.3. A ativação permite também remover átomos de carbono desorganizados, o que permitirá a entrada do agente de ativação na estrutura interna do carvão e desenvolver uma estrutura microporosa no seu interior. Adicionalmente, a exposição do carvão às temperaturas elevadas de ativação provoca um alargamento do diâmetro dos poros, ou a formação de poros maiores devido à quebra da parede entre dois poros adjacentes. Conseqüentemente, o volume de microporos na superfície do carvão ativado diminui em função do aumento de mesoporos e macroporos. A realização de ensaios de análise textural aos carvões ativados permite

determinar a sua área superficial e a distribuição dos três tipos de tamanho de poros diferentes, fazendo com que se torne numa ferramenta essencial para uma melhor compreensão dos carvões ativados produzidos (Ismadji, Sudaryanto, Hartono, Setiawan, & Ayucitra, 2005; Tseng, 2007).

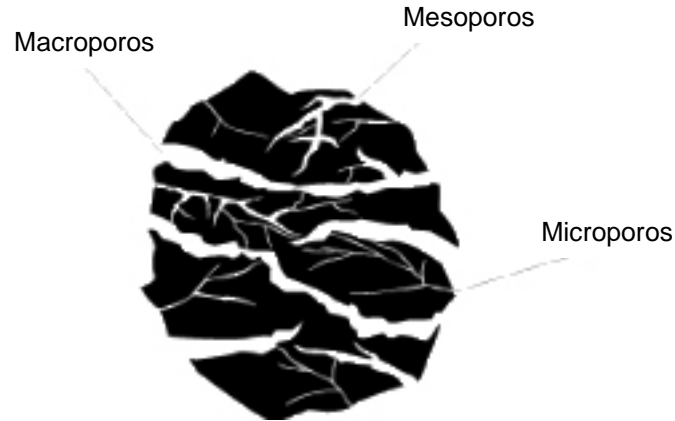


Figura 1.3 - Esquema da estrutura interna de um carvão ativado (*Sujata Carbons PVT. Ltd.*)

- **Química na superfície:** A presença de elementos na superfície do carvão ativado, como oxigénio e hidrogénio, resultado de uma carbonização incompleta, uma ativação com recurso a um agente oxidante ou de um tratamento, provoca a formação de grupos funcionais ao combinarem com o carbono à superfície. Em particular, a presença de grupos carbonoxigénio influenciam algumas características do carvão ativado, como a polaridade, acidez e reatividade química, que por sua vez determinam a sua capacidade em remover determinados compostos por meio de adsorção. A modificação da composição química do carvão, durante o processo de ativação não pode ser totalmente descrita. Como tal, a investigação da química de superfície dos carvões ativados por meio de análise elementar é importante para compreender as propriedades químicas do carvão ativado (Ismadji et al., 2005; Bansal et al., 2005; Tseng, 2007; Rouquerol et al., 2014).
- **pH<sub>pzc</sub> do carvão ativado:** O pH<sub>pzc</sub> corresponde ao valor de pH para o qual a carga na superfície do carvão ativado é nula. Quando o pH do meio é inferior ao pH<sub>pzc</sub> do carvão, a carga superficial do carvão é positiva e a adsorção de aniões é favorecida. Se o pH do meio é superior ao pH<sub>pzc</sub> do carvão, a carga da superfície do carvão é negativa e a adsorção de catiões é favorecida. Por fim, se o pH do meio é igual ao pH<sub>pzc</sub> do carvão, a carga superficial do carvão é neutra, fazendo com que não ocorra interação electrostática entre o adsorvente e o adsorbato.

Na Tabela 1.3 estão representados alguns valores de referência para carvões ativados comerciais, relativamente às propriedades previamente referenciadas.

Tabela 1.3 – Valores de referência relativos a propriedades físicas e químicas de carvões ativados comerciais (Bansal et al., 2005)

Amostra	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	pH <sub>pzc</sub>
<b>Carvão ativado comercial</b>	88	0,5	0,5	1	6 – 7	800 – 1000	≈ 9

### 1.6. Tratamento químico em carvões ativados – oxidação da superfície

O principal objetivo de um tratamento químico por oxidação (ou tratamento ácido) a um carvão é o de se introduzir grupos oxigenados hidrofílicos. Estes tratamentos fixam uma certa quantidade de complexos com oxigénio na superfície, tais como carboxilos, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e ésteres, tornando o carvão mais hidrofílico e ácido. Consequentemente, diminui o seu pH<sub>pzc</sub> e aumenta a sua densidade de cargas negativas na superfície.

Vários reagentes têm sido utilizados como oxidantes: ácido nítrico ou sulfúrico concentrado, hipoclorito de sódio, permanganato, dicromato, peróxido de hidrogénio, metais de transição e misturas gasosas oxidantes. A oxidação com ácido nítrico permite introduzir ainda uma pequena quantidade de grupos funcionais com azoto, embora grande parte dos trabalhos realizados se tenha focado na introdução de grupos funcionais contendo oxigénio, principalmente grupos carboxilo, lactonas e fenóis (Castro et al., 2000; Moreno-Castilla, López-Ramón, Carrasco-Marín, Lopez-Ramon, & Carrasco-Marin, 2000; Shim, Park, & Ryu, 2001; Ternero-Hidalgo et al., 2016).

### 1.7. Utilização de carvões ativados provenientes de resíduos da produção e processamento de arroz na remoção de crómio

Existem publicações significativas referentes à remoção de crómio por meio de adsorção, com recurso a carvão ativado produzido por meio de pirólise, proveniente de resíduos de produção e processamento de arroz. Porém, a maioria das publicações existentes referem-se à remoção de Cr(VI), cujo comportamento difere bastante do Cr(III). Adicionalmente, os trabalhos existentes referentes à remoção de Cr(III) a partir de resíduos provenientes da indústria do arroz, referem-se à utilização destes resíduos na forma de carbonizados, sem terem sido sujeitos a qualquer processo de ativação para serem convertidos em carvões ativados. Na Tabela 1.3 estão referenciados alguns trabalhos, existentes na bibliografia, com relevância significativa para o tópico em estudo na presente dissertação.

Tabela 1.4 -Trabalhos existentes na bibliografia com relevância para a presente dissertação

Autor e ano de publicação	Tipo de resíduo	Tipo de ativação	Poluente removido	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	% Remoção
(Kalderis, Bethanis, Paraskeva, & Diamadopoulou, 2008)	Casca de arroz	Química e Física	Zinco	91 (ativação química) 168 (ativação física)	6,5
(Fonseca-Correa, Giraldo, & Moreno-Piraján, 2013)	Carolo de milho	Química	Crómio (III)	874	≈ 60
(Fahim, Barsoum, Eid, & Khalil, 2006)	Cana-de-açúcar	Física	Crómio (III)	520	7,5
(Mohan & Pittman, 2006)	Fibras de casca de coco	Física	Crómio (III)	512	36.1
(S. I. Lyubchik et al., 2004)	Mistura composta por cascas de sementes de girassol, resíduos de petróleo e carvão	Física	Crómio (III)	638	N/D
(Sugashini & Begum, 2015)	Casca de arroz	Física	Crómio (VI)	380	≈ 80

N/D – Não Disponível

### 1.7.1. Inovação na presente dissertação

Nos estudos anteriormente referenciados, cada um dos carvões ativados foi produzido maioritariamente por recurso a um único resíduo, em vez de uma mistura de resíduos. O estudo mais próximo do presente trabalho utilizou apenas casca de arroz. Na presente dissertação recorreu-se à combinação de casca de arroz com polietileno, a fim de melhorar os produtos energéticos obtidos no processo de pirólise e de atribuir aos carvões propriedades benéficas para o processo de adsorção. Adicionalmente, a singularidade deste estudo inclui também a aplicação de tratamentos ácidos sobre o carvão ativado produzido, a fim de se tornar num potencial concorrente face ao carvão ativado comercial. É muito pouco frequente encontrar-se, na literatura, a ativação de carbonizados que foram obtidos através da valorização termoquímica de resíduos.

## 1.8. Objetivos da presente dissertação

O objetivo principal desta dissertação foi o de se avaliar o uso de carvões ativados, obtidos a partir de carbonizados de pirólise, de uma mistura de casca de arroz e polietileno, na remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  num meio aquoso pela via de adsorção. Adicionalmente, avaliou-se o efeito de um tratamento químico sobre os carvões ativados, de modo a complementar a capacidade de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ . Para efeitos comparativos, foi utilizado um carvão ativado comercial (CAC).

A fim de se alcançar estes objetivos, o estudo decorreu nas seguintes fases:

- Ativações física e química sobre os carbonizados de pirólise;
- Aplicação de tratamentos químicos sobre os carvões ativados;
- Caracterização física e química dos carvões ativados com e sem tratamento químico;
- Avaliação dos efeitos do pH do meio, fonte de crómio dissolvida no meio e massa de adsorvente na remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- Estudo das cinéticas de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ .

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo decorreu em quatro fases distintas, nomeadamente:

1. Ativação de carbonizados e tratamento químico dos carvões ativados obtidos;
2. Caracterização dos carvões ativados;
3. Ensaios de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ ;
4. Estudos cinéticos com carvões ativados selecionados.

A primeira fase consistiu na ativação dos carbonizados de pirólise, por meio de ativação física (CPAF) e química (CPAQ), assim como na realização de tratamentos químicos no carvão ativado comercial (CAC) (GAC *Norit* 1240) e no carvão ativado CPAF. Todos os carvões ativados utilizados foram moídos e submetidos a peneiração. Para efeitos de comparabilidade em termos de granulometria obteve-se a fração granulométrica  $<100 \mu\text{m}$  para cada um dos carvões.

Seguidamente foram realizadas lavagens sucessivas em todos os carvões ativados, de modo a reduzir-se a sua contaminação pelos agentes ativantes e/ ou de tratamento oxidativo e poderem ser devidamente utilizados para as fases seguintes, depois de secos.

Na segunda fase foram realizadas caracterizações físico-químicas de todos os carvões em estudo. Na fase seguinte, procedeu-se à realização de ensaios de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , utilizando-se, como adsorventes, os carvões ativados obtidos das fases anteriores. Os ensaios de adsorção foram realizados em meio sintético composto por  $\text{Cr}^{3+}$  em solução, com concentrações conhecidas. O meio sintético foi preparado a partir de crómio nos estados líquido ou sólido. Estes ensaios visam avaliar a capacidade, de cada um dos carvões ativados, em remover  $\text{Cr}^{3+}$  – substância do meio envolvente, ou adsorbato.

Por fim na última fase, após uma seleção prévia dos melhores carvões ativados, com base nos resultados obtidos na fase anterior, efetuaram-se ensaios de cinética de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Todo o material utilizado foi previamente descontaminado numa solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  antes de cada ensaio, de modo a reduzir-se a contaminação com crómio.

### 2.1. Ativação do carbonizado e tratamento químico oxidativo dos carvões ativados

Neste estudo foram utilizados carbonizados produzidos por meio de pirólise, provenientes de uma mistura de casca de arroz (50% m/m) e polietileno (50% m/m), produzidos em estudos anteriores (Pinto, Miranda, & Costa, 2016).

Após a conversão dos carbonizados em carvão ativado por ativação física, existe ainda a possibilidade de se submeter estes carvões a um tratamento químico de oxidação da superfície com o objetivo de se introduzir grupos oxigenados ácidos, sendo que na ativação química o processo em si já constitui um tratamento químico efetuado no carvão. Neste estudo foram realizados tratamentos químicos ao carvão de pirólise ativado fisicamente (CPAF) e ao carvão ativado comercial (CAC), a fim

de se analisar o efeito do tratamento num produto atualmente disponível para venda, além de servir também como termo de comparação com os carvões produzidos em laboratório.

### 2.1.1. Ativação física do carbonizado (CPAF)

Neste processo, o carbonizado de pirólise foi depositado num reator de quartzo, que por sua vez foi introduzido num forno tubular em configuração vertical (marca Resiprel, Lda.), equipado com um controlador de temperatura (marca RKC, modelo REX-P96) conforme representado na Figura 2.1. Com o objetivo de garantir que todo o carvão introduzido no reator seria ativado de forma homogênea, foram introduzidos apenas 3 g de carbonizado, pois segundo estudos realizados em trabalhos anteriores, uma quantidade de carvão superior a esta pode pôr em causa a eficiência da ativação em toda a massa de carvão dentro do reator. O reator foi isolado de forma a evitar perdas de calor e possíveis fugas que pudessem provocar a entrada de ar. Seguidamente deu-se início à circulação de azoto ( $N_2$ ) pelo sistema, a fim de se confirmar a ausência de fugas e de se criar um ambiente inerte (ausência de oxigénio) no interior do mesmo.

Recorrendo ao controlador de temperatura, introduziram-se as condições desejadas para o processo de ativação física. Trabalhos anteriores permitiram concluir que as melhores condições seriam uma ativação exposta a temperaturas de 800 °C (Ribeiro, 2017). Neste contexto, programou-se um incremento de 5 °C/minuto, durante 2 horas e 36 minutos, com a circulação permanente de  $N_2$ , até se atingir os 800 °C. Assim que a temperatura de 800 °C foi atingida, ligou-se o fluxo de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e desligou-se o fluxo de  $N_2$ , tendo-se mantido a temperatura estabilizada em 800 °C durante 4 horas. No final deste período de tempo, substituiu-se o fluxo de  $CO_2$  por  $N_2$ , enquanto o forno arrefecia naturalmente até se atingir a temperatura ambiente. De modo a garantir uma passagem eficiente dos gases pelo sistema sem provocar um arrasto de carbonizado ao longo do mesmo, os caudais de  $N_2$  e  $CO_2$  foram controlados entre os 100 e os 150 mL/min durante todo o processo de ativação.



Figura 2.1 – Instalação laboratorial para a ativação de carbonizados

### 2.1.2. Ativação química do carbonizado (CPAQ)

O processo de ativação química foi realizado em dois passos. O primeiro passo consistiu em impregnar diretamente o carbonizado de pirólise numa solução aquosa de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (85% v/v, marca *Chem – lab*). Utilizaram-se quantidades de carbonizado e solução ácida de modo a que houvesse uma razão de 3 g de carbonizado para 3 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1). A impregnação foi realizada com agitação, a 50 °C, durante 5 horas, seguindo-se de uma decantação antes do carbonizado seguir para uma secagem em estufa, a 130 °C (p.e. do ácido fosfórico = 158 °C).

Após o carbonizado se encontrar suficientemente seco, este foi introduzido no reator de quartzo, de acordo com o que foi descrito na secção 2.1.1. Neste caso, circulou apenas uma corrente de  $\text{N}_2$  durante todo o ensaio, com o controlador programado para um aumento de temperatura durante 1 hora e 36 minutos, até atingir os 500 °C. O forno foi mantido a esta temperatura, durante 2 horas, tendo-se seguido o arrefecimento natural até à temperatura ambiente, sempre sob atmosfera de azoto.

Com o processo de ativação química concluído, o carvão foi lavado para remoção do ácido em excesso e libertação dos poros na sua superfície. Para este carvão ativado, a lavagem foi realizada a frio, em água desionizada e sob o efeito de agitação, com o carvão em contato direto com o meio. O carvão foi recuperado, por filtração. Foram realizadas trocas diárias da água de lavagem. Foram feitas leituras de pH à água de lavagem para determinar a conclusão do processo. O processo de lavagem estava concluído quando se registava a estabilização dos valores de pH. Após a lavagem, o carvão ativado foi seco numa estufa, a 80 °C, durante várias horas.

### 2.1.3. Tratamento oxidativo dos carvões ativados

Neste ensaio foram utilizadas as mesmas condições para os carvões CPAF e CAC. Estas condições consistiram em impregnar o carvão ativado com uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (65 % v/v, marca *Chem – lab*) com uma concentração de 13 M, numa razão de 20 mL de ácido para 1 g de carvão. Adicionou-se o carvão à solução de ácido num balão de fundo redondo, com um agitador magnético no seu interior. Posteriormente, foi anexado a este balão, um condensador com circulação de água fria. A mistura de carvão mais solução de  $\text{HNO}_3$  foi aquecida a 90 °C durante 6 horas com agitação e imersão num banho de silicone, com recurso a uma placa de aquecimento e um termopar para controlo de temperatura. Após 6 horas de tratamento, o aquecimento e a agitação foram cessados, a fim de se poder realizar uma decantação do carvão, antes de este seguir para a fase de lavagem.

A fase de lavagem visa remover, tanto quanto seja possível, o ácido em excesso dos carvões, mantendo os grupos funcionais obtidos durante o tratamento químico, na sua superfície. Nos carvões tratados quimicamente, a lavagem foi realizada por meio de extração com Soxhlet, com o carvão retido dentro de um cartucho de celulose (previamente revestido com papel de filtro no seu interior, de modo a evitar perdas de carvão durante a lavagem). Utilizou-se água desionizada para lavar o carvão e uma circulação no sistema de arrefecimento de água corrente, água com gelo ou etileno-glicol, numa montagem disposta conforme a Figura 2.2:



Figura 2.2 – Montagem experimental para a lavagem de carvões

As lavagens dos carvões tratados decorreram, em média, durante uma semana, com trocas diárias da água de lavagem e respetiva leitura do pH da mesma. Foi assim possível determinar-se o ponto em que o pH da água de lavagem estabiliza, dando-se como concluída a fase de lavagem. No fim da lavagem do carvão, o cartucho foi removido e seco numa estufa a 105 °C. Adicionalmente, este método foi ainda usado no CPAF não tratado, com o objetivo de remover alguma matéria mineral que pudesse estar a bloquear os poros.

Aos carvões submetidos ao tratamento químico com ácido acrescentou-se a designação TQ. Por exemplo, o carvão comercial tratado quimicamente designou-se como CACTQ.

## 2.2. Caracterização dos carvões

Nesta caracterização pretendeu-se avaliar as propriedades físico-químicas dos carvões produzidos, de modo a providenciar uma melhor compreensão do comportamento que possam ter face aos ensaios de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ . Como tal, os carvões em estudo foram submetidos a ensaios de caracterização textural, análise próxima, análise elementar e determinação do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

### 2.2.1. Caracterização textural

Os parâmetros texturais (área específica aparente, volume total de poros, volume microporoso e mesoporoso) foram determinados a partir de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, obtidas a uma temperatura de -196 °C. As isotérmicas foram determinadas num equipamento da marca ASAP 2010 *Micromeritics*, após a desgaseificação das amostras durante várias horas, sob vácuo, a 150 °C.

A partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, torna-se possível calcular:

- a) – A área específica aparente ( $S_{BET}$ ), a partir da equação B.E.T (Brunauer – Emmett – Teller);
- b) – O volume total dos poros ( $V_{total}$ ), obtido através do volume de azoto adsorvido a uma pressão relativa  $P/P_0 = 0,95$ ;
- c) – O volume de microporos ( $V_{micro}$ ), que por sua vez é determinado pelo método t – plot;
- d) – O volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), determinado pela diferença entre  $V_{total}$  e  $V_{micro}$ .

### 2.2.2. Análise próxima

A análise próxima permite determinar os teores de humidade, cinzas, carbono fixo e matéria volátil nos carvões. Foi requerido, para cada parâmetro uma amostra com massa de  $1 \pm 0,1$  g. Para estes ensaios foram utilizados cadinhos de fibra de vidro com  $0,1 \text{ cm}^2$  de área, que por sua vez foram introduzidos numa mufla micro-ondas (marca CEM, modelo MAS 7000). Na pesagem dos cadinhos utilizou – se uma balança analítica (marca *Denver Instruments Company*, modelo TR – 204, com uma precisão de  $\pm 0,1$  mg). A metodologia utilizada nestes ensaios seguiu a norma ASTM 1762 – 84 (Tabela 2.1):

Tabela 2.1 - Metodologias utilizadas nos ensaios de análise próxima aos carvões ativados

Parâmetro	Metodologia	Condições	Fórmula de cálculo
Humidade	Gravimetria	Cadinho sem tampa; T=105 $\pm 2$ °C durante 2 h	$H (\%) = \left( \frac{m_{H2} - m_{H3}}{m_{H2} - m_{H1}} \right) \times 100$ (Eq. 2.1)
Matéria volátil		Cadinho com tampa; T=900 $\pm 10$ °C durante 7 min	$MV (\%) = \left( \frac{m_{MV2} - m_{MV3} \times 100}{m_{MV2} - m_{MV1}} - H \right) \times \left( \frac{100}{100 - H} \right)$ (Eq. 2.2)
Cinzas		Cadinho sem tampa; T=550 $\pm 10$ °C durante 1 h	$C (\%) = \left( \frac{m_{C2} - m_{C3}}{m_{C2} - m_{C1}} \times 100 \right) \times \left( \frac{100}{100 - H} \right)$ (Eq. 2.3)
Carbono fixo		Determinação a partir da equação 2.4	$CF (\%) = 100 - H - MV - C$ (Eq.2.4)

$H$  – Teor de humidade (% 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;

$m_{H3}$  – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C;

$MV$  – Teor de matéria volátil (% m/m)

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

$m_{MV2}$  – Massa do cadinho com tampa e com amostra, antes da secagem a 900 °C;

$m_{MV3}$  – Massa do cadinho com tampa e com amostra, após a secagem a 900 °C;

$C$  – Teor de cinzas (% m/m);

$CF$  – Teor de carbono fixo (% m/m);

$m_{C1}$  – Massa do cadinho sem tampa – tara a 550 °C (g)

$m_{C2}$  – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 550 °C;

$m_{C3}$  – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 550 °C.

### 2.2.3. Análise elementar

A análise elementar foi realizada num analisador elementar da marca *Thermo Finnigan CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112, CHNS series*, que opera na base da combustão dinâmica da amostra. Os elementos analisados foram os seguintes: carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S).

### 2.2.4. Determinação do pH no ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ )

Para a realização dos ensaios de determinação do  $pH_{pzc}$ , produziu-se inicialmente 1 L de uma solução-mãe de NaCl 0,1 M. Como este ensaio requer diversos valores de pH inicial (por norma, valores compreendidos entre 2 e 12), 20 mL da solução-mãe foram introduzidos em copos, a fim de se realizar os ajustes de pH. Foram utilizadas soluções de NaOH e de HCl com concentrações de 1, 0,1 e 0,01 M para se corrigir o pH da solução de NaCl 0,1 M para os valores de 2, 4, 6, 8, 10 e 12. A correção do pH foi realizada com o auxílio de um elétrodo de pH, da marca *Hanna Instruments*. Seguidamente, foram introduzidos 10 mL de cada solução com o pH corrigido em frascos de polietileno. Em cada frasco de polietileno já havia sido colocada uma determinada quantidade de carvão ativado, de modo a existir uma razão L/S de 200 mL/g. Cada frasco foi submetido a agitação contínua, a 150 rpm, durante 24 horas, numa mesa de agitação da marca *Bottmingen*, modelo CH - 4103. Após concluído o período de agitação, cada amostra foi filtrada sob vácuo, com recurso a um filtro de nitrato de celulose, de porosidade 0,45  $\mu\text{m}$  (marca Fioroni). Procedeu-se à leitura do pH final em cada uma das soluções filtradas.

O valor de  $pH_{pzc}$  corresponde ao ponto em que a curva de  $\Delta\text{pH}$  ( $pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$ ) vs  $pH_{\text{inicial}}$  intersecta o eixo das abcissas.

Todos os ensaios foram realizados em duplicado e em condições semelhantes. Devido às características fortemente ácidas de alguns dos carvões em estudo, em alguns ensaios foi necessário adicionar-se uma solução com um pH inicial de 1, ou excluir-se a solução de pH inicial 2.

### 2.3. Ensaio de adsorção de Cr<sup>3+</sup>

Foi estudado, inicialmente, o efeito do pH inicial do meio aquoso sobre os carvões ativados, de modo a analisar-se qual o valor ideal de pH inicial para os ensaios de adsorção futuros. Como tal, foram realizados ensaios de adsorção com valores de pH inicial do meio de 2,5, 3,5 e 4,5. Seguidamente, efetuaram-se ensaios de adsorção com soluções de Cr<sup>3+</sup> preparadas a partir de crómio nos estados sólido e líquido, a fim de se verificar possíveis variações nos resultados. Todos os ensaios foram realizados em duplicado, com quantidades de carvão ativado que correspondessem a razões S/L de 5 ou 10 g/L. O ajuste do pH do meio foi realizado recorrendo a soluções de HNO<sub>3</sub> e NaOH com concentrações de 0,01, 0,1 e 1 M e com NaOH no estado sólido (pérolas de NaOH).

#### 2.3.1. Condições dos ensaios de adsorção

As soluções de Cr<sup>3+</sup> sólido foram preparadas a partir da dissolução de nitrato de crómio nona-hidratado (CrN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.9H<sub>2</sub>O) em água ultrapura, proveniente dum equipamento da marca *Millipore*, modelo *Milli Q Academic*.

As soluções de crómio líquido foram preparadas a partir da diluição de uma solução-padrão de nitrato de crómio (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), com uma concentração de 1000 mg/L em 0,5 M de HNO<sub>3</sub> (*Merck*), em água ultrapura.

Todas as soluções de Cr<sup>3+</sup> foram produzidas com uma concentração final de 70 mg Cr/L.

O doseamento e a pesagem dos carvões ativados foi realizada em frascos de polietileno, com o auxílio de uma balança analítica, da marca *Denver Instruments Company*, modelo TR – 204 (precisão de ± 0,1 mg). Após a pesagem dos carvões, foi introduzido em cada frasco 10 mL de solução de Cr<sup>3+</sup>. As misturas foram agitadas, durante 24 horas, a 150 rpm, numa mesa de agitação da marca *Bottmingen*, modelo CH - 4103. No fim do período de agitação, cada amostra foi filtrada sob vácuo, com recurso a um filtro de nitrato de celulose, de porosidade 0,45 µm (marca *Fioroni*), seguido da respetiva leitura do valor de pH final.

Feitas as leituras de pH, corrigiu-se o pH de cada solução para um valor <2 com HNO<sub>3</sub> (65% v/v, da marca *Chem – lab*), a fim de conservar a amostra, até ao momento da quantificação da concentração de crómio. Esta concentração corresponde à fração de Cr<sup>3+</sup> em solução que não foi removida pelo carvão durante o ensaio de adsorção.

As concentrações de crómio foram determinadas por Espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES) num equipamento da marca *Horiba Jobin-Yvon*, modelo *Ultima*, equipado com gerador RF de 40,68 MHz, monocromador *Czerny-Turner*, com 1,00 m, sequencial, com amostrador automático AS500.

A capacidade de adsorção de Cr<sup>3+</sup> por parte do carvão ativado foi calculada com base na equação 2.5:

$$q_e = \frac{(C_o - C_f) \times V}{m} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Em que:

$q_e$  – Capacidade de adsorção (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão);

$C_o$  – Concentração inicial de Cr<sup>3+</sup> (mg/L);

$C_f$  – Concentração final de Cr<sup>3+</sup> (mg/L);

$V$  – Volume de solução utilizado no ensaio (L);

$m$  – Massa de carvão ativado utilizada no ensaio (g).

A percentagem de Cr<sup>3+</sup> removido da amostra foi determinada a partir da equação 2.6:

$$\eta = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que:

$\eta$  – Crómio removido (%);

$C_o$  – Concentração inicial de Cr<sup>3+</sup> (mg/L);

$C_f$  – Concentração final de Cr<sup>3+</sup> (mg/L).

## **2.4. Estudos cinéticos de adsorção de Cr<sup>3+</sup> para os carvões selecionados**

### **2.4.1. Condições dos ensaios de cinética de adsorção**

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção descritos anteriormente permitiram selecionar os carvões CACTQ e CPAFTQ para a realização dos ensaios de cinética de adsorção. As condições dos ensaios de cinética de adsorção foram as seguintes:

- Concentração inicial de Cr<sup>3+</sup>: 70 mg/L;
- pH inicial: 4,5;
- Razão S/L: 5 g carvão/L solução Cr<sup>3+</sup>;
- Tempos de contato: 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 32 h, 48 h e 72 h.

Ao longo dos ensaios cinéticos, as amostras foram filtradas após atingirem o tempo de exposição desejado. Procedeu-se à medição do pH final e à quantificação da concentração de Cr<sup>3+</sup> existente na amostra, a qual foi realizada conforme descrito previamente na secção 2.3.1. A partir dos valores de concentração de Cr<sup>3+</sup> obtidos foi possível proceder-se à modelação matemática das cinéticas de adsorção pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

#### **2.4.1.1. Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem**

Desenvolvida por Lagergren em 1898, a cinética de pseudo-primeira ordem é uma das equações mais utilizadas nos estudos de cinética referentes à adsorção de poluentes em meios aquosos, nomeadamente de iões metálicos e componentes orgânicos, com o recurso de carvões

ativados e materiais orgânicos respetivamente (Yuh Shan Ho, 2004). Este modelo de cinética permite determinar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes em função do tempo após atingir o ponto de equilíbrio, podendo ser representado na sua forma linear, conforme se encontra expresso na equação 2.7:

$$\frac{dq}{dt} = kf \times (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Em que:

$q_e$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no ponto de equilíbrio (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão);

$q_t$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão);

$kf$  – Constante de pseudo-primeira ordem (h<sup>-1</sup>);

$t$  – Tempo de exposição (h).

A integração da equação 2.7, nas condições em que  $q_t = 0$  para  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  para  $t = t$ , permite obter a equação 2.8:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = kf \times t \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Por outro lado, a equação 2.7 pode ser também representada na forma não linear, pela equação 2.9:

$$q_e = [1 - e^{-kf \times t}] \quad (\text{Eq. 2.9})$$

#### 2.4.1.2. Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem

Trata-se de um modelo baseado nas características da adsorção química, nomeadamente a realização de trocas iónicas entre metais divalentes presentes no meio aquoso e os grupos funcionais na superfície do adsorvente. Este modelo serve como alternativa ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, caso haja evidência de trocas iónicas significativas durante o processo de adsorção (Y. S. Ho & McKay, 2000).

Este modelo é representado na sua forma linear pela equação 2.10:

$$\frac{dq}{dt} = ks \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Em que:

$q_e$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no ponto de equilíbrio (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão);

$q_t$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo  $t$  (mg Cr<sup>3+</sup>/g carvão);

$ks$  – Constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.h);

$t$  – Tempo de contato (h).

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização dos carvões

##### 3.1.1. Caracterização textural

De modo a facilitar a leitura e compreensão dos resultados, na Tabela 3.1 são apresentados todos os carvões produzidos durante o presente estudo.

Tabela 3.1 - Designações dos carvões estudados

Nome do carvão	Descrição
<b>CP</b>	Carbonizado de pirólise
<b>CPAF</b>	Carbonizado de pirólise ativado fisicamente
<b>CPAF+L</b>	Carbonizado de pirólise ativado fisicamente e lavado
<b>CPAFTQ</b>	Carbonizado de pirólise ativado fisicamente e com tratamento químico ácido
<b>CPAQ</b>	Carbonizado de pirólise ativado quimicamente
<b>CAC</b>	Carvão ativado comercial
<b>CACTQ</b>	Carvão ativado comercial com tratamento químico ácido

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados dos parâmetros texturais dos carvões ativados, obtidos a partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K (Figura 3.1).

Tabela 3.2 - Caracterização textural dos carvões estudados

	CPAF	CPAF+L	CPAFTQ	CPAQ	CAC	CACTQ
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	325	232	164	415	1030	893
<b>V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,100	0,078	0,051	0,147	0,304	0,248
<b>V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,179	0,147	0,102	0,217	0,557	0,491
<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,071	0,069	0,051	0,070	0,253	0,243

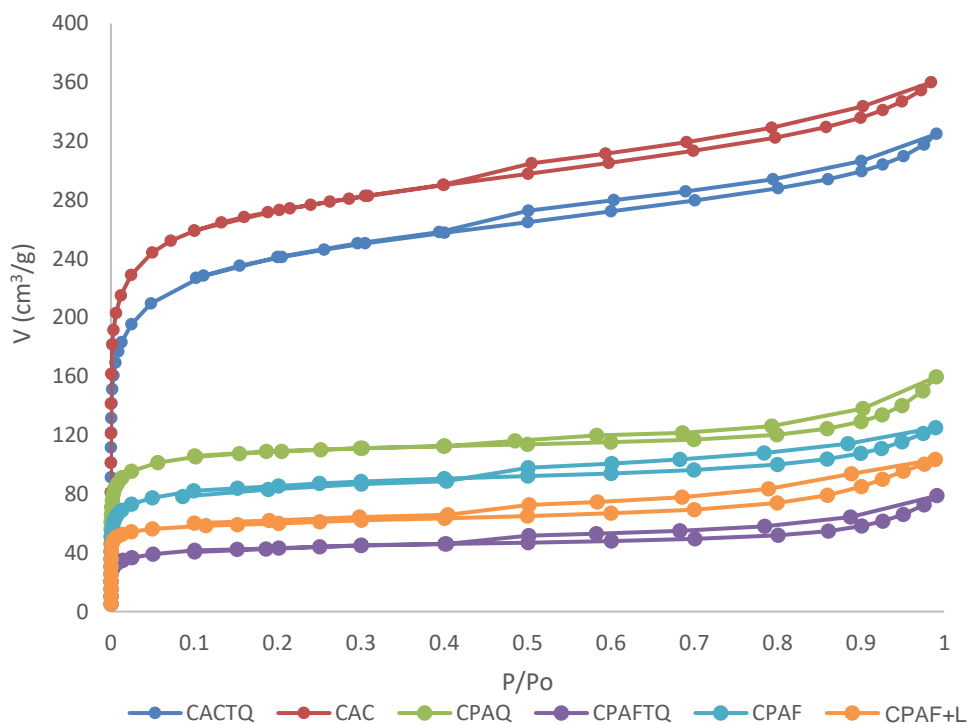


Figura 3.1 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos carvões em estudo

As isotérmicas obtidas para os carvões em estudo são uma mistura dos tipos I e IV, típicas de estruturas porosas, composta por microporos e mesoporos. Todas as isotérmicas apresentam uma histerese de tipo H4, que por sua vez está associada a carvões micro e mesoporosos com poros em fenda (Thommes et al., 2015).

Com base nas isotérmicas e nos parâmetros texturais obtidos, o carvão CAC apresenta a maior área específica aparente, e um volume total poroso superior aos dos restantes carvões. Por outro lado, verifica-se que os tratamentos ácidos realizados no CACTQ e CPAFTQ reduziram a área específica aparente e o volume de microporos do CAC e CPAF, respetivamente, pelo que se pode admitir que o tratamento ácido realizado, que é bastante agressivo, faz colapsar uma parte da estrutura porosa.

A lavagem realizada ao carvão CPAF levou a uma diminuição da sua área específica no carvão resultante CPAF+L.

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados das áreas específicas dos carvões analisados no presente trabalho, juntamente com valores obtidos em publicações relativas a carvões ativados provenientes de resíduos de baixo custo.

Tabela 3.3 – Comparação dos resultados de análise textural obtidos no presente trabalho com resultados de carvões ativados apresentados na bibliografia

<b>Tipo de carvão ativado</b>	<b>Tipo de ativação</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Referência bibliográfica</b>
<b>CPAF</b>	Física	325	No presente estudo
<b>CPAF+L</b>	Física	232	No presente estudo
<b>CPAFTQ</b>	Física	164	No presente estudo
<b>CPAQ</b>	Química	415	No presente estudo
<b>CAC</b>	N/A	1030	No presente estudo
<b>CACTQ</b>	N/A	893	No presente estudo
<b>Carvão de casca de arroz</b>	Química	91	(Kalderis et al., 2008)
<b>Carvão de casca de arroz</b>	Física	198	(Kalderis et al., 2008)
<b>Carvão de carolo de milho</b>	Química	874	(Fonseca-Correa et al., 2013)
<b>Carvão de cana-de-açúcar</b>	Física	520	(Fahim et al., 2006)
<b>Carvão de fibras de casca de coco</b>	Física	512	(Mohan et al., 2006)
<b>Carvão de mistura de resíduos de girassol, petróleo e carvão</b>	Física	638	(S. I. Lyubchik et al., 2004)
<b>Carvão ativado comercial com tratamento ácido</b>	Física	612	(S. B. Lyubchik et al., 2005)
<b>Carvão de casca de arroz ativado com ozono</b>	Física	380	(Sugashini & Begum, 2015)

N/A – Não aplicável

O carvão CPAQ apresenta uma área específica superior às dos carvões ativados compostos exclusivamente por casca de arroz, enquanto que a do CPAF é ligeiramente reduzida face à do carvão ativado fisicamente com ozono. Por outro lado, apesar do CPAFTQ possuir uma área específica inferior à dos carvões de casca de arroz ativados fisicamente, o facto de possuir uma superfície oxidada, devido ao tratamento ácido, contribui para uma melhor capacidade de adsorção.

### 3.1.2. Análise próxima

Na Tabela 3.4 encontram-se registados os resultados da análise próxima dos carvões analisados neste estudo, juntamente com valores obtidos em publicações referentes a carvões ativados provenientes de resíduos de baixo custo.

Tabela 3.4- Comparação dos resultados de análise próxima obtidos nos carvões estudados com resultados de carvões ativados disponíveis na bibliografia

<b>Tipo de carvão</b>	<b>Humidade (% bh)</b>	<b>Matéria volátil (% bh)</b>	<b>Cinzas (% bh)</b>	<b>Carbono fixo (% bh)</b>	<b>Referência bibliográfica</b>
<b>CP</b>	1,38	22,7	30,0	46,0	No presente estudo
<b>CPAF</b>	4,36	4,3	40,4	51,0	No presente estudo
<b>CPAFTQ</b>	9,58	13,7	36,9	39,7	No presente estudo
<b>CPAF+L</b>	4,49	8,1	30,5	56,8	No presente estudo
<b>CPAQ</b>	11,2	10,5	22,6	55,6	No presente estudo
<b>CAC</b>	13,1	7,04	5,70	74,2	No presente estudo
<b>CACTQ</b>	21,3	15,9	4,21	58,6	No presente estudo
<b>Carvão de carolo de milho</b>	1,2	14,5	9,8	74,9	(Fonseca-Correa et al., 2013)
<b>Carvão de casca de arroz</b>	0,0	11,8	25,4	62,8	(Boonpoke et al., 2013)
<b>Carvão ativado comercial com tratamento ácido</b>	2,2	14,8	1,9	81,1	(S. B. Lyubchik et al., 2005)

bh – Base húmida;

Observa-se que, à exceção do CAC e do CACTQ, verificou-se um aumento do teor de cinzas, devido provavelmente à perda de matéria volátil durante a ativação física. Este facto permitiu assumir que estes carvões possuem um teor significativo de material inorgânico, que podem promover a realização de trocas iónicas com o adsorbato. No entanto, o teor de cinzas foi reduzido nos casos em que os carvões foram submetidos a tratamentos ácidos. Também a lavagem do carvão CPAF induziu uma redução significativa no teor de cinzas de 40,4% para 30,5%.

A realização do tratamento oxidativo ( $\text{HNO}_3$ ) sobre o CPAFTQ e o CACTQ, induziu um aumento nos teores de matéria volátil e humidade, quando comparados com o CPAF e o CAC, respetivamente. A ativação química com impregnação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  no CPAQ influenciou de igual modo o teor de matéria volátil. O carvão CPAQ possui parâmetros muito próximos do carvão de casca de arroz (ativado quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$ ) estudado por Boonpoke *et al.* (2013). No entanto, ao contrário do CPAQ, o carvão de casca de arroz foi seco com recurso a um forno de vácuo, enquanto que o CPAQ foi seco em estufa, o que pode justificar a diferença de teores de humidade entre si.

Adicionalmente, verificou-se que antes da sua ativação, o CP possuía o maior teor de matéria volátil. Por fim, o elevado teor de humidade apresentado pelo CACTQ, em particular quando comparado com o carvão comercial estudado por Lyubchik *et al.* (2005) e pelo CPAFTQ, pode dever-se ao facto do CACTQ ter sido seco em estufa durante apenas 24 horas a 105 °C, em vez de 48 horas, como ocorrido no CPAFTQ.

### 3.1.3. Análise elementar

Os resultados obtidos na análise elementar dos carvões ativados estudados são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Comparação dos resultados da análise elementar obtidos nos carvões estudados no presente trabalho com resultados de carvões ativados disponíveis na bibliografia

<b>Tipo de carvão ativado</b>	<b>C (% m/m)</b>	<b>H (% m/m)</b>	<b>N (% m/m)</b>	<b>S (% m/m)</b>	<b>Referência bibliográfica</b>
<b>CP</b>	59,7	4,46	0,51	<0,03	No presente estudo
<b>CPAF</b>	50,22	0,26	0,47	<0,03	No presente estudo
<b>CPAFTQ</b>	43,72	0,94	0,68	<0,03	No presente estudo
<b>CPAF+L</b>	58,65	0,49	0,44	<0,03	No presente estudo
<b>CPAQ</b>	58,19	2,12	0,54	<0,03	No presente estudo
<b>CAC</b>	86,3	0,47	0,16	0,57	No presente estudo
<b>CACTQ</b>	61,21	1,82	0,65	0,27	No presente estudo
<b>Carvão de carolo de milho</b>	84,80	2,70	0,92	0,02	(Fonseca-Correa et al., 2013)
<b>Carvão ativado comercial com tratamento ácido</b>	85,80	0,90	1,10	N/D	(S. B. Lyubchik et al., 2005)
<b>Carvão de casca de arroz ativado com ozono</b>	59,79	N/D	N/D	N/D	(Sugashini & Begum, 2015)

N/D – Não disponível

Entre os carvões ativados produzidos por meio de pirólise, o CPAQ possui o maior teor em carbono e hidrogênio. Adicionalmente, o CPAF+L e o CPAQ possuem um teor de carbono próximo do CACTQ. Os carvões provenientes da pirólise de resíduos apresentaram teores de enxofre inferiores ao limite de detecção do método. Observa-se também que após o tratamento com HNO<sub>3</sub>, o carvão CPAFTQ e o carvão CACTQ, apresentaram um aumento no teor de azoto, em relação aos carvões sem tratamento, o que era de esperar pois o tratamento com este ácido tem esse efeito.

À exceção do CACTQ, todos os carvões do presente estudo possuem um teor de carbono inferior aos teores referidos para os carvões indicados na bibliografia. No entanto, os carvões CPAQ e CPAF+L apresentam teores de carbono próximos do carvão de casca de arroz ativado com ozono.

Por outro lado, verificou-se que o CACTQ possui teores elementares significativamente diferentes do carvão estudado por Lyubchik *et al.* (2005), o que pode sugerir níveis de oxidação diferentes entre os carvões.

### 3.1.4. Determinação do pH no ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ )

Os valores de  $pH_{pzc}$  dos carvões ativados foram obtidos a partir da interseção das curvas de  $\Delta pH$  vs pH inicial com o eixo das abcissas, (Figuras 3.2 e 3.3).

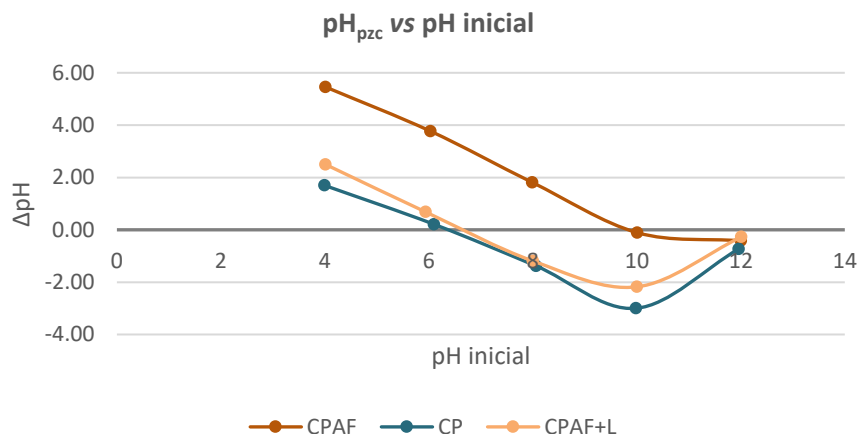


Figura 3.2 - Curvas de  $\Delta pH$  em função do pH inicial para o CP e dos carvões ativados sem tratamento ácido

A partir da Figura 3.2, é possível verificar o efeito da ativação física sobre o  $pH_{pzc}$  do CP; devido à quantidade de cinzas e sais que são concentrados no carvão resultante durante a ativação, o CP apresentou um aumento do  $pH_{pzc}$  de 6,5 para, aproximadamente 10, no carvão CPAF. Por outro lado, a lavagem realizada no CPAF e consequente remoção de cinzas e sais neutralizou o  $pH_{pzc}$  do CPAF para um valor próximo de 7. Como tal, a lavagem terá promovido uma redução na capacidade potencial de adsorção do CPAF+L por meio de trocas iônicas, tornando-o semelhante ao CP em termos de  $pH_{pzc}$ . Devido à elevada alcalinidade do CPAF, prevê-se que a sua utilização em ensaios de adsorção de crómio com um pH inicial do meio entre 4 e 5, provoque um aumento do pH final suficientemente elevado para induzir a precipitação do crómio, em especial se a massa de CPAF utilizada for elevada. Isto dificultará a remoção do crómio exclusivamente por meio de adsorção.

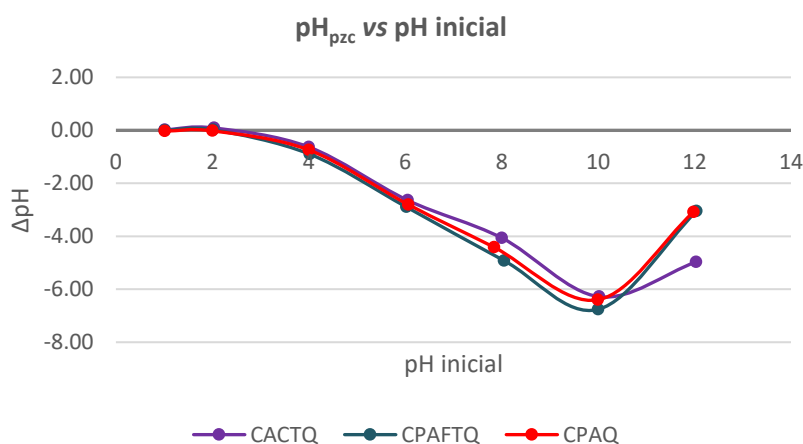


Figura 3.3 - Curvas de  $\Delta pH$  em função do pH inicial para os carvões ativados com tratamento ácido

Todos os carvões ativados submetidos ao tratamento químico ácido de oxidação apresentaram um  $pH_{pzc}$  muito baixo e com comportamento semelhante entre si, apesar dos diferentes tipos de ativação e ácidos usados no tratamento. Todos os carvões ativados representados na Figura 3.3 possuem aproximadamente um  $pH_{pzc}$  de 2, o que implica uma superfície com carga negativa, quando o pH do meio é superior ao  $pH_{pzc}$ , favorecendo a adsorção de catiões. Adicionalmente, o  $pH_{pzc}$  ácido destes carvões permite uma redução do pH inicial do meio durante os ensaios de adsorção com valores de pH entre 2 e 5, evitando assim a possibilidade de ocorrer a precipitação de crômio.

## 3.2. Ensaios de adsorção de $Cr^{3+}$

### 3.2.1. Estudo do efeito do pH inicial no meio

Os ensaios de adsorção de  $Cr^{3+}$  tiveram início com o estudo do efeito do pH inicial do meio. Devido à necessidade de conservar as quantidades de amostra dos carvões ativados produzidos em laboratório para os ensaios seguintes, apenas o CACTQ foi utilizado neste estudo.

O pH inicial do meio está diretamente relacionado com a capacidade de remoção de contaminantes por parte do adsorvente, isto porque com o aumento da carga positiva na sua superfície e consequente redução do pH do meio, a competição por pontos de ligação entre os íons de metal e os íons  $H^+$  e  $H_3O^+$  presentes no meio diminui, providenciando assim um processo de remoção mais eficiente (Ahmad et al., 2012, 2014; Chen, Zhou, Xu, Wang, & Lu, 2015; Mohan, Rajput, Singh, Steele, & Pittman, 2011).

Os resultados obtidos durante este estudo encontram-se apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5.

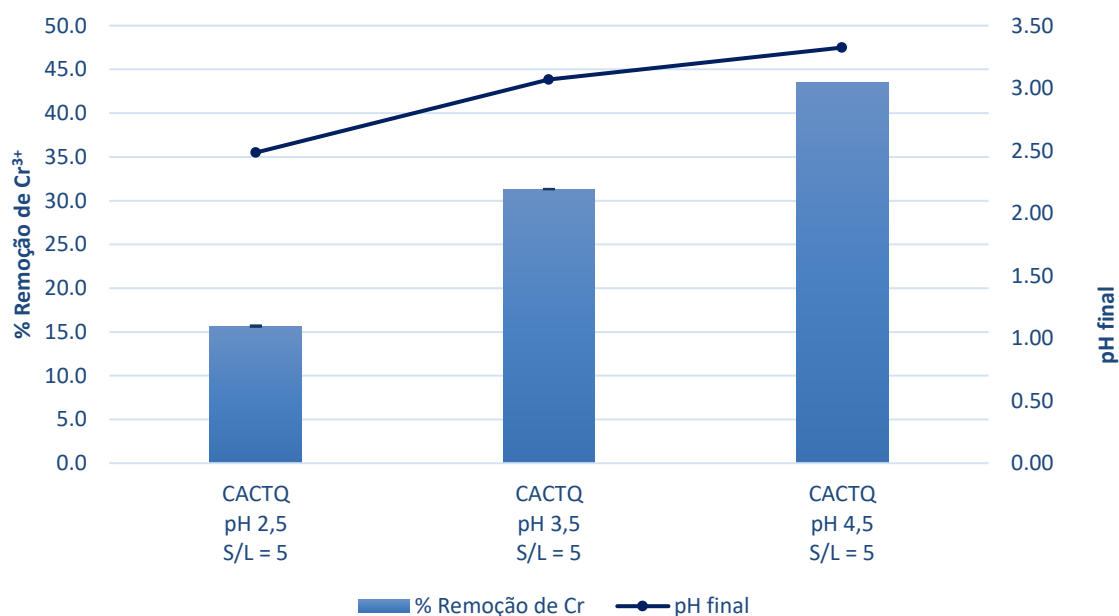


Figura 3.4 - Percentagens de remoção de  $Cr^{3+}$  do CACTQ em função do pH inicial do meio

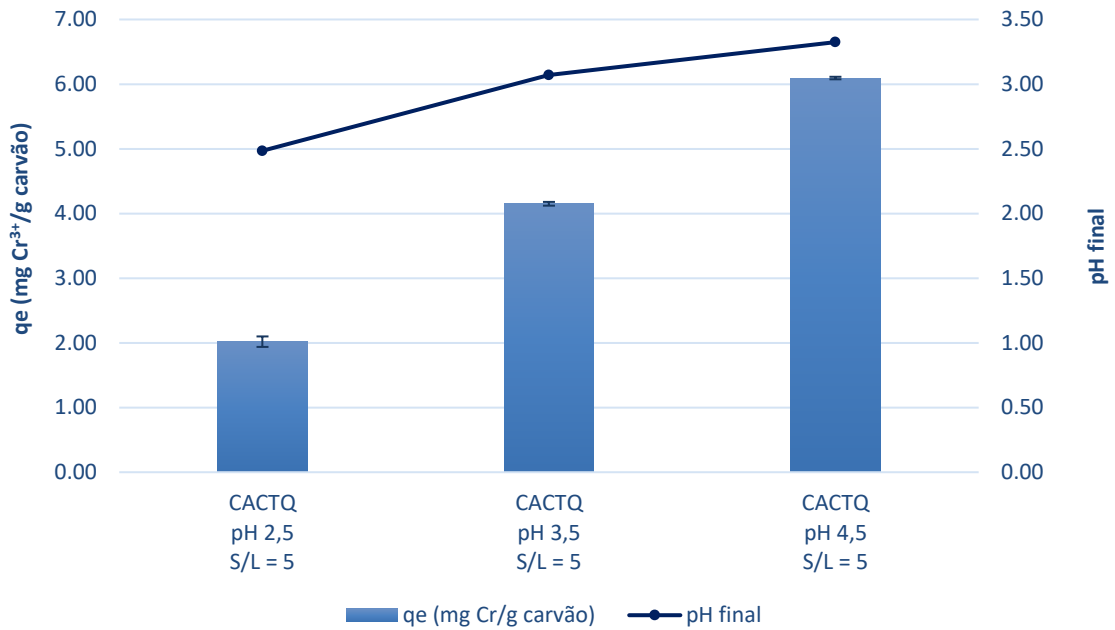


Figura 3.5 - Capacidades de remoção de Cr<sup>3+</sup> em função do pH inicial do meio

Verificou-se que tanto a percentagem de crómio removido como a capacidade de remoção foram mais eficientes para um pH inicial do meio de 4,5. Devido ao valor de  $pH_{pzc}$  reduzido do CACT, todas as soluções de crómio apresentaram valores de pH finais  $<3,5$ . Com base nos valores de pH final obtidos, tornou-se possível obter para cada ensaio uma previsão dos principais mecanismos de remoção de Cr<sup>3+</sup>, recorrendo a diagramas de especiação de crómio (figura 3.6).

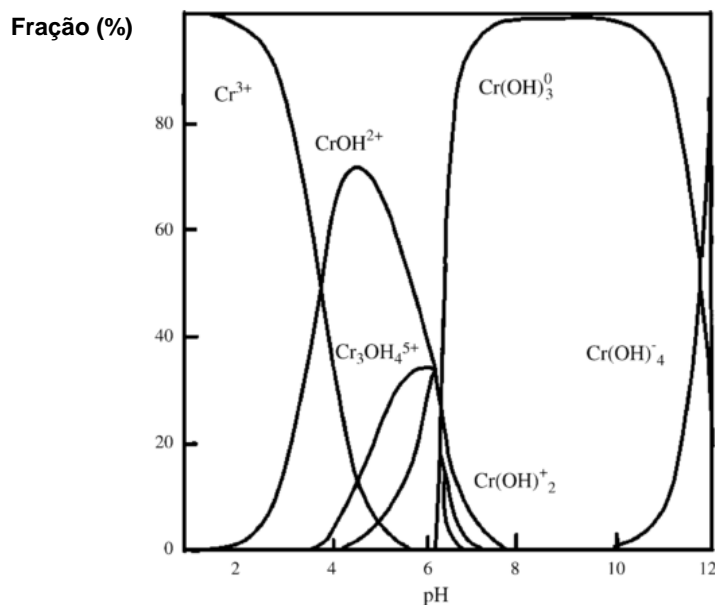


Figura 3.6 - Diagrama de especiação do crómio em função do pH (Fahim et al., 2006)

Tendo em conta os valores de pH final obtidos, pode-se admitir que as principais espécies removidas foram o  $\text{Cr}^{3+}$  e o  $\text{CrOH}^{2+}$ . Uma vez que o pH nunca esteve acima de 5,5, pode-se também assumir que o crómio não terá sofrido precipitação durante os ensaios, tendo sido então consequentemente removido apenas por meio adsorção por parte do carvão ativado. Com base nestes resultados, todos os ensaios de adsorção realizados, após este estudo foram realizados com um valor de pH inicial de 4,5.

### 3.2.2. Estudo do efeito da fonte de crómio em solução

Neste estudo procurou-se avaliar o efeito do estado físico do composto de  $\text{Cr}^{3+}$ , utilizado na preparação da solução de  $\text{Cr}^{3+}$  dos ensaios de adsorção, na remoção do ião pelos carvões em estudo no presente trabalho. Os resultados obtidos encontram-se apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8.

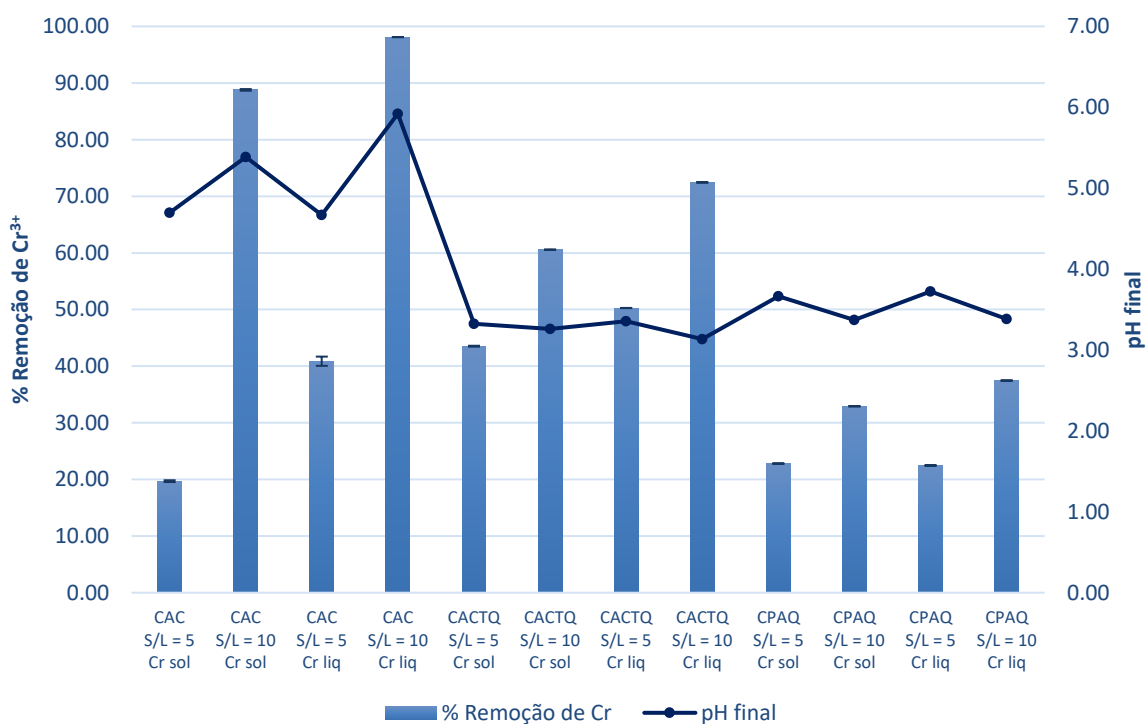


Figura 3.7 - Percentagens de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  e pH final em função do estado físico do composto de crómio utilizado na preparação da solução de  $\text{Cr}^{3+}$  (S/L encontra-se expresso em g/L)

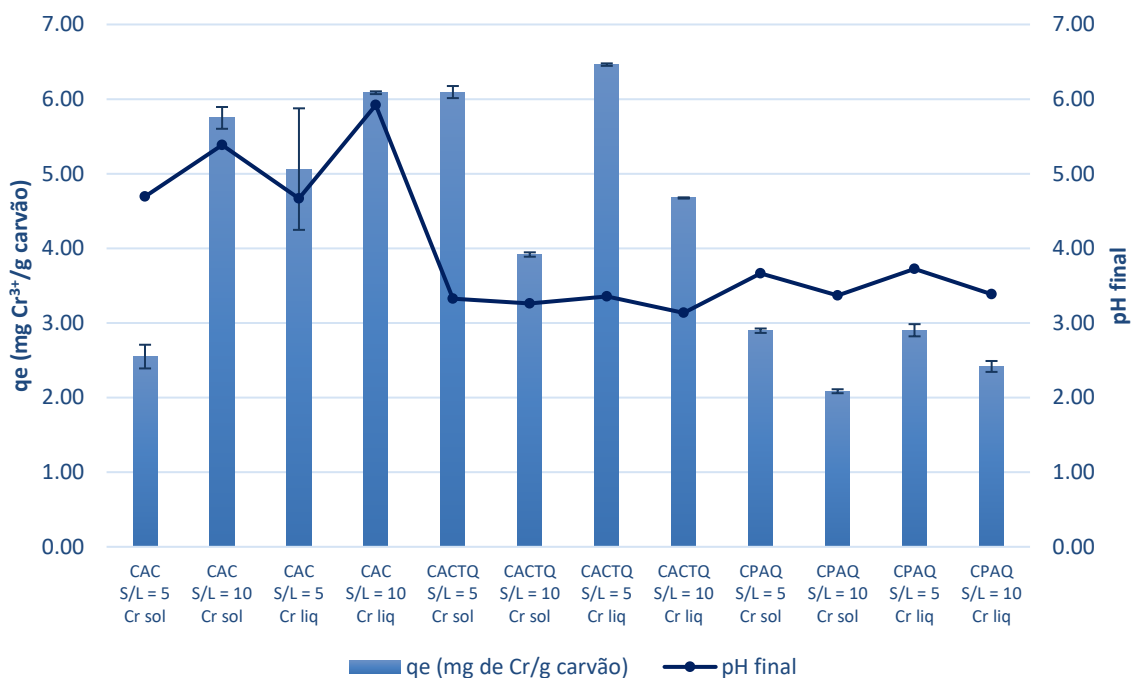


Figura 3.8 - Capacidades de remoção de Cr<sup>3+</sup> e pH final em função do estado físico do composto de crómio utilizado na preparação da solução de Cr<sup>3+</sup> (S/L encontra-se expresso em g/L)

A partir dos resultados obtidos durante este estudo, concluiu-se que o processo de remoção de Cr<sup>3+</sup> foi mais eficiente em todos os carvões que estiveram em contato com as soluções preparadas a partir de crómio líquido, quando comparados com os carvões que foram aplicados nas soluções preparadas a partir de crómio sólido. Com base nestes resultados, pode assumir-se que as moléculas resultantes da troca iónica entre a superfície do carvão ativado e o nitrato de crómio nona-hidratado, proveniente da solução de crómio sólido, têm uma dimensão suficientemente grande para dificultar a sua interação com a estrutura microporosa do carvão ativado.

Entre os carvões estudados, o CACTQ, com um S/L de 10 g/L, apresentou uma elevada percentagem de remoção de Cr<sup>3+</sup> (cerca de 72 %). No entanto, a sua capacidade de adsorção foi superior para um S/L de 5 g/L. Os elevados valores de crómio removido observados nos CAC, com S/L de 10 g/L, foram devidos aos valores de pH final do meio, os quais por serem superiores a 5,5, indicam que a remoção de crómio ocorreu por precipitação do mesmo, ao invés de adsorção, como se pretende neste estudo.

Partindo destes resultados, optou-se por utilizar soluções produzidas a partir de nitrato de crómio líquido nos estudos de adsorção seguintes.

### 3.2.3. Estudo do efeito da massa e tipo de carvão ativado

Os resultados obtidos durante este estudo encontram-se apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10.

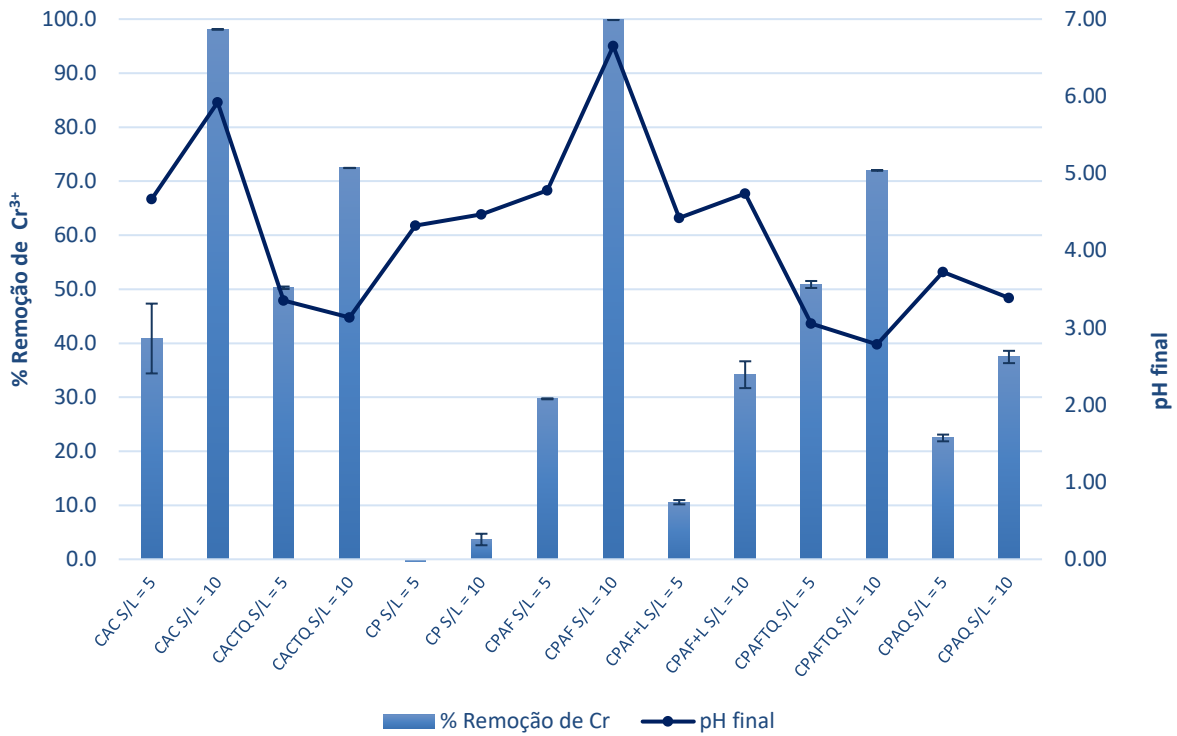


Figura 3.9 - Percentagens de remoção de Cr<sup>3+</sup> e pH final em função da razão S/L e do tipo de carvão ativado

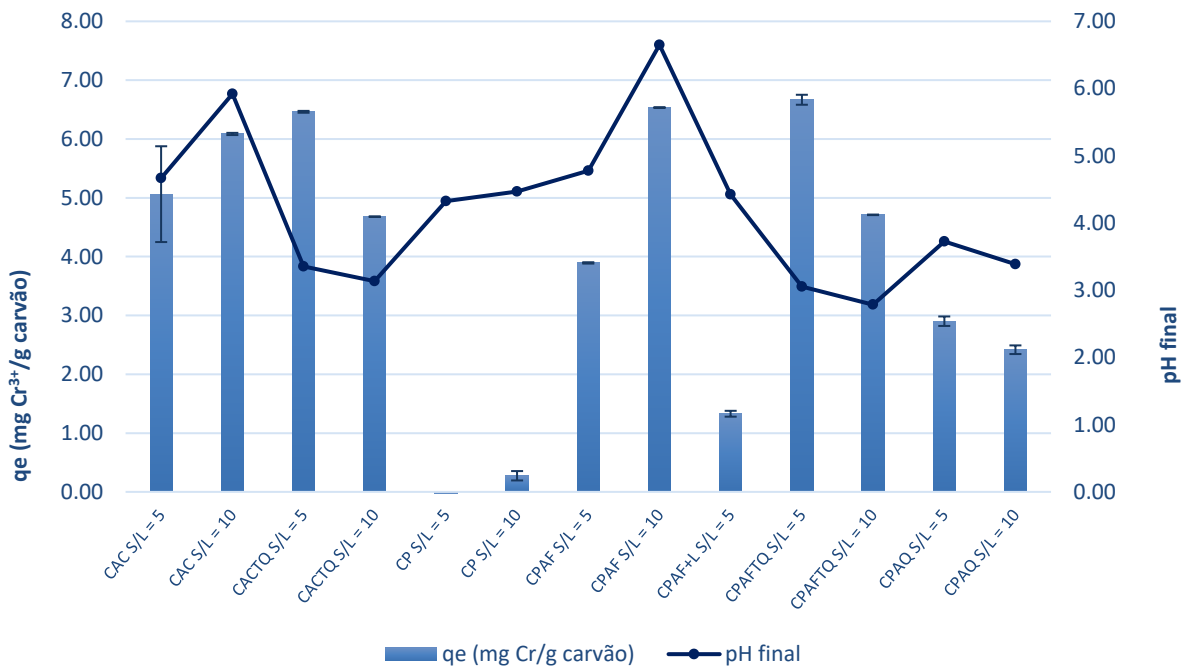


Figura 3.10 - Capacidade de remoção de Cr<sup>3+</sup> e pH final em função da razão S/L e do tipo de carvão ativado

Verificou-se, em todos os carvões, uma maior percentagem de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  com um S/L de 10 g/L. No entanto, a capacidade de adsorção não duplicou com o dobro da massa de carvão por amostra. Como tal, o processo de adsorção de crómio, com um S/L de 10 g/L, não foi considerado tão eficiente como o que ocorreu com um S/L de 5 g/L.

Os resultados de elevada remoção de crómio registados para o CAC, com um S/L de 10 g/L, e para o CPAF, também com um SL de 10 g/L, foram devidos aos respetivos valores de pH finais, que pelo facto de serem superiores a 5,0 indicam a ocorrência de precipitação do metal. Este facto permite também, justificar a diferença acentuada no crómio removido entre o CPAF, com S/L de 5 g/L, e o CPAF, com um S/L de 10 g/L, pois a quantidade de carvão na amostra, com o S/L mais baixo, não aumentou suficientemente o pH final do meio para induzir a precipitação do crómio.

Foi possível observar que a realização da lavagem do CPAF, que originou o CPAF+L, não favoreceu a sua capacidade de adsorção. Este facto permitiu concluir que a presença de sais para a realização de troca iónica entre a superfície do carvão e o meio é mais relevante nestes processos de adsorção do que a presença de poros disponíveis.

Este ensaio permitiu também analisar o efeito das ativações sobre um carbonizado, perante o processo de adsorção. Verificou-se que o carbonizado CP, com S/L de 5 g/L, não removeu nenhum crómio da amostra, enquanto que o CP, com S/L de 10 g/L removeu menos de 4%.

O carbonizado de pirólise ativado quimicamente, CPAQ, apesar de apresentar a maior área específica aparente e volume poroso de todos os carvões derivados do carbonizado de pirólise, não apresentou o melhor desempenho na remoção de crómio. Estes resultados confirmam a pouca contribuição das características texturais na remoção de crómio, sendo determinantes a química de superfície dos carvões e a sua composição mineral.

Com base nestes resultados, assumiu-se que os melhores carvões foram o CACTQ, com S/L de 5 g/L, e o CPAFTQ, com a mesma razão S/L, pois apresentaram as maiores percentagens de remoção e os maiores valores de remoção específica de  $\text{Cr}^{3+}$ . Apesar das características texturais do carvão CPAFTQ não serem as melhores, nem comparáveis com o CACTQ, o seu bom desempenho poderá dever-se à sua química de superfície que contém bastantes grupos ácidos, assim como à sua composição mineral, rica em sais que proporcionam trocas iónicas com o crómio.

### **3.3. Estudos cinéticos de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ para os carvões selecionados**

#### **3.3.1. Modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem**

Com a conclusão dos ensaios de adsorção e respetiva seleção dos melhores carvões (CACTQ e CPAFTQ), deu-se início ao estudo da cinética desses mesmos carvões, conforme descrito no capítulo 2.3.1. Os resultados experimentais obtidos, assim como as curvas que descrevem os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são apresentados nas Figuras 3.11 e 3.12.

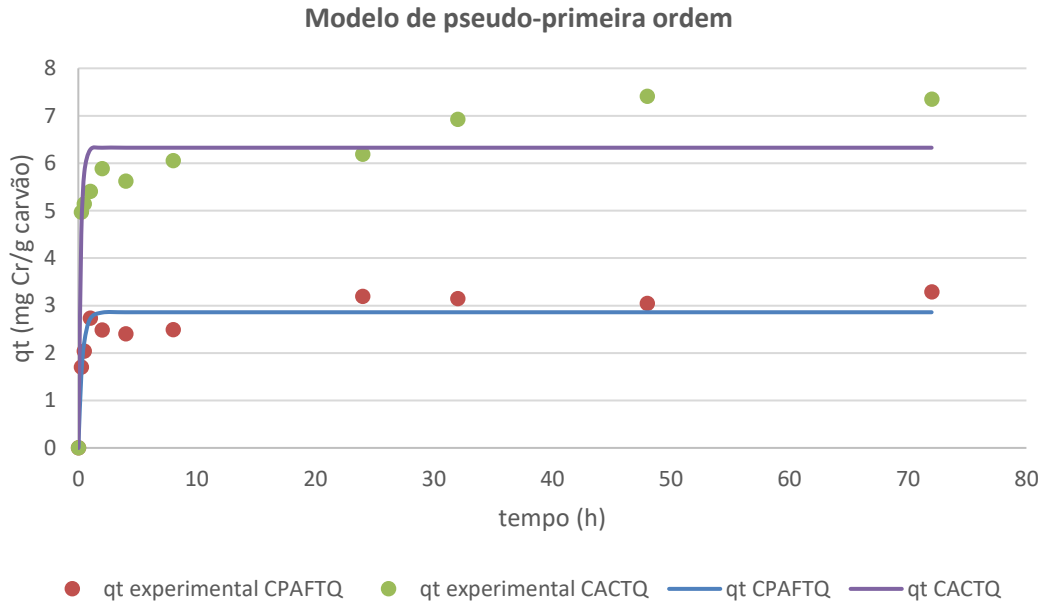


Figura 3.11 – Estudos cinéticos de adsorção dos carvões CACTQ e CPAFTQ pelo modelo de pseudo-primeira ordem

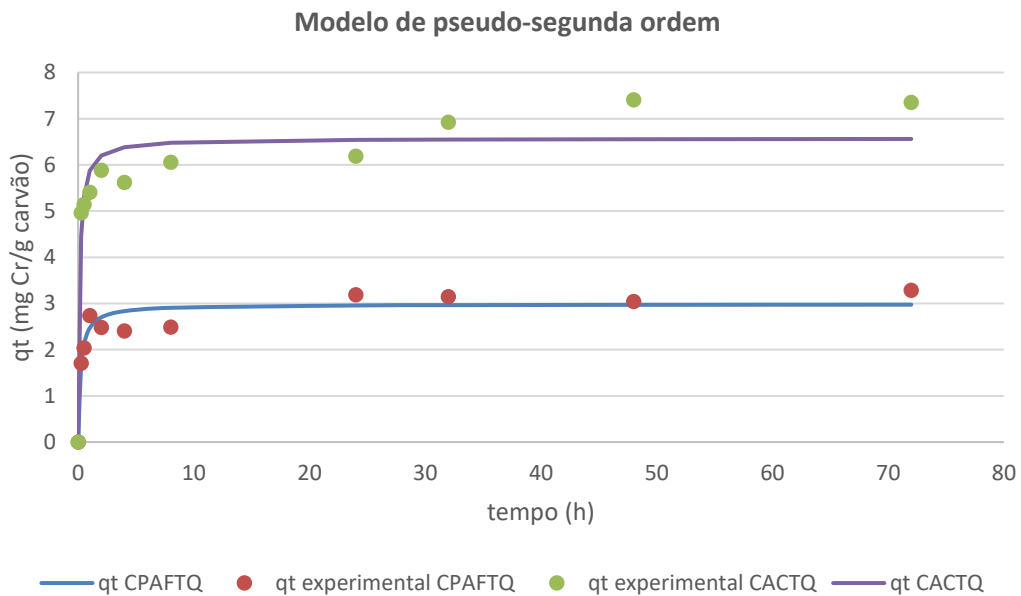


Figura 3.12 – Estudos cinéticos de adsorção dos carvões CACTQ e CPAFTQ pelo modelo de pseudo-segunda ordem

Verificou-se um aumento significativo da capacidade de adsorção durante as primeiras 10 horas nos dois carvões ativados. Após as 24 horas, o CPAFTQ atingiu o ponto de equilíbrio, enquanto o CACTQ aparentou atingir o ponto de equilíbrio após 48 horas de contato com a solução de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Registou-se também que, para ambos os modelos, os valores de  $q_t$  do CPAFTQ corresponderam a cerca de metade dos valores de  $q_t$  do CACTQ. Isto pode dever-se a problemas de reprodutibilidade, pois o CPAFTQ produzido para os ensaios de adsorção, e que por sua vez obteve

um  $q_e$  semelhante ao do CACTQ, foi produzido num lote diferente do CPAFTQ utilizado nos ensaios de cinética. No entanto, apesar da capacidade de adsorção do carvão CPAFTQ ser inferior à do carvão CACTQ, a sua constante cinética,  $k_s$ , foi superior, apesar de apresentar um volume de mesoporos inferior. Novamente, as características texturais não são importantes para o processo cinético.

Verificou-se que o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem apresenta o melhor ajuste para ambos os carvões, o qual apesar de apresentar valores de  $R^2$  moderadamente elevados, são sempre superiores aos valores de  $R^2$  do modelo de pseudo-primeira ordem. Na tabela 3.6 apresentam-se os parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, calculados por meio de modelação com a ferramenta *Solver* do MS Excel™.

Tabela 3.6 - Comparação dos resultados experimentais obtidos com dados publicados na bibliografia, referentes ao estudo da cinética de remoção de  $Cr^{3+}$ .

Tipo de carvão	Referência bibliográfica	Modelo pseudo-primeira ordem				Modelo pseudo-segunda ordem			
		SMQ	$k_f$ ( $h^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	SMQ	$k_s$ (g/(mg.h))	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
<b>CACTQ</b>	No presente estudo	4,77	4,97	6,33	0,320	2,97	1,28	6,57	0,572
<b>CPAFTQ</b>	No presente estudo	0,96	3,02	2,86	0,617	0,68	1,60	2,98	0,727
<b>Carvão de fibras de casca de coco</b>	(Mohan et al., 2006)	N/D	4,26	5,76	0,964	N/D	5,59	9,49	0,994
<b>Carvão de carolo de milho</b>	(Fonseca-Correa et al., 2013)	N/D	1.26	38.66	0,891	N/D	0,09	289.54	0,996

SMQ – Soma dos mínimos quadrados; N/D – Não disponível

Pela bibliografia consultada, concluiu-se que a cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado entre os dois.

Apesar dos resultados apresentados na bibliografia apresentarem parâmetros superiores quando comparados com os do presente estudo, há que ter em conta que nos dois estudos presentes na bibliografia, os autores não tiveram em conta a remoção de  $Cr(III)$  exclusivamente por adsorção, pelo que devido ao aumento do pH do meio, durante os ensaios, a remoção de  $Cr^{3+}$  terá ocorrido por precipitação.

## 4. CONCLUSÕES

Entre os carvões produzidos a partir da pirólise de resíduos provenientes da indústria do arroz, o CPAQ apresentou as melhores características texturais, com uma área superficial de 415 m/g<sup>2</sup>, sendo apenas inferior ao CACTQ e CAC (com áreas superficiais de 893 m/g<sup>2</sup> e 1030 m/g<sup>2</sup>, respetivamente). No entanto, a sua capacidade de remoção de Cr<sup>3+</sup> foi inferior à do CPAFTQ, o que sugere que o tipo de grupos funcionais introduzidos pelo tratamento oxidativo com HNO<sub>3</sub>, favorece mais a adsorção de Cr<sup>3+</sup> do que os grupos funcionais introduzidos pela ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Todos os carvões que não foram ativados quimicamente ou que não foram sujeitos a um tratamento oxidativo demonstraram valores de pH<sub>pzc</sub> que traduzem a sua natureza alcalina, o que pode induzir a precipitação de Cr<sup>3+</sup> quando o pH do meio se encontra próximo ou acima de 5. No caso do carbonizado CP e do carvão ativado fisicamente e lavado (CPAF+L), a natureza neutra que apresentaram à superfície indica que não há interações electrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato, o que conseqüentemente dificulta o processo de remoção de Cr<sup>3+</sup> por parte destes carvões. Por outro lado, o carvão ativado quimicamente CPAQ e os carvões ativados submetidos ao tratamento oxidativo apresentaram valores de pH<sub>pzc</sub> característicos de carvões com uma natureza muito ácida (pH<sub>pzc</sub> próximo de 2), tornando-os ideais para a adsorção de catiões, nomeadamente o Cr<sup>3+</sup>. A sua natureza ácida permite reduzir, o valor de pH do meio durante o processo de adsorção, e conseqüentemente evitar a precipitação de Cr<sup>3+</sup>.

As melhores condições para a remoção de Cr<sup>3+</sup>, através do processo de adsorção, correspondem a um pH inicial do meio de 4,5, com uma solução de Cr<sup>3+</sup> produzida a partir de uma solução de nitrato de crómio com HNO<sub>3</sub> e um S/L de 5 g/L. É de realçar que o aumento da razão S/L para 10 g/L aumenta a percentagem de crómio removido. Porém, a capacidade de adsorção não aumenta proporcionalmente em relação à massa de carvão ativado nas amostras, o que indica que introduzir carvão nos efluentes numa quantidade acima do necessário pode não ser economicamente viável.

O carvão ativado fisicamente e com tratamento oxidativo (CPAFTQ) mostrou ser o mais eficiente na remoção de Cr<sup>3+</sup>, relativamente aos ensaios de adsorção, demonstrando capacidades de remoção de Cr<sup>3+</sup> semelhantes às do carvão ativado comercial com tratamento oxidativo (CACTQ). No entanto, o CPAFTQ usado nestes ensaios não foi produzido exatamente como se pretendia: o passo da ativação física foi interrompido após atingir os 800 °C com fluxo de N<sub>2</sub>, devido a um problema operacional de rutura da mangueira de abastecimento do sistema com N<sub>2</sub>, levando à suspensão do ensaio e posterior reinício. Estudos futuros terão de ser realizados para verificar se esta ocorrência foi o suficiente para justificar a discrepância dos valores de capacidade de adsorção entre o CPAFTQ usado nos estudos de adsorção e o CPAFTQ usado nos estudos de cinética de adsorção.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## 5. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permitiu uma melhor compreensão das características dos carvões ativados provenientes da pirólise de resíduos da indústria do arroz, assim como dos diversos métodos usados para os modificar, a fim de melhorar as suas capacidades de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  em meio líquido.

Dada a limitação de tempo, não foi possível adquirir soluções definitivas para as questões que surgiram ao longo deste trabalho, pelo que se seguem umas possíveis sugestões para trabalhos futuros:

- Aprofundamento do estudo das cinéticas de adsorção;
- Estudo da capacidade de adsorção dos carvões ativados num meio não sintético;
- Introdução dos melhores carvões em ensaios de adsorção em coluna;
- Procurar utilizar estes mesmos estudos para a remoção de outros metais de elevado valor comercial e económico, nomeadamente o tungsténio.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., & Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Almeida, A. S., & Marques, P. (2013). A importância da cultura do arroz em Portugal e no Mundo. A importância da cultura do arroz em Portugal e no Mundo. *Boas Práticas no Cultivo de Arroz por Alagamento, em Portugal*, 28.
- Apaydin-Varol, E., & Erülken, Y. (2015). A study on the porosity development for biomass based carbonaceous materials. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.003>
- Bansal, R., Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, LCC. ISBN: 978-1-4200-5881-2
- Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N., & Gupta, A. (2004). Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, 91(3), 305–307. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00204-9)
- Boonpoke, A., Chiarakorn, S., Laosiripojana, N., Towprayoon, S., & Chidthaisong, A. (2013). Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *Journal of Sustainable & Environment*, 2, 77–81. Obtido de <http://antispam.kmutt.ac.th/index.php/JSEE/article/view/9188>
- Bulut, Y., & Tez, Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19(2), 160–166. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60026-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60026-6)
- Carvalho, C. S. M. (2014). Barreiras à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz, 111. Dissertação de Mestrado, FCT - UNL, Lisboa.
- Castro, J. B., Bonelli, P. R., Cerrella, E. G., & Cukierman, A. L. (2000). Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons. *Industrial & Engineering Chemistry*

*Research*, 39(11), 4166–4172. <https://doi.org/10.1021/ie0002677>

Cefalu, W. T., & Hu, F. B. (2004). Role of chromium in human health and in diabetes. *Diabetes Care*, 27(11), 2741–2751. <https://doi.org/10.2337/diacare.27.11.2741>

Chen, T., Zhou, Z., Xu, S., Wang, H., & Lu, W. (2015). Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.115>

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., & Sánchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>

Dos Santos, V. C. G., Salvado, A. D. P. A., Dragunski, D. C., Peraro, D. N. C., Tarley, C. R. T., & Caetano, J. (2012). Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Quimica Nova*, 35(8), 1606–1611. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800021>

European Commission. (2014a). EU critical raw materials profiles, 77–85.

European Commission. (2014b). *Report on critical raw materials for the EU*. DG Enterprises.

Fahim, N. F., Barsoum, B. N., Eid, A. E., & Khalil, M. S. (2006). Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.014>

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, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.019>

Godinho, D. M. B. (2015). Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz: Remoção de Cr<sup>3+</sup> presente em meio líquido, 70. Dissertação de Mestrado, FCT - UNL, Lisboa.

Guertin, J. (2005). Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States). *Chromium (VI) Handbook*, 215–234. <https://doi.org/doi:10.1201/9780203487969.ch6>

Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>

- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735–742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- I. (2012). Physical Properties of Rice Residues As Affected By Variety and Climatic and Cultivation Oditions in Three Continents. *American Journal of Applied Sciences*, 9(11), 1757–1768. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2012.1757.1768>
- Inyang, M., & Dickenson, E. (2015). The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, 134, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072>
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.072>
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007, Dezembro). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Ismadji, S., Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Setiawan, L. E. K., & Ayucitra, A. (2005). Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: Pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*, 96(12), 1364–1369. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.11.007>
- Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2008). Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 99(15), 6809–6816. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.041>
- Kennedy, L. J., Vijaya, J. J., Kayalvizhi, K., & Sekaran, G. (2007). Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.009>
- Lapa, N. (2015). Barriers and opportunities of waste valorisation in rice agroindustry Rice : An Important Cereal, (March), 1–22.
- Lyubchik, S. B., Perepichka, I. I., Galushko, O. L., Lyubchik, A. I., Lygina, E. S., & Fonseca, I. M. (2005). Optimization of the conditions for the Cr (III) adsorption on activated carbon. *Adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5616-1>

- Lyubchik, S. I., Lyubchik, A. I., Galushko, O. L., Tikhonova, L. P., Vital, J., Fonseca, I. M., & Lyubchik, S. B. (2004). Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.066>
- Ma, H., Zhou, J., Hua, L., Cheng, F., Zhou, L., & Qiao, X. (2016). Chromium recovery from tannery sludge by bioleaching and its reuse in tanning process. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.193>
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., & Wang, C. H. (2016). Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.047>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762–811.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- 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 of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.127>
- 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 of Hazardous Materials*, 135(1–3), 280–295.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.075>
- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. ., Carrasco-Marín, F., Lopez-Ramon, M. V, & Carrasco-Marin, F. (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38(14), 1995–2001. [https://doi.org/Doi.10.1016/S0008-6223\(00\)00048-8](https://doi.org/Doi.10.1016/S0008-6223(00)00048-8)
- Oakdene Hollins, & Faunhofer ISI. (2014). Study on Critical Raw Materials at EU level Final Report, (December), 148–151.
- Pinto, F., André, R., Lopes, H., Neves, D., Varela, F., Santos, J., & Miranda, M. (2015). Comparison of Co-gasification of Wastes Mixtures Obtained from Rice Production Wastes Using Air or Oxygen. *Chemical Engineering Transactions*, 43, 2227–2232. <https://doi.org/10.3303/CET1543372>
- Pinto, F., Miranda, M., & Costa, P. (2016). Production of liquid hydrocarbons from rice crop wastes mixtures by co-pyrolysis and co-hydrolysis. *Fuel*, 174, 153–163.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.075>

Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>

Reichl, C., Schatz, M., & Zsak, G. (2016). *World Mining Data 2016*, 31, 1–255.

Ribeiro, W. B. (2017). Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz. Dissertação de Mestrado, FCT - UNL, Lisboa.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Elsevier Ltd. ISBN: 978-0-08-097035-6

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(December 2012), 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.085>

Shim, J. W., Park, S. J., & Ryu, S. K. (2001). Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00290-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00290-6)

Sugashini, S., & Begum, K. M. M. S. (2015). Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr(VI) removal. *New Carbon Materials*, 30(3), 252–261. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60190-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60190-1)

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015, Abril). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

Ternero-Hidalgo, J. J., Rosas, J. M., Palomo, J., Valero-Romero, M. J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2016). Functionalization of activated carbons by HNO<sub>3</sub> treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon*, 101, 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Tseng, R. L. (2007). Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 1020–1027. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.140>
- Vaiopoulou, E., & Gikas, P. (2012). Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. *Water Research*, 46(3), 549–570. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.024>
- Webb, P. A. (2003). Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. *MIC Technical Publications*, 13(January), 1–4.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Zdravkov, B. D., Čermák, J. J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 5(4), 1158–1158. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0039-3>