



Wendy Bórgia Ribeiro

Licenciada em Ciência da Engenharia Química e Bioquímica

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

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

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar,
FCT/UNL

Coorientadoras: Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-
Doutoramento, FCT/UNL
Doutora Inês Matos, Investigadora Auxiliar,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário José Eusébio
Arguente: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca
Vogal: Professor Doutor Nuno Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2017

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Wendy Bórgia Ribeiro

Licenciada em Ciência da Engenharia Química e Bioquímica

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

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

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Coorientadoras: Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento, FCT/UNL
Doutora Inês Matos, Investigadora Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário José Eusébio

Arguente: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Vogal: Professor Doutor Nuno Lapa dos Santos Nunes

UNIVERSDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Química

Março 2017

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Esta dissertação está escrita sob as regras do novo acordo ortográfico.

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

If you can dream it you can do it.

–Walt Disney

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Copyright © Wendy Bórgia Ribeiro, 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 meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Agradecimento

A elaboração desta tese de mestrado não teria sido possível sem a parceria do DCTB com o DQ da FCT-UNL.

Ao professor Doutor Nuno Lapa pela orientação ao longo do semestre do presente trabalho, pelo incentivo constante, mas também pela dedicação e amizade. Toda a sua ajuda e explicações enriqueceram a qualidade deste trabalho. Ao longo deste percurso aprendi muito com o professor, é um exemplo a seguir, pois aprender assim dá gosto. Acolhendo-me com poucas bases na área de Ambiente tornou o impossível em possível. Obrigada!

Doutora Maria Bernardo e Inês Matos, obrigada também pela disposição em explicar e auxiliar na caracterização dos “carvões”, como o Diogo diz, e das ativações.

Ao professor doutor Mário Eusébio que possibilitou a concretização da presente dissertação, mas também pela paciência, conhecimento e disponibilidade ao longo de todo o percurso académico.

Ao Diogo Dias, aluno de Doutoramento da UNL/FCT e Bolseiro da FC&T/MEC, pelo companheirismo e trabalho em equipa que desenvolvemos e por me explicar tudo e auxiliar quando necessário.

À Elena, a minha italiana, e à Suzanna, sportinguista ferrenha, pelo companheirismo e boa disposição, os meus dias não eram o mesmo sem vocês no 375.

D.Rita e D.Rosa pela amabilidade com que acolhem no laboratório 145.

A minha bisavó, minha guerreira e melhor amiga, por toda a sua motivação e orgulho, obrigada “vó” por estares sempre presente, sem ti não era possível!!! És sem dúvida uma pessoa espetacular e um exemplo a seguir!

Ao meu namorado e amigo, Ivo, por me acompanhar nesta aventura e por partilhar todos os bons e maus momentos e a sua paciência de santo que teve ao longo de todo este percurso.

Aos meus pais e irmão por estarem sempre presente, acreditando e motivando-me sempre.

À minha família, um enorme obrigada.

Não podia deixar de agradecer às minhas colegas “salsinhas” por terem sempre uma palavra amiga nesta minha aventura de trabalhar e estudar em simultâneo. Isa e rosinha foram um grande pilar não só por me ajudarem a ser boa vendedora como vocês, mas também que com tão pouco tempo criamos um laço de amizade.

A todos os meus amigos, obrigado por estarem presentes.

Todo este trabalho não tinha sido possível sem a vossa ajuda, carinho, compreensão, mas também colaboração, obrigada do coração.

Obrigado!

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Resumo

O crómio é utilizado em diversas indústrias, sendo considerado como uma substância prioritária para a União Europeia. Este metal é importado a partir de países terceiros, com custos de aquisição elevados. A recuperação do crómio, a partir de efluentes líquidos industriais, é assim fundamental para a sustentabilidade das indústrias.

A adsorção é considerada como um processo competitivo em relação a outros processos já existentes. Porém, a utilização de carvão ativado aumenta significativamente o custo deste processo. Como alternativa, pode recorrer-se a adsorventes mais económicos e ambientalmente sustentáveis, como carbonizados ou carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas de baixo custo.

A presente dissertação tem como objetivo principal a remoção de Cr^{3+} , presente em meio líquido, por adsorção, utilizando adsorventes de baixo custo. Utilizaram-se carbonizados provenientes da co-gasificação (CG) e da co-pirólise (CP) de resíduos da fileira do arroz. Os carbonizados foram otimizados por lavagem (para o caso do CG) e por ativação física (para o caso do CP). Por comparação com o CG, o carbonizado de co-gasificação lavado (CGL) apresentou melhorias significativas ao nível da caracterização textural. Contudo, a inexistência de sais que promovessem o processo de troca iónica produziu uma reduzida remoção do Cr^{3+} nos ensaios de adsorção. A ativação física do CP, a 800°C , com um tempo de exposição de 4 horas ao CO_2 , permitiu que o carvão ativado apresentasse as melhores propriedades.

As condições otimizadas de remoção de Cr^{3+} foram as seguintes: pH inicial = 4,5; $C_0 = 70 \text{ mg Cr}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; Tempo de contacto = 24h; $S/L = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Aplicaram-se os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e as isotérmicas de Langmuir e Freundlich aos resultados dos ensaios de adsorção. Observou-se que os melhores ajustes foram obtidos para a cinética de pseudo-segunda ordem e para a isotérmica de Langmuir.

Palavras-chave: adsorção; co-gasificação; co-pirólise; carbonizados; carvões ativados; crómio;

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Abstract

The chromium is used on many different industries being considered as a priority substance for the European Union. This metal is imported from third world countries at high costs. Its recovery from industrial liquid effluents it is of crucial importance for the industries' sustainability.

Adsorption is considered as a competitive process in comparison with others already available. However, the use of activated carbon increases significantly the cost of the process. As an alternative, it is possible to go for more economical and environmental sustainable adsorbents, such as biochars and activated carbons produced from low-cost agricultural wastes.

The main goal of the present thesis is the removal of Cr^{3+} from aqueous medium by adsorption, through the use of low-cost adsorbents. This adsorbents are obtained from the co-gasification (CG) and co-pyrolysis (CP) of waste obtained from rice harvesting and processing. Activated carbons were optimized by washing (for the case of CG) and by physic activation (for the case of CP). By comparison with CG, the washed gasification char (CGL) presented significant improvements of the textual properties. However, the low availability of salts in this char, which are involved in ionic exchange with Cr^{3+} , promoted a reduced removal of Cr^{3+} on the adsorption tests. The physic activation of CP, at 800 °C, with an exposure time of 4 hours to CO_2 , showed the best results.

The optimized conditions for the removal of Cr^{3+} were the following: initial pH = 4.5; $C_0 = 70 \text{ mg.Cr}^{3+}.\text{L}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; contact time = 24 h; $S/L = 5 \text{ g.L}^{-1}$. Pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, and Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the results of adsorption tests. The best fits were obtained for the pseudo-second order kinetic model and for Langmuir isotherm.

Keywords: adsorption; co-gasification; co-pyrolysis; biochar; activated carbon; chromium

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Lista de Conteúdos

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento.....	1
1.2	Cultura do arroz	2
1.2.1	Importância do arroz	2
1.2.2	Resíduos gerados na cultura e processamento do arroz	2
1.2.3	Processos de valorização termoquímica	3
1.2.3.1	Gasificação.....	4
1.2.3.2	Pirólise.....	4
1.3	Crômio (Cr)	5
1.3.1	Conceitos gerais sobre a poluição dos meios hídricos com metais pesados	5
1.3.2	Importância do Cr.....	5
1.3.3	Remoção a partir do meio líquido	7
1.4	Processo de adsorção	8
1.4.1	Cinética de adsorção	11
1.4.2	Isotérmicas de adsorção	12
1.4.3	Adsorção em fase líquida de Cr ³⁺ em carbonizados, carvões e bio-carvões ativados	15
1.5	Processos de ativação existentes para produção de carvões ativados	15
1.6	Técnicas auxiliares para a caracterização dos carbonizados e carvões ativados no processo de adsorção	16
1.6.1	Determinação do pH _{pzc}	16
1.6.2	Análise textural.....	17
1.6.2.1	Isotérmica de adsorção	17
1.7	Inovação e originalidade do presente trabalho	20
1.8	Objetivos da presente dissertação.....	20
2	Materiais e Métodos	21
2.1	Proveniência dos materiais estudados	21
2.1.1	Otimização dos carvões.....	23
2.1.2	Carvão ativado commercial.....	27
2.2	Ensaio de caracterização dos materiais	27
2.2.1	Análise próxima.....	27
2.2.2	Análise elementar	29
2.2.3	Análise mineral.....	30
2.2.4	Ensaio de lixiviação e caracterização ecotoxicológica	31

2.2.5	Índices de classificação toxicológica	32
2.2.6	Caracterização físico-química e mineral dos eluatos	34
2.2.7	Caracterização textural	35
2.2.8	Determinação do pH_{pzc}	35
2.3	Ensaio de remoção de Cr^{3+}	36
2.3.1	Efeito da razão S/L na remoção de Cr^{3+}	38
2.3.2	Estudo cinético	38
2.3.3	Isotérmicas de adsorção	38
2.3.4	Modelação matemática	39
3	Resultados e discussão	41
3.1	Caracterização dos materiais de partida	41
3.1.1	Análise próxima.....	41
3.1.2	Caracterização mineral	42
3.2	Otimização dos carbonizados	43
3.3	Caraterização de CG, CGL, CP e CPA	44
3.3.1	Análise próxima e elementar	44
3.4	Caracterização mineral do CG, CP, CPA e CAC	46
3.4.1	Caracterização físico-química e mineral dos eluatos	48
3.5	Ensaio de lixiviação.....	49
3.5.1	Caracterização química dos eluatos	49
3.5.2	Caracterização e classificação ecotoxicológica	51
3.5.3	Caracterização textural	52
3.5.3.1	Isotérmica de adsorção física de N_2	52
3.6	Determinação do pH_{pzc}	55
3.7	Ensaio de remoção de Cr^{3+}	56
3.7.1	Efeito do pH na remoção de Cr^{3+}	56
3.7.2	Efeito da razão de S/L na remoção de Cr^{3+}	58
3.8	Estudo cinético.....	62
3.8.1	Cinética de pseudo-primeira ordem	62
3.8.2	Cinética de pseudo-segunda ordem.....	63
3.9	Isotérmica de adsorção.....	66
4	Considerações finais e Conclusões.....	72
5	Propostas de trabalho futuro.....	74
6	Referências Bibliográficas	75

Lista de Figuras

Figura 1.1. – Processos de conversão térmica.....	3
Figura 1.2 – Esquematização do processo de pirólise	5
Figura 1.3- Matérias-primas essenciais para UE	6
Figura 1.4- Produção mundial de crómio.	7
Figura 1.5 - a) Classificação do tamanho do tamanho de poro de acordo com a IUPAC. b) representação esquemática da estrutura porosa de um material carbonoso.	9
Figura 1.6 – mecanismos de adsorção para a remoção de metais pesados	10
Figura 1.7 – Curvas isotérmicas mais comuns para adsorção em fase líquida.....	13
Figura 1.8 - Comportamento dos grupos superficiais de um carbonizado/carvão ativado	17
Figura 1.9– Classificação das curvas isotérmicas	18
Figura 2.1 - Materiais de partida: a) PE e b) CA	21
Figura 2.2 – Carbonizados: a) de gasificação(CG) e b) de pirólise (CP).....	22
Figura 2.3 – Esquema geral da preparação das amostras (CG: carbonizado de gasificação; CGL: carbonizado de gasificação lavado e seco; CP: carbonizado de pirólise; CPA: carbonizado de pirólise ativado; CAC: carvão ativado comercial)	23
Figura 2.4 - Montagem experimental do processo de lavagem. Legenda: (1) Condensador de bolas;(2) Soxhlet; com cartucho de celulose (3) Balão de fundo redondo; (4) Manta de aquecimento.	24
Figura 2.5 – Procedimento experimental para CG e o CGL	24
Figura 2.6 – Procedimento geral de CP	25
Figura 2.7 - Montagem experimental do processo de ativação física. Legenda: (1) e (2) frascos lavadores; (3) Controlador de caudal de azoto; (4) Forno onde se coloca o reator com a amostra; (5) Controlador de CO ₂ ; (6) Controlador de temperatura; (7) Reator	25
Figura 2.8 - Esquematização do programa de ativação.	26
Figura 2.9 - Digeridos durante o processo de filtração.	31
Figura 2.10 – Processo de divisão e processamento dos eluatos do ensaio de lixiviação.	32
Figura 2.11 – Critério CEMWE de avaliação da ecotoxicidade da amostra	34
Figura 2.12 – Procedimento experimental da adsorção de Cr ³⁺	37
Figura 3.1 – Gráfico cumulativo dos elementos Ca, K, Mg, Na libertados durante a lavagem ao CG. 43	
Figura 3.2 – Isotérmica de adsorção de N ₂ do carbonizado CG e CGL.	52
Figura 3.3 – Isotérmica de adsorção de N ₂ do carbonizado CP.	53
Figura 3.4 – Isotérmica de adsorção de N ₂ do carbonizado CPA e CAC.....	53
Figura 3.5 – pH _{pzc} do carvão ativado CP e CG	56
Figura 3.6 – pH _{pzc} do carvão ativado CPA e CAC	56
Figura 3.7 – Diagrama de especiação da molécula de crómio em diferente pH's	57
Figura 3.8 – Gráfico da variação do pH final com o aumento do S/L de CG e CGL, em água ultra-pura.	57
Figura 3.9 – Variação do pH final com o aumento da razão S/L de CAC e CPA, em água ultra-pura. 58	

Figura 3.10 – Percentagem de remoção de Cr ³⁺ em solução tampão por CG e CAC para diferentes valores de S/L.....	58
Figura 3.11 – Capacidade de adsorção de Cr ³⁺ em solução tampão pelo CG e CAC para diferentes valores de S/L.....	59
Figura 3.12 – Percentagem de remoção de Cr ³⁺ em água ultra-pura por CG e CGL com a variação da razão S/L.	59
Figura 3.13 – Capacidade de adsorção de Cr ³⁺ em água ultra-pura por CG e CGL com variação da razão S/L.	60
Figura 3.14 – Percentagem de remoção de Cr ³⁺ em água ultra-pura por CAC e CPA para diferentes valores de S/L.....	60
Figura 3.15 – Capacidade de adsorção de Cr ³⁺ em água ultra-pura por CAC e CPA para diferentes valores de S/L.....	60
Figura 3.16 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais de remoção de Cr ³⁺ pelo CG.....	62
Figura 3.17 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr ³⁺ pelo CPA.....	63
Figura 3.18 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr ³⁺ pelo CAC.	63
Figura 3.19 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr ³⁺ pelo CG.....	63
Figura 3.20 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr ³⁺ pelo CPA.....	64
Figura 3.21 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr ³⁺ pelo CAC.	64
Figura 3.22 – Efeito do pH final para os ensaios de adsorção de CG para diferentes concentrações de Cr ³⁺	66
Figura 3.23 – Efeito do pH final para os ensaios de adsorção de CAC e CPA para diferentes concentrações de Cr ³⁺	67
Figura 3.24 – Modelação de Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cr ³⁺ no CG.....	67
Figura 3.25 – Modelação de Langmuir (a) e Freundlich (b) para a adsorção de Cr ³⁺ no CPA.....	68
Figura 3.26 – Modelação de Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cr ³⁺ no CAC	68
Figura 3.27 – Variação da remoção de Cr ³⁺ com o aumento da concentração inicial de Cr ³⁺	69

Lista de Tabelas

Tabela 1.1– Diferenças entre adsorção física e química.	10
Tabela 1.2 – Fator de separação	14
Tabela 2.1 – Condições de produção dos carbonizados CG e CP.....	22
Tabela 2.2 – Programas das ativações físicas.....	26
Tabela 2.3 – Rendimentos e conversões das ativações ao CP.	27
Tabela 2.4 – Metodologia utilizada para a caracterização físico-química.....	35
Tabela 2.5 – Variáveis otimizadas na ferramenta SOLVER.	39
Tabela 3.1– Análise próxima e elementar dos materiais de partida	41
Tabela 3.2 – Caracterização mineral dos materiais de partida	42
Tabela 3.3 – Valores texturais das ativações físicas realizadas.....	44
Tabela 3.4 – Análise próxima e elementar dos carbonizados e carvões ativados.	45
Tabela 3.5 – Composição elementar apresentada na literatura e um carbonizado e de um carvão ativado produzido por pirólise de casca de arroz.....	46
Tabela 3.6 – Caracterização mineral do CG, CP, CPA e CAC.....	47
Tabela 3.7 – Caracterização físico-química dos eluatos dos carbonizados e carvões ativados.....	48
Tabela 3.8 – Caracterização mineral do eluato CG.	50
Tabela 3.9 – Ecotoxicidade dos eluatos CG, CP, CPA e CAC recorrendo à bactéria <i>V. fischeri</i> para um período de 30 min.	51
Tabela 3.10 – Caracterização ecotoxicológica conforme o critério de SCT.	51
Tabela 3.11 – Comparação dos valores dos eluatos com o critério CEMWE.	52
Tabela 3.12 – Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de N ₂	54
Tabela 3.13 – Valores de áreas superficiais de carbonizados e carvões ativados derivados de resíduos obtidos da literatura.	55
Tabela 3.14 – Tabela de Remoção em solução tampão para diferentes S/L.....	61
Tabela 3.15 – Tabela de Remoção em água ultra-pura para diferentes S/L.....	61
Tabela 3.16 – Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos nas modelações da remoção do Cr ³⁺	64
Tabela 3.17– Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos nas modelações cinéticas de Cr ³⁺ , referidos na literatura.	65
Tabela 3.18 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr ³⁺ pelo CG, CPA e CAC.....	69
Tabela 3.19 – Valores do fator de separação.	69
Tabela 3.20 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich da literatura, para um carbonizado de gasificação e para carvões ativados.	70

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Glossário de Abreviaturas

BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
bs	Base Seca
C	Carbono
CA	Casca de Arroz
CAC	Carvão Activado Comercial
CE	Caracterização Ecotoxicológica dos Eluatos
CEMWE	<i>Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity</i>
CG	Carbonizado de Co–Gasificação
CGL	Carbonizado de Co–Gasificação Lavado
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CP	Carbonizado de Co–Pirólise
CPA	Carvão Activado de Co–Pirólise Ativado
Cr	Crómio
Cr ³⁺	Crómio Trivalente
Cr ⁶⁺	Crómio Hexavalente
CQ	Caracterização Química dos Eluatos
DCTB	Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa
ICP-AES	Espetroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologias
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
LNEG	Laboratório Nacional para a Energia e Geologia
P	Pressão
PA	Palha de arroz
PE	Polietileno
pH _{PZC}	pH no ponto de carga zero
SMQ	Soma dos Mínimos Quadrados
SCT	Sistema de Classificação de Toxicidade
UB	Unidade de Bioenergia
VLE	Valor Limite de Emissão
UE	União Europeia
UNL	Universidade Nova de Lisboa

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

Glossário de Símbolos

a	valor de CE_{50} obtido no ensaio ecotoxicológico (%)
C	Teor de Cinzas (%m/m)
C_0	Concentração inicial de Cr^{3+} (mg/L)
C_e	Concentração no equilíbrio (mg/L)
CE_{50}	Concentração efetiva que provoca inibição de 50% da bioluminescência da <i>Vibrio fischeri</i>
CF	Teor de Carbono Fixo (%m/m)
C_f	Concentração final de Cr^{3+} (mg/L)
H	Teor de humidade (%m/m)
K_L	Constante de Langmuir ($mg.L^{-1}$)
K_f	Constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1})
K_F	Constante de Freundlich
K_S	Constante de pseudo-segunda ordem (h^{-1})
m	massa de adsorvente utilizada no ensaio (g)
$m_{cad,0}$	massa do cadinho sem tampa (tara a $105^\circ C$) (g)
$m_{cad,1}$	massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a $105^\circ C$ (g)
$m_{cad,2}$	massa do cadinho sem tampa, com amostra, após a secagem a $105^\circ C$ (g).
MV	Teor de Matéria Volátil (%m/m)
m_{MV}	massa do cadinho com tampa tara a $900^\circ C$ (g)
m_{MV1}	massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a $900^\circ C$ (g)
m_{MV2}	massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a $900^\circ C$ (g)
n	Expoente adimensional de Freundlich
p/p_0	Concentração máxima relativa
q_e	Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio ($mg.g^{-1}$)
$q_{experimental}$	Quantidade de crómio adsorvido pela amostra determinado experimentalmente
$q_{máx}$	Capacidade de adsorção da monocamada ($mg.g^{-1}$)
q_t	Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente no tempo t ($mg.g^{-1}$)
$q_{teórico}$	Quantidade de crómio pela amostra calculado através dos modelos matemáticos.
R_e	Remoção de Cr^{3+} (%)
R^2	Coeficiente de Correlação
S_{BET}	Área específica
S/L	Razão Sólido/Líquido ($g.L^{-1}$)
t	tempo de contacto (h)
UT	unidades de toxicidade (adimensional)

V	Volume (L)
V_{total}	Volume total de poros
V_{micro}	Volume de microporos
V_{meso}	Volume de mesoporos
η	Rendimento (%)
[e]:	concentração do elemento no eluato (mg.kg^{-1})
[ed]	concentração do elemento do digerido em digestão ácida (mg.kg^{-1})

1 Introdução

1.1 Enquadramento

O presente trabalho enquadra-se no projeto “Aproveitamento energético de resíduos obtidos na produção de arroz em Portugal – RICEVALOR”, o qual foi desenvolvido pelo consórcio formado pela Unidade de Bioenergia (UB) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) (coordenador), pelo Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa (DCTB), da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), da Universidade Nova de Lisboa (UNL) e pela empresa de produção e processamento de arroz Orivárzea, indústria de produção e processamento da cultura de arroz S.A, localizada em Salvaterra de Magos (Ribatejo, Portugal). O projeto RICEVALOR (PTDC/AAG – REC/3477/2012) foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, do Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior.

O presente trabalho desenvolveu-se no âmbito da tese de doutoramento do Mestre Diogo Dias (aluno de doutoramento do Programa Doutoral em Química Sustentável) e no seguimento do trabalho de mestrado da Mestre Delfina Godinha (ex-aluna do Mestrado em Energia e Bioenergia).

O projeto RICEVALOR tem como objetivo a valorização energética, por processos de co-pirólise e co-gasificação, de resíduos produzidos no setor agrícola do arroz. A caracterização e valorização dos subprodutos sólidos, designados por carbonizados (*chars* de acordo com a terminologia inglesa), obtidos nos processos de co-pirólise e co-gasificação, era outro dos objetivos deste projeto. Os resíduos escolhidos para o projeto foram a palha de arroz (PA), a casca de arroz (CA) e o polietileno (PE). A PA é obtida na fase de colheita do arroz nos arrozais. Já a CA é obtida na fase de processamento nas unidades industriais agroalimentares. O PE é oriundo de recipientes, *big bags*, da produção, sendo estes provenientes do transporte de sementes e adubos para os arrozais, não havendo contaminação com produtos fitofarmacêuticos.

O projeto pretende estudar todo o potencial energético dos resíduos quando sujeitos a misturas, mas também a qualidade dos produtos obtidos como sejam bio-óleos e gases, no caso da co-pirólise e de gás de síntese (*syngas* – tal como é designado na terminologia Inglesa) no caso da co-gasificação. Nos processos térmicos de co-pirólise e co-gasificação, dá-se a produção de material carbonizado, o qual pode ser valorizado através da utilização como adsorvente de contaminantes em meios aquosos. Este processo tem interesse, pois o custo de produção dos carbonizados é inferior ao dos carvões ativados habitualmente utilizados na remoção de poluentes presentes nas águas residuais.

A investigação já iniciada pela Mestre Delfina Godinho, no âmbito da dissertação de doutoramento de Diogo Dias, permitiu um estudo prévio dos materiais de partida dos carbonizados obtidos através dos processos térmicos, ao nível da caracterização, mas também possibilitou a execução de ensaios de adsorção de Cr³⁺ com os *chars* resultantes de co-pirólise e co-gasificação de uma mistura de CA e PE. A presente dissertação constitui um avanço relativamente aos estudos anteriores, uma vez que neste trabalho foram utilizados carbonizados diferentes dos estudos anteriores e caminhou-se no sentido da ativação do carbonizado de pirólise, o que ainda não havia sido estudado anteriormente.

O presente trabalho originou um artigo que foi submetido à Conferência Wastes 2017 - 4th edition of the International Conference WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities - que se realizará em Setembro de 2017, na cidade do Porto.

1.2 Cultura do arroz

1.2.1 Importância do arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um cereal que apresenta um elevado valor nutricional, devido à presença de ferro (Fe), vitamina B1 e ácido fólico [1]. É o segundo cereal mais consumido e produzido em todo o mundo, logo a seguir ao milho [2]. A sua cultura detém mais de 6000 anos, sendo originário do continente asiático.

O seu cultivo ocupa cerca de 9% do solo arável no mundo, correspondendo a cerca de 112 países produtores. Em 2015, a produção mundial de arroz foi de 740,2 Mt, das quais 666,2 Mt (cerca de 90%) foram produzidas na Ásia e 4,2 Mt (cerca de 0,6%) na Europa [3].

Em Portugal, a sua produção pode atingir valores de cerca de 0,162 Mt por ano [2,4,5], sendo também neste país o segundo cereal mais produzido, a seguir ao milho [5].

1.2.2 Resíduos gerados na cultura e processamento do arroz

O cultivo, colheita e processamento deste cereal gera diferentes fileiras de resíduos sólidos, nomeadamente a PA (bio-resíduo gerado no campo de cultivo), a CA (bio-resíduo gerado nas fábricas de processamento do arroz), os *big bags* de PE (resíduo de origem fóssil gerado no campo de cultivo) que são usados para transporte de sementes e adubos e os resíduos de plásticos gerados no ensacamento do arroz processado (resíduo gerado nas fábricas de processamento do arroz). O presente trabalho debruça-se apenas sobre a CA e o PE, uma vez que os estudos anteriores se debruçaram sobre carbonizados produzidos com os outros resíduos.

A PA é um dos materiais mais abundantes da produção de arroz, representando cerca de 50% do peso seco da plantação [6].

A CA corresponde a cerca de 20% do peso total do grão de arroz *paddy* (arroz colhido no campo de cultivo, sendo constituído por casca, farelo e grão). A CA possui uma elevada dureza e resistência ao desgaste [6].

Em 2014, a Europa produziu cerca de 1.21 t PA e 8.88 t de CA por hectare [7].

Em Portugal, o principal destino da CA são as rações para animais e as camas de aviários. A PA é incorporada no solo ou queimada ao ar livre nos arrozais, com os consequentes impactos ambientais negativos relativos à poluição atmosférica. Em relação ao PE, este é tratado para posterior exportação para países terceiros, onde deverá ser reciclado [6]. A produção anual destes resíduos ronda as 1,21 t.ha⁻¹ de PA, 1,6 t.ha⁻¹ de CA e 8,88 t.ha⁻¹ de PE [6,8,9].

Considerando o poder calorífico destes materiais, estes podem ser valorizados localmente ou regionalmente para produção de energia, através de processos térmicos. O poder calorífico inferior (PCI) da PA é de 14 MJ.kg⁻¹, da CA é de 13.2–16.2 MJ.kg⁻¹ e do PE é de cerca de 46 MJ.kg⁻¹ [10–12].

1.2.3 Processos de valorização termoquímica

A conversão térmica divide-se em combustão (também designada por incineração), gasificação e pirólise (figura 1.1). Estes tipos de processos baseiam-se na degradação das moléculas orgânicas por ação de calor (processo termoquímico). A degradação térmica das moléculas orgânicas pode ocorrer na ausência de oxigénio (pirólise), na presença de uma quantidade sub-estequiométrica de oxigénio (gasificação), ou na presença de excesso de oxigénio relativamente à quantidade estequiométrica (incineração) [13]. A incineração é o processo mais rápido, mas conduz à oxidação total das moléculas orgânicas e dos compostos inorgânicos.

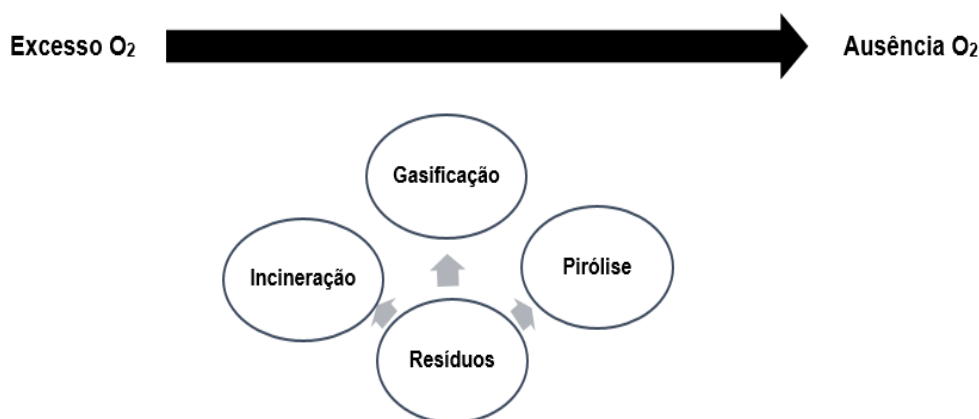


Figura 1.1. – Processos de conversão térmica.

Os processos de gasificação e pirólise são mais interessantes do que a incineração, porque geram vetores de energia mais versáteis do que aquela. Na incineração é gerado calor, o qual é convertido em vapor e posteriormente em energia elétrica. Esta necessita de uma rede de transporte de energia elétrica mais ou menos extensa, dependendo da localização do utilizador face à central de produção. Por outro lado, a energia elétrica tem que ser utilizada no momento em que é produzida e só pode ser utilizada na forma em que foi produzida.

A gasificação gera um gás combustível (*syngas*), o qual pode ser utilizado localmente, ou então ser comprimido e transportado por meios convencionais de transporte de gases (gasoduto, transporte rodoviário, etc.). O *syngas* pode ser utilizado na forma de gás combustível, ou então ser convertido em eletricidade [14,15].

A pirólise gera líquidos (bio-óleos) que podem ser utilizados como matéria-prima para a indústria química, ou refinados para a produção de combustíveis líquidos, bem como um gás que pode ser utilizado como combustível.

Na gasificação e na pirólise produzem-se materiais sólidos (carbonizados, os quais são designados na terminologia inglesa por *chars*) que podem ser valorizados por diferentes vias: produção de adsorventes, corretivos de solos, entre outras utilizações.

No presente trabalho, destacam-se os processos de gasificação e pirólise, pelo facto de terem sido estes os processos térmicos utilizados no projeto RICEVALOR e que deram origem aos materiais carbonosos que foram objeto de estudo nesta dissertação.

1.2.3.1 Gasificação

É um processo de conversão térmica, a temperaturas elevadas (800-100°C) de materiais maioritariamente constituídos por carbono (C) (como por exemplo carvão, biomassa ou bio-resíduos), num gás de síntese (*syngas*) e num sólido carbonoso (carbonizado), podendo também formar-se alguns alcatrões (*tars*, na terminologia inglesa). Neste processo é utilizado oxigénio (proveniente de ar, de vapor de água, de oxigénio puro e do próprio combustível) em quantidades sub-estequiométricas, relativamente ao teor de oxigénio que seria teoricamente necessário para oxidar completamente os compostos orgânicos e alguns inorgânicos presentes nos materiais de partida (combustíveis).

Como se indicou anteriormente, o *syngas* tem propriedades combustíveis, devido ao facto de ter na sua constituição monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H₂) e hidrocarbonetos de baixo peso molecular (por exemplo, CH₄). Para além destes gases, o *syngas* é também constituído por dióxido de carbono (CO₂) e azoto (N₂). Este gás pode ser aproveitado para sistemas de turbinas, em ciclo combinado, permitindo que a conversão da energia química em energia elétrica seja eficiente [12,14,16].

O material carbonoso é muitas vezes caracterizado por um elevado teor de cinzas, sendo também designado por cinza carbonosa ou cinza negra (*black ash*, na terminologia Inglesa).

1.2.3.2 Pirólise

A pirólise é o processo mais comum para a obtenção de carbonizados. Caracteriza-se por reações endotérmicas que ocorrem na ausência total de oxigénio, a temperaturas relativamente elevadas (entre os 400 e 600°C), permitindo a decomposição térmica de materiais de C, como biomassas e bio-resíduos [12].

Os produtos obtidos dividem-se em três frações: bio-óleos, gases e material carbonizado. Os bio-óleos apresentam na sua constituição ésteres, álcoois, ácidos, hidrocarbonetos alifáticos, entre outros produtos orgânicos. A fração gasosa é essencialmente composta por H₂, CH₄, CO e CO₂. Este gás possui um elevado valor calorífico, podendo ser utilizado como combustível. O material carbonizado possui uma fração orgânica e uma fração mineral, proveniente dos materiais que lhe deram origem [16–18].

Os processos de co-pirólise e co-gasificação correspondem à aplicação destes dois processos térmicos a misturas de combustíveis formadas, por exemplo, por diferentes tipos de biomassa, ou biomassa e um material polimérico com elevado poder calorífico e elevado grau de conversão em líquidos e gases, como, por exemplo, os plásticos [16].

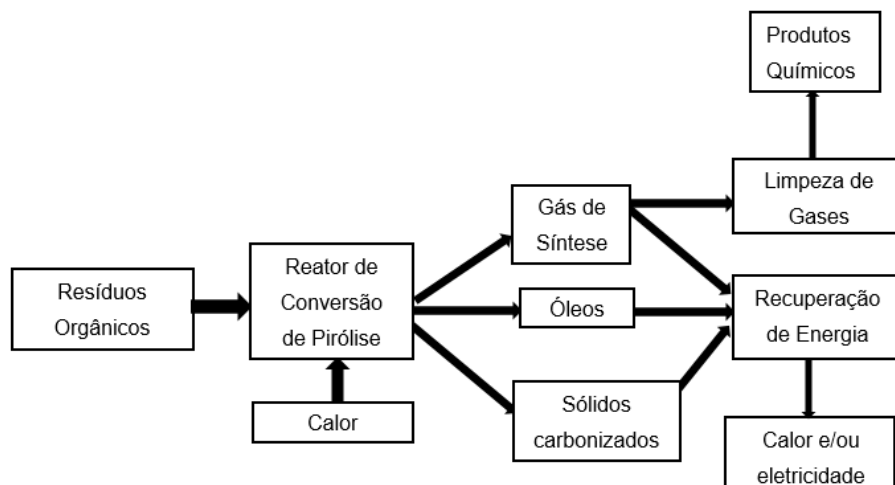


Figura 1.2 – Esquemática do processo de pirólise (adaptado de [16,19]).

1.3 Crômio (Cr)

1.3.1 Conceitos gerais sobre a poluição dos meios hídricos com metais pesados

Um dos problemas da gestão da qualidade dos meios hídricos reside na mitigação da sua contaminação com diversas substâncias antropogênicas, entre as quais se encontram os metais pesados [20]. Quando estes estão presentes em concentrações superiores aos limiares de toxicidade, estes elementos químicos são prejudiciais à fauna e à flora aquáticas, bem como às populações humanas que utilizam esses recursos hídricos.

Uma vez que a presença destes metais contribui para a perda de qualidade do meio hídrico, podendo inviabilizar a sua utilização para a produção de água para consumo humano, irrigação agrícola e atividades recreativas [21], torna-se essencial a sua remoção a partir das fontes de contaminação, entre as quais se encontram as águas residuais industriais [22,23].

As descargas das águas residuais associadas a algumas indústrias requerem, assim, uma maior atenção devido à possível presença de metais pesados e à sua toxicidade. A existência destes, inviabiliza a biodegradação e podem estar associados a processos de bioacumulação nos seres vivos [20,24].

O metal em estudo na presente dissertação – Cr – quando se encontra presente em meio aquoso, possui dois estados de oxidação: trivalente (Cr^{3+}) ou hexavalente (Cr^{6+}) [25,26]. O Cr^{3+} corresponde ao estado de oxidação mais utilizado em processos industriais. O Cr^{3+} foi selecionado como objeto de estudo no presente trabalho pelas razões enunciadas seguidamente [27].

1.3.2 Importância do Cr

O Cr é um metal pesado que existe em três estados de oxidação na natureza: Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} [28].

No entanto, os estados de oxidação Cr^{3+} e Cr^{6+} são os que predominam, apresentando distintas biodisponibilidades e mobilidades [29]. O Cr^{3+} é essencial na saúde humana, desempenhando um papel

importante ao nível do metabolismo e da prevenção de doenças associadas à sua ausência, participando, por exemplo, na regulação dos níveis de glucose e colesterol no sangue [30]. O Cr^{6+} apresenta uma maior biodisponibilidade, devido à facilidade de atravessamento das membranas celulares [29]. Esta facilidade de deslocação através das membranas celulares leva a que se torne mais tóxico do que o Cr^{3+} [28].

Diversas são as indústrias responsáveis pela presença deste poluente nos seus efluentes líquidos, nomeadamente, as indústrias de curtimenta de peles, galvanização, têxteis, corantes e tintas [28]. A título ilustrativo, uma indústria de curtimenta de peles apresenta efluentes líquidos contendo elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. A carga orgânica deve-se a resíduos como proteínas, gorduras, pêlos, peles e pequenas partículas de carne [21,31,32]. Para além disso, encontra-se ainda uma elevada concentração de Cr nos banhos de curtimenta devido ao excesso utilizado no processo.

De acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei nº236/98, o valor limite de emissão (VLE) de Cr total numa água residual é de $2,0\text{mg Cr L}^{-1}$ [33].

No ano de 2013, a Comissão Europeia elaborou um relatório mencionando diversas matérias-primas De acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei nº236/98, o valor limite de emissão (VLE) de Cr total numa água residual é de $2,0\text{mg Cr L}^{-1}$ [33].

No ano de 2013, a Comissão Europeia elaborou um relatório mencionando diversas matérias-primas críticas para a União Europeia (UE) [34]. Esse relatório encontra-se sintetizado na Figura 1.3, na qual se identificam, no retângulo a branco, as 20 matérias-primas com maior importância económica e com maior risco de fornecimento. Estas matérias-primas caracterizam-se por serem essenciais para diversos setores industriais da UE, por não serem produzidas nos países da UE e pelo facto de terem que ser importadas de países terceiros. A importância económica relaciona-se com o custo de aquisição destas matérias-primas nos mercados internacionais e o risco de fornecimento, dependendo da instabilidade sociopolítica e religiosa nos países fornecedores. No retângulo cinzento encontram-se as 34 matérias-primas críticas, mas com menor risco de fornecimento [33].

O Cr, identificado a amarelo na Fig. 1.3, pertence ao grupo das 20 substâncias críticas para a UE, uma vez que é fornecido às indústrias europeias, essencialmente, pela África do Sul, a preços elevados.

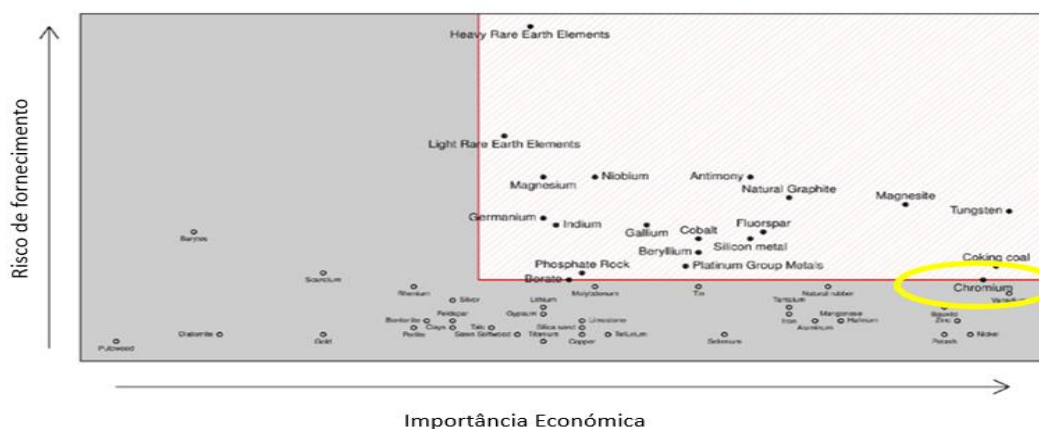


Figura 1.3- Matérias-primas essenciais para UE [33].

Em Portugal existem 60 empresas de confeção de curtumes, pelo que a presença de Cr^{3+} em efluentes industriais deste setor industrial é uma questão atual [35].

O Cr é produzido essencialmente na África do Sul; este país detém 43% da produção mundial, o que equivale a 4,8 milhões de toneladas (figura 1.4), seguindo-se o Cazaquistão, a Índia e a Turquia.

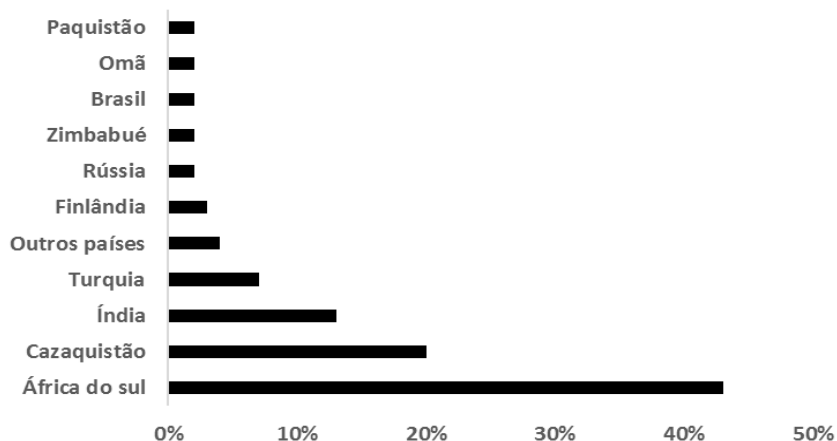


Figura 1.4- Produção mundial de crómio [34–36].

Os principais fornecedores ao nível da UE são a África do Sul e a Turquia com um fornecimento de 80% (262 361 ton) e 16% (52 472 ton), respetivamente [36].

A importação de Cr por parte da UE é cerca de 327 951 ton, sendo numa escala muito grande, a recuperação deste a partir de efluentes e de resíduos cuja recuperação exige o seu manuseio, de modo a reintroduzir de novo ao nível dos processos industriais, reduzindo deste, modo os custos da importação [36].

1.3.3 Remoção a partir do meio líquido

Vários são os métodos utilizados para a remoção dos metais pesados a partir da água. Com o propósito de minimizar a presença destes metais no ambiente, muitas pesquisas foram desenvolvidas para obtenção de tecnologias de remoção.

Todos os processos conhecidos e empregues de forma já considerada tradicional sofrem mudanças ao longo dos anos e isso deve-se, em parte, a atualizações das regulamentações ambientais ao longo dos anos. A constante preocupação com o ambiente e conseqüente rigor da legislação nas descargas de efluentes têm proporcionado a evolução dos métodos de remoção.

Os processos convencionais para a remoção de Cr a partir de águas residuais incluem:

- Precipitação química [21];
- Redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} com posterior precipitação [37];
- Troca iónica [38];
- Extração por solvente com aminas [38];
- Tratamento eletroquímico [39];
- Quelação [21];

- Separação por membranas [38];
- Osmose reversa [21];
- Ultrafiltração [21];
- Osmose inversa [40];
- Lamas ativadas [41];
- Adsorção [42].

1.4 Processo de adsorção

O processo de adsorção reveste-se de uma elevada importância ao nível industrial devido à facilidade de separação que por métodos convencionais, como técnicas de destilação, absorção ao nível do gás-líquido e até mesmo por separação por membranas, entre outros acima descritos, não se proporcionaria [43]. A adsorção apresenta-se como processo físico-químico que proporciona o fenómeno de segregação seletiva entre átomos ou até entre moléculas, proporcionando a transferência entre um fluido (gasoso ou líquido) e um sólido (adsorvente) [43,44]. A dessorção apresenta-se como o processo inverso [43].

A adsorção é um fenómeno de superfície, pelo que a capacidade de adsorção de um material está intimamente relacionada com a área total do material adsorvente, ou seja, quanto maior for a área superficial, maior será a eficiência de remoção do processo de adsorção [45,46].

Salienta-se que a área superficial apresentada pelos adsorventes, como por exemplo os carvões ativados, é derivada da sua estrutura porosa e, conseqüentemente. A sua capacidade de da dimensão dos poros [47]. Em função do diâmetro, os poros podem ser classificados como micro, meso e macroporos (figura 1.5) [43,45,48]. De acordo com a classificação IUPAC, os poros dos adsorventes classificam-se do seguinte modo [49]:

- Microporos: com dimensão inferior a 2 nm;
- Mesoporos: com dimensão entre 2-50 nm;
- Macroporos: com dimensão superior a 50nm.

Os microporos integram a área interna do adsorvente contribuindo para a sua capacidade de adsorção [50]. No entanto, os mesoporos possibilitam que o adsorbato atinja os microporos, designando-se assim por poros de transição [50]. Já nos macroporos, por apresentarem uma reduzida área superficial, a principal forma de adsorção é feita por condensação capilar. Os macroporos atuam como poro de transporte, sendo responsáveis pela difusão das moléculas para os mesoporos [50].

Através de interações entre moléculas/átomos presentes no fluido com o adsorvente, variando o meio e o tipo de adsorvente, a adsorção pode ser classificada como sendo física (fisissorção) ou química (químissorção) [51,52].

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

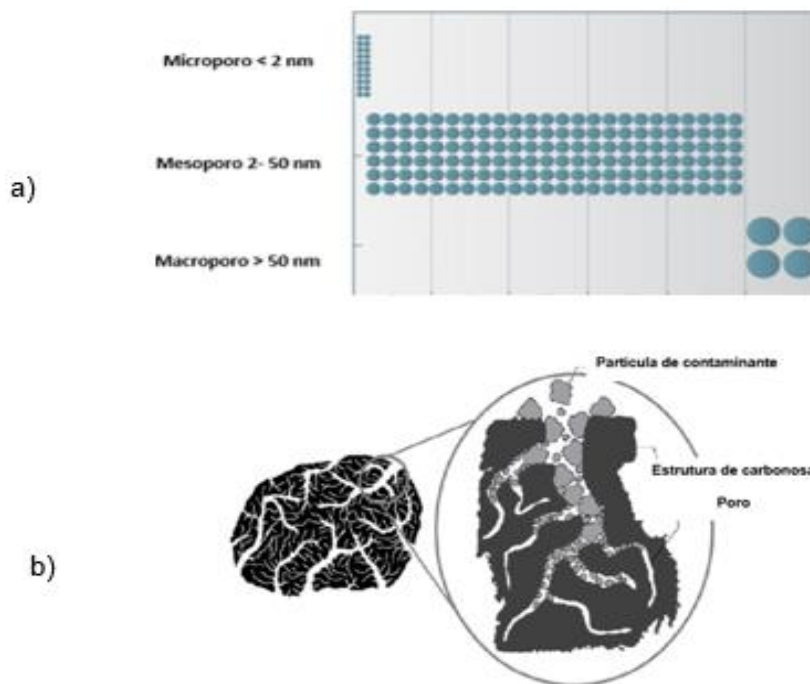


Figura 1.5 - a) Classificação do tamanho do tamanho de poro de acordo com a IUPAC [49]. b) representação esquemática da estrutura porosa de um material carbonoso.

Ao nível da adsorção física (fisissorção), caracteriza-se como um processo em que envolve as forças intermoleculares como as interações fracas de moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. As forças de Van der Waals são forças que relacionam a polaridade, auxiliando a conformação da densidade dos eletrões da molécula/átomos, sendo que, ao longo da tabela periódica vão sendo maiores [43]. O ião-dipolo é outra das forças intermoleculares que permite uma interação atrativa entre o ião/molécula e o dipolo induzido. A ponte de hidrogénio permite a interação dipolo-dipolo induzido do átomo de hidrogénio, numa ligação apolar com um átomo eletronegativo [43].

A adsorção química caracteriza-se pela formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, mas também pela transferência de iões entre o adsorbato e adsorvente. Este tipo de adsorção pode ocorrer a partir de grupos funcionais, espécies químicas inorgânicas que estejam presente na superfície do adsorvente, como catiões ou aniões. Este tipo de funcionalidades existentes nos grupos funcionais, dá origem a interações químicas polares ao nível da sua carga elétrica, tal como é o caso dos metais pesados [48].

A figura 1.6 representa os vários mecanismos enunciados anteriormente.

Salienta-se que a adsorção é influenciada por fatores físico-químicos como a temperatura, pH do meio, a química da superfície do adsorvente, a dimensão de poro, a natureza do solvente e o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorbato [43,51].

Os dois tipos de adsorção, física e química, possuem diferenças entre si; para o primeiro caso, existe uma tendência de formação de camadas moleculares sobrepostas, pelo que a força de adsorção diminui com o a sobreposição de camadas; na adsorção química dá-se apenas a formação de uma

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

monocamada molecular, sendo que o aumento de camada molecular adsorvida proporciona a diminuição da força de ligação [51].

A tabela 1.1 apresenta as diferenças entre os dois tipos de adsorção.

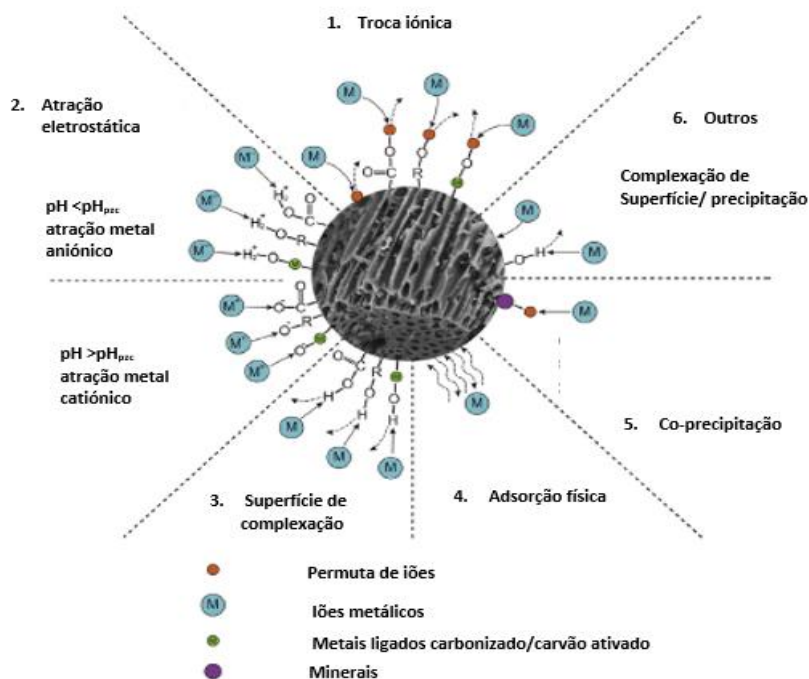


Figura 1.6 – mecanismos de adsorção para a remoção de metais pesados[53].

Tabela 1.1– Diferenças entre adsorção física e química [51].

Critério	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Para todos os sólidos	Só para alguns sólidos
Adsorbato	Todo o tipo de vapores/gases	Só alguns gases
Temperatura	Próxima do ponto ebulição	Por norma, alta
Quantidade adsorvida	Elevada	Baixa
Adsorção com baixa pressão	Baixa	Alta
Adsorção com elevada pressão	Muito elevada	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa para toda a superfície	Em centros ativos é elevada
Camada superficial	Múltiplas camadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Pouco reversível
Calor de adsorção	0,5 – 5 kcal.mol ⁻¹	5 – 100 kcal.mol ⁻¹
Energia de ativação	<1 kcal.mol ⁻¹	elevada

1.4.1 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção dá a conhecer informações do mecanismo presente na adsorção e, simultaneamente, possibilita avaliar a eficiência do processo.

O mecanismo cinético de adsorção divide-se em três fases: i) deslocação do soluto presente na solução para o material poroso; ii) difusão intraparticular entre o soluto e o adsorvente; iii) ligação entre o soluto e centros ativos do adsorvente, pelo que as moléculas do soluto são adsorvidas pelos poros do adsorvente [54–57].

A capacidade de adsorção do adsorbato é afetada por inúmeros fatores, como a concentração inicial do adsorbato, valor do pH do meio líquido, tamanho de partícula do adsorvente e a sua respetiva massa [54–57].

Vários são os modelos cinéticos de adsorção em meio líquido, no entanto, para o presente trabalho, os modelos cinéticos estudados foram o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem [54–58].

1.4.1.1 Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem

Este modelo foi proposto por Lagergren, em 1899, e apresenta-se como a velocidade de adsorção entre fases líquido-sólido. Este modelo é um dos mais usados nos estudos de adsorção de solutos em meios líquidos/aquáticos [59,60]. O modelo linear é representado pela equação 1.1:

$$\frac{dq}{dt} = k_f \times (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

em que:

$\frac{dq}{dt}$: Variação da quantidade de adsorbato removido em ordem ao tempo ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

q_e : Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});

k_f : Constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1});

t : tempo de contacto (h).

Integrando a equação 1.1 no intervalo $[0; t]$ e $[0; q_t]$, obtém-se a equação 1.2:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_f \times t \quad (1.2)$$

Em que as variáveis têm os mesmos significados apresentados anteriormente.

Podendo ainda ser apresentada da forma não linear através da equação 1.3:

$$q_t = q_e \times [1 - e^{-k_f \times t}] \quad (1.3)$$

Em que as variáveis têm os mesmos significados apresentados anteriormente.

1.4.1.2 Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho & Mackay em 1999, e tem em conta a equação de Lagergren, descrevendo as trocas iónicas entre metais divalentes [61].

$$\frac{dq}{dt} = k_s \times (q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

em que:

$\frac{dq}{dt}$: Variação da quantidade de adsorbato removido em ordem ao tempo ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

q_e : Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});

k_s : Constante de pseudo-segunda ordem (h^{-1});

t : tempo de contacto (h).

Integrando a equação 1.4 no intervalo $[0; t]$ e $[0; q_t]$, obtém-se a equação 1.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_s \times q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \quad (1.5)$$

Sendo que a forma não linearizada é expressa pela equação 1.6:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \times t}{1 + q_e \cdot K_s \times t} \quad (1.6)$$

1.4.2 Isotérmicas de adsorção

A interface líquido-sólido permite que ocorra o processo de adsorção com o favorecimento do soluto na superfície do material sólido, diminuindo a concentração na solução. Na medida em que o soluto é removido/adsorvido pelo sólido, a velocidade diminui atingindo um equilíbrio. O equilíbrio caracteriza-se pelo sistema adsorvente/solução.

Designa-se por isotérmica de adsorção, em fase líquida, a representação da variação de soluto adsorvido pela massa de adsorvente (q_e), pela concentração de soluto em equilíbrio (C_e), a uma temperatura estável. As curvas permitem determinar a capacidade de adsorção do adsorvente para um adsorbato específico. A informação da curva isotérmica é a primeira ferramenta para diagnosticar a natureza de um certo fenómeno de adsorção.

Muitas são as isotérmicas de adsorção em fase líquida. Porém, as mais comuns apresentam-se na figura 1.7.

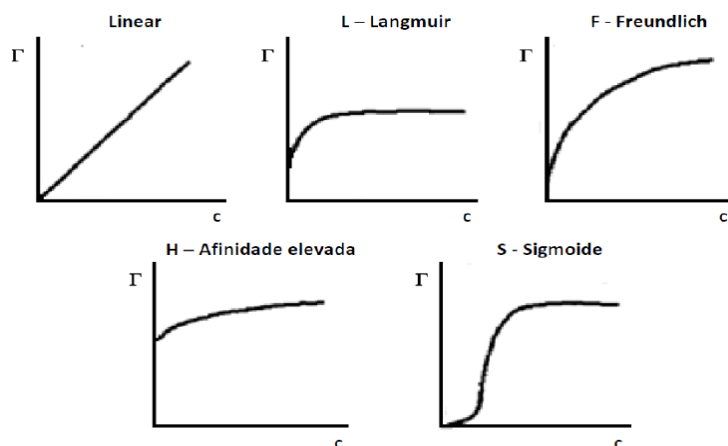


Figura 1.7 – Curvas isotérmicas mais comuns para adsorção em fase líquida [62].

As isotérmicas lineares são invulgares, porém encontram-se na parte inicial de todas as isotérmicas em superfícies homogéneas.

A isotérmica de Langmuir dá-se regularmente, mesmo que os princípios da teoria de Langmuir não sejam satisfeitos na totalidade [45,63,64].

A isotérmica de Freundlich encontra-se associada a superfícies heterogéneas, sendo a isotérmica mais comum [63,64].

A curva de afinidade elevada caracteriza-se pela inclinação acentuada no início da curva, seguindo-se um ligeiro patamar.

Por fim, a isotérmica sigmoide obtém-se pela atração moderada entre o adsorvente e adsorbato ocorrendo uma forte competição das moléculas de solvente pelos centros ativos [50,63,64].

Para o presente trabalho, as isotérmicas estudadas foram a isotérmica de Langmuir e de Freundlich.

1.4.2.1 Isotérmica de Langmuir

Este modelo descreve a adsorção em superfícies planas e homogéneas [65]. A sua formulação tem em conta a adsorção em monocamada existindo afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, garantindo-se, assim, que a superfície do adsorvente seja homogénea e que em todo o adsorvente o comportamento energético seja igual, independentemente da presença/ausência de espécies já adsorvidas [21,42,51,52].

As formas lineares e não lineares deste modelo apresentam-se nas equações 1.7 e 1.8, respetivamente:

Forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (1.7)$$

Forma não linear:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \times b \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1.8)$$

em que:

q_e : Quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg.g⁻¹);

$q_{m\acute{a}x}$: Capacidade de adsorção da monocamada (mg.g⁻¹);

K_L : Constante de Langmuir (mg.L⁻¹);

C_e : Concentração Cr³⁺ no equilíbrio (mg.L⁻¹);

b : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹)

A representação gráfica de C_e/q_e em função de C_e origina uma reta com intersecção $\frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}}$ com um declive $\frac{1}{K_L}$ sendo o parâmetro de equilíbrio R_L (equação 1.9) indicativo se a adsorção é favorável ou desfavorável [66]

$$R_L = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L} \quad (1.9)$$

A tabela que se segue indica a relação que existe para o valor de R_L e a viabilidade de adsorção [66].

Tabela 1.2 – Fator de separação

Fator de separação (R_L)	Observação
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

1.4.2.2 Isotérmica de Freundlich

Ao contrário da anterior, esta isotérmica assume que a adsorção ocorre numa superfície heterogénea, possibilitando interações entre espécies adsorvidas [67]. Também não requer apenas a formação da monocamada [68,69].

Nas equações 1.10 e 1.11 apresentam-se as formas linear e não linear da isotérmica de Freundlich, respetivamente:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.10)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.11)$$

Sendo:

q_e : Quantidade de massa de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e : Concentração Cr^{3+} no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

n : Expoente adimensional de Freundlich.

1.4.3 Adsorção em fase líquida de Cr^{3+} em carbonizados, carvões e bio-carvões ativados

O carbonizado é um material carbonoso rico em matéria mineral existente na matéria-prima que lhe deu origem [48]. A sua matriz carbonácea aromática pode apresentar uma estrutura porosa incipiente, bem como grupos funcionais na sua superfície. Conforme o material de partida, o carbonizado final pode conter propriedades interessantes para o processo de adsorção [34,37].

Este material é usado para melhoramento de solos, aumentando a produtividade agroflorestal e possui também a vantagem de captar de gases com efeito de estufa [71].

O uso de carbonizados para remoção de metais e compostos orgânicos poluentes existentes em efluentes, tem vindo a afirmar-se, progressivamente, como uma alternativa viável e sustentável aos carvões ativados comerciais. A utilização de carvão ativado apresenta elevados custos ao nível da produção mas também da sua regeneração [21].

Vários são os estudos ao nível da remoção de metais pesados, com o intuito de substituir o carvão ativado por materiais adsorventes mais económicos ao nível da remoção de Cr^{3+} e diversos outros tipos de metais pesados.

Salienta-se que alguns estudos foram realizados com produtos residuais da cultura agrícola do arroz como a palha e casca de arroz [9,21], pinheiro [72], lenhina [73], frutos secos, casca de laranja [74], entre diversos outros tipos de biomassa [75].

No entanto, existem também trabalhos realizados ao nível de carvões/bio-carvões ativados produzidos através de resíduos como carolo de milho, argilas, fibras de casca de coco, carbonizados provenientes de lamas e de folhas *Fimiana simplex* [21,25,28,76–78].

1.5 Processos de ativação existentes para produção de carvões ativados

O material carbonizado pode ser utilizado como precursor de carvões ativados. Para tal, tem que ser submetido a ativação, que pode ser de 2 tipos: ativação física ou ativação química.

Na ativação física, também conhecida como ativação térmica, o precursor carbonizado desenvolve uma estrutura porosa com uma maior área superficial durante um tratamento térmico ($800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) sob uma atmosfera gasosa oxidante, como CO_2 , ar atmosférico ou vapor de água [79–81]. O uso de agentes de gasificação permite a extração de heteroátomos, como o hidrogénio e oxigénio da estrutura

porosa, resultando assim uma maior porosidade e área superficial, de acordo com as reações químicas que se encontram expressas nas equações 1.12 e 1.13.:



O método mais usado é a ativação com vapor de água. A reação ocorre sob controlo químico ao longo de uma larga gama de temperatura, permitindo, deste modo, um desenvolvimento da porosidade, não danificando a superfície das partículas. No entanto, quanto à porosidade dos carvões obtidos, quer por vapor de água quer por CO₂, ambas as ativações físicas desenvolvem carvões ativados com semelhanças, embora com CO₂ as porosidades sejam mais pequenas [50].

O outro processo que pode aumentar a capacidade de adsorção é a ativação química. Esta ativação consiste na adição de agentes químicos, como por exemplo H₃PO₄, NaOH, KOH, etc., ao precursor. A mistura de precursor + agente químico é depois submetida a tratamento térmico (500-800 °C). A desvantagem deste processo de ativação é a necessidade de uma lavagem posterior, promovendo a remoção de todo o excesso de agente ativante [51,82–84].

A principal diferença entre a ativação química e física está associada ao facto da ativação química recorrer ao uso de reagentes químicos, que muitas das vezes são corrosivos [83]. O presente estudo incide sobre um carbonizado de pirólise que foi ativado pelo método físico.

1.6 Técnicas auxiliares para a caracterização dos carbonizados e carvões ativados no processo de adsorção

1.6.1 Determinação do pH_{pzc}

Corresponde ao valor de pH em que a superfície do material carbonizado/carvão ativado apresenta carga nula. O carácter ácido e básico de uma amostra depende da concentração e da força dos centros ácidos e básicos existentes na sua constituição [85].

Assim, a carga da superfície de um carbonizado/carvão ativado pode apresentar-se de um dos seguintes modos (figura 1.8) [85]:

- Negativa quando $pH > pH_{pzc}$: os grupos funcionais ácidos que estão adsorvidos dissociam-se, passando a superfície da amostra para a carga negativa.
- Positiva quando $pH < pH_{pzc}$: quando os centros básicos se conjugam com protões, a amostra possui carga positiva na superfície.
- Neutra, quando o $pH = pH_{pzc}$.

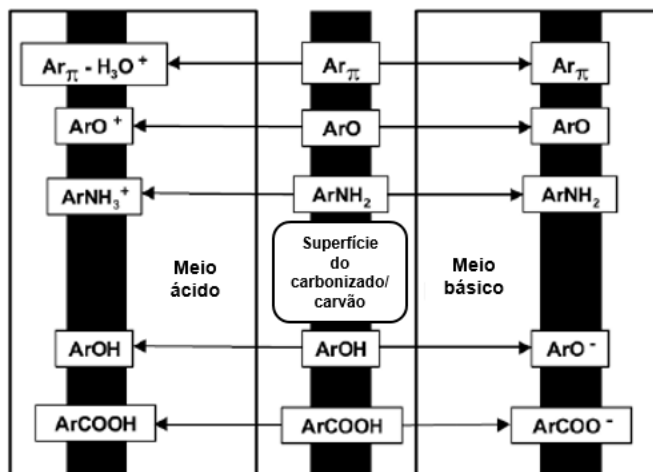


Figura 1.8 - Comportamento dos grupos superficiais de um carbonizado/carvão ativado (adaptado de [62]).

1.6.2 Análise textural

1.6.2.1 Isotérmica de adsorção

O fenômeno de adsorção traduz a acumulação de uma substância na interface do adsorvente (carbonizado/carvão ativado), sendo toda a informação introdutória ao desempenho do processo resultante dos estudos de equilíbrio [86].

Considerando o caso da adsorção gás-sólido, a isotérmica de adsorção ($n^{\text{ads}} = f(p/p^0)_T$) revela a variação da zona de adsorção pela pressão relativa (p/p^0) do adsorbato, a uma temperatura constante. A isotérmica de adsorção é muito útil, dada a informação que fornece sobre o processo.

O estudo das isotérmicas possibilita a avaliação da capacidade que o adsorvente tem em remover cada molécula, identificando os diferentes mecanismos de adsorção. Deste modo, torna-se essencial a classificação das várias curvas de isotérmicas em sistemas de adsorção.

Segundo a IUPAC, as curvas isotérmicas de gás-sólido podem ser classificadas em seis tipos diferentes [66]. A cada curva isotérmica está associado um mecanismo específico, pelo que através da análise da configuração das curvas experimentais se retiram conclusões sobre a textura porosa da amostra em estudo.

Na figura 1.9 apresentam-se os diferentes tipos de isotérmicas.

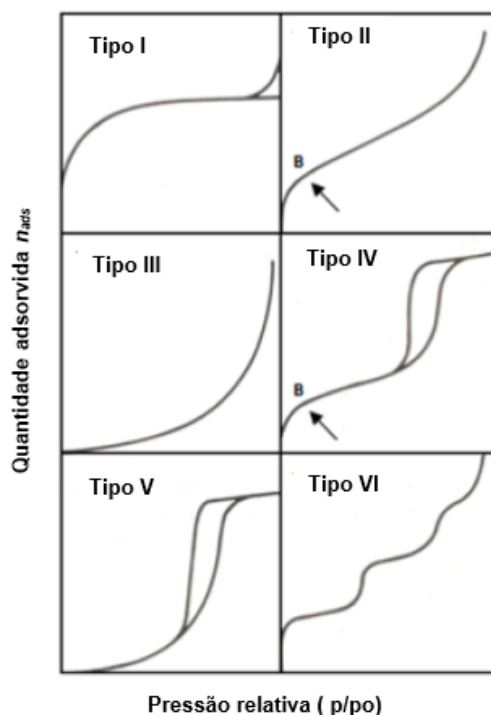


Figura 1.9– Classificação das curvas isotérmicas [87].

No que diz respeito à isotérmica do tipo I, isotérmica de Langmuir, esta caracteriza-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a pressões relativamente baixas. Esta isotérmica é típica de materiais muito microporosos pelo que todas as outras áreas externas são desprezáveis. O patamar corresponde ao enchimento total do volume de microporos. A adsorção dá-se quimicamente/fisicamente, impedindo a adsorção em multicamada [87].

As isotérmicas do tipo II e III, são caracterizadas por uma adsorção física em multicamada, dado a inexistência de patamar, por materiais não porosos fazendo uma interação superfície-adsorbato. Para as isotérmicas do tipo II, a interação é forte, enquanto que para o tipo III, a interação é fraca. No que diz respeito à isotérmica do tipo II, esta revela um mecanismo de adsorção em multicamada não havendo restrições.

O ponto B assinalado na figura II e IV, representa o preenchimento da primeira camada e do início da formação da multicamada. O facto de não se ter a primeira camada completa deve-se ao processo cooperativo de adsorção, ou seja, cada molécula adsorvida ajuda na adsorção das restantes moléculas devido às suas interações [87].

Para as isotérmicas dos tipos IV e V, dão-se interações fortes e fracas ao nível da superfície-adsorbato, para um material mesoporoso, ocorrendo condensação. A isotérmica V aproxima-se da isotérmica III, pelo facto do mecanismo de adsorção envolver interações adsorbente-adsorbato fracas, originando um aglomerado das moléculas adsorvidas [68,69,87].

A forma de degraus da isotérmica VI ocorre devido à existência de forças fortes, em que a temperatura está próximo do ponto de fusão do adsorbente, dando-se uma adsorção em superfícies

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

uniformes não porosas e ocorrendo num processo de camada sobre camada, resultando num “degrau” em que se dá a formação de uma monocamada em cada patamar [87].

Todas as amostras estudadas na presente dissertação foram submetidas a uma caracterização por isotérmicas de adsorção de N_2 . Tornou-se assim possível conhecer-se as suas propriedades texturais, como a área superficial, volume de poros e a distribuição de tamanho de poros.

1.7 Inovação e originalidade do presente trabalho

A principal inovação desta dissertação consiste na remoção de Cr^{3+} , a partir de meios líquidos, com dois materiais carbonosos e um carvão ativado provenientes da co-gasificação e co-pirólise de resíduos da cultura e processamento do arroz.

A existência de poucas publicações com estes materiais [9,88] justifica o seu estudo como materiais adsorventes, bem como a otimização do carbonizado com as melhores propriedades (carbonizado de co-pirólise), através da sua ativação física, com o objetivo de se maximizar a adsorção do metal. A utilização de materiais carbonosos, provenientes de resíduos agrícolas, e o seu melhoramento para carvões ativados permite obter mais-valias ao nível (i) da descontaminação de águas residuais contendo Cr^{3+} , (ii) da recuperação deste metal do meio líquido, (iii) da valorização de resíduos agrícolas, apontando para alternativas ambientalmente e economicamente mais sustentáveis do que o carvão ativado comercial.

1.8 Objetivos da presente dissertação

O primeiro objetivo do presente trabalho foi o de se estudar a capacidade de adsorção de Cr^{3+} , presente em meio líquido, de um carbonizado de co-gasificação e de um carbonizado de co-pirólise de resíduos da cultura e processamento do arroz.

O segundo objetivo residuiu na seleção do carbonizado que apresentasse as melhores características de adsorção de Cr^{3+} , por forma a ser submetido a um processo de ativação física. Pretendeu-se assim converter o melhor carbonizado, obtido nos ensaios anteriores, num carvão ativado que apresentasse propriedades de adsorção semelhantes a um carvão ativado comercial.

2 Materiais e Métodos

O presente estudo desenvolveu-se em duas fases distintas:

- Caracterização dos carbonizados e carvões ativados produzidos a partir de resíduos da cultura e processamento de arroz; utilização de um carvão comercial para referência e comparação;
- Ensaios de adsorção de Cr^{3+} pelos carbonizados e carvões ativados.

A realização de ensaios de adsorção com Cr^{3+} com carbonizados e o carvão ativado permite avaliar a capacidade destes materiais na remoção, em meios líquidos sintéticos, do metal suprarreferido.

2.1 Proveniência dos materiais estudados

Para a realização deste trabalho foram utilizados os carbonizados de gasificação (CG) e de pirólise (CP) provenientes do processamento térmico, por gasificação e por pirólise, de casca de arroz (CA) e polietileno (PE) (materiais de partida).

Os materiais de partida (Fig. 2.1) foram cedidos pela empresa Orivárzea.



Figura 2.1 - Materiais de partida: a) PE e b) CA

Os carbonizados foram produzidos na Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG-UB) onde se realizaram dois ensaios distintos: um ensaio de gasificação no qual se obteve o CG e um ensaio de pirólise no qual se obteve o CP (Fig. 2.2 a e b, respetivamente). A metodologia de produção dos carbonizados encontra-se descrita na tabela 2.1.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

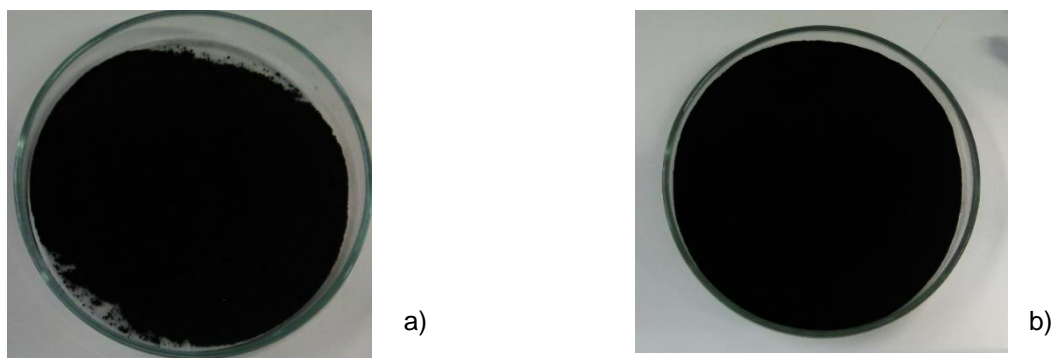


Figura 2.2 – Carbonizados: a) de gasificação(CG) e b) de pirólise (CP)

Tabela 2.1 – Condições de produção dos carbonizados CG e CP.

Ensaio	CG [89]	CP [11]
Reator	Leito borbulhante	Alimentação: descontínua; Material: aço inoxidável (liga de níquel-crômio-molibdênio) (Parr Instruments)
Dimensões	<ul style="list-style-type: none"> • Diâmetro interno: 0,08 m • Altura: 1,5 m 	Volume: 1 L
Agente fluidizante	Areia fina	Nenhum agente fluidizante
Condições	T:850°C Fluxo de alimentação: 5g.min ⁻¹ Razão de 0,2 O ₂ ; Combustíveis: 20 % (m/m) PE e 80% CA (m/m);	T: 390°C Pressão inicial: 6 bar de N ₂ Tempo de reação:35 min; Combustíveis: 50% PE (m/m) e 50% CA (m/m);
Produtos finais	<ul style="list-style-type: none"> • Gás – é direcionado para o ciclone, atravessando posteriormente um sistema de condensação e filtros, sendo armazenado em sacos herméticos do tipo tedlar. • Leito: mistura de material carbonizado e areia, tendo sido crivado para separação destes componentes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fração gasosa: tratada num sistema de condensação de vapores. Os gases são recolhidos em sacos herméticos do tipo tedlar; • Fração sólida e líquida: Estas duas frações são separadas por extração Soxhlet, utilizando-se 50 mL de hexano por cada 3 g de material carbonizado, durante um período de 3 horas.

2.1.1 Otimização dos carvões

Na preparação do CG, do CP e dos carvões ativados de pirólise (CPA) e comercial (CAC), estes foram sujeitos a uma trituração num moinho de lâminas, marca *Fagor e Taurus* (modelo *Aromatic II*), seguindo-se a passagem por um peneiro com uma malha de 100 μm , permitindo assim que se trabalhe com o tamanho de partícula uniformizado. O CG foi também submetido a uma lavagem em Soxhlet com água ultra-pura e secagem a 105 $^{\circ}\text{C}$, originando o carbonizado de gasificação lavado (CGL). O carvão de pirólise foi ativado (CPA) e submetido a uma lavagem e uma secagem, nas mesmas condições que o CGL. O processo geral encontra-se discriminado na fig. 2.3.

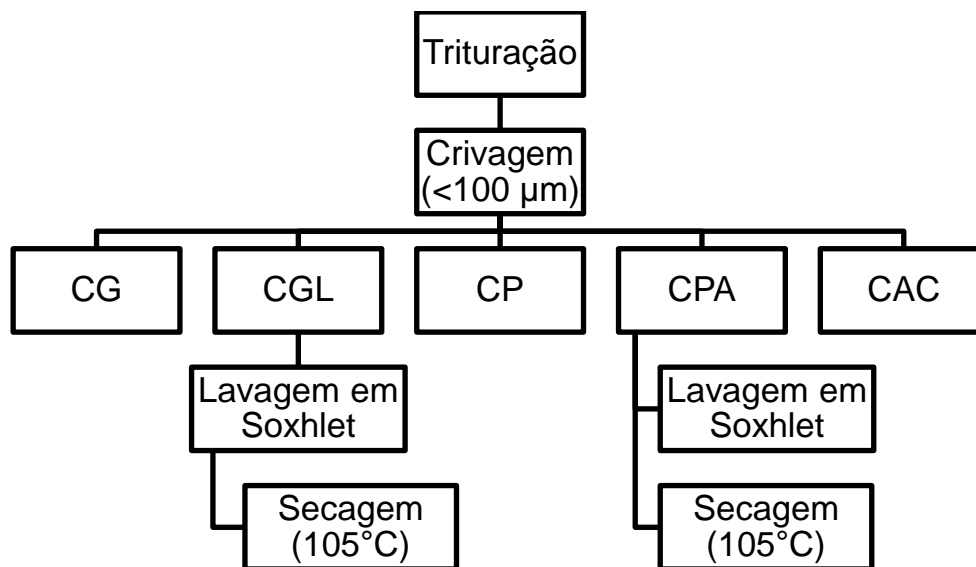


Figura 2.3 – Esquema geral da preparação das amostras (CG: carbonizado de gasificação; CGL: carbonizado de gasificação lavado e seco; CP: carbonizado de pirólise; CPA: carbonizado de pirólise ativado; CAC: carvão ativado comercial)

Carbonizado de gasificação (CG)

O CG foi submetido a um processo de lavagem, passando a carbonizado de gasificação lavado (CGL). A lavagem foi realizada com o auxílio de um Soxhlet, com capacidade de 50 mL, um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL, completado com água ultrapura até metade da capacidade e no topo um condensador de bolas (fig. 2.4). A água era substituída diariamente, fazendo-se a leitura do pH e condutividade. A lavagem era mantida até que os valores de pH e condutividade fossem estáveis (duração média 5–7 dias).

Os eluatos obtidos diariamente na lavagem do CG foram submetidos à quantificação de Ca, K, Mg e Na, pela técnica de espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), com o objetivo de se quantificar a remoção destes elementos a partir do carbonizado. Na fig.2.5. apresenta-se o procedimento anteriormente descrito.



Figura 2.4 - Montagem experimental do processo de lavagem. Legenda: (1) Condensador de bolas;(2) Soxhlet; com cartucho de celulose (3) Balão de fundo redondo; (4) Manta de aquecimento.

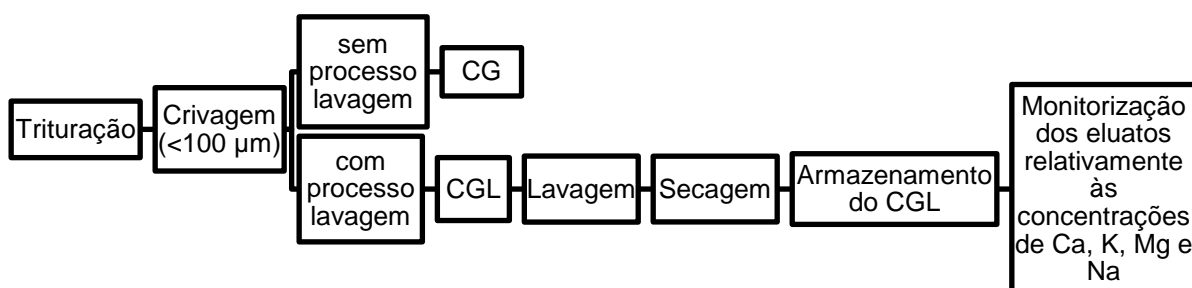


Figura 2.5 – Procedimento experimental para CG e o CGL

Carbonizado de Pirólise(CP)

Relativamente ao CP, este foi colocado numa estufa (marca *Memmert*) a 60 °C, por um período de 48 horas, para remoção do excesso de hexano (utilizado no processo de extração) e eventuais compostos orgânicos existentes na amostra (fig. 2.6).

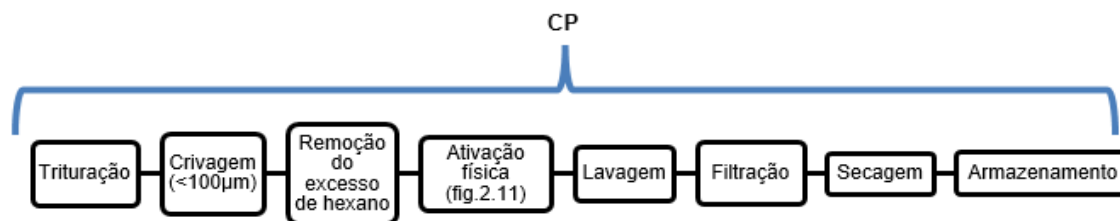


Figura 2.6 – Procedimento geral de CP

A ativação física do CP foi realizada com o agente de ativação CO_2 . Este agente permite que o processo de ativação seja menos invasivo para o material carbonoso, tornando livres os microporos e mesoporos.

A unidade de ativação é apresentada nas figuras 2.4 e 2.7.

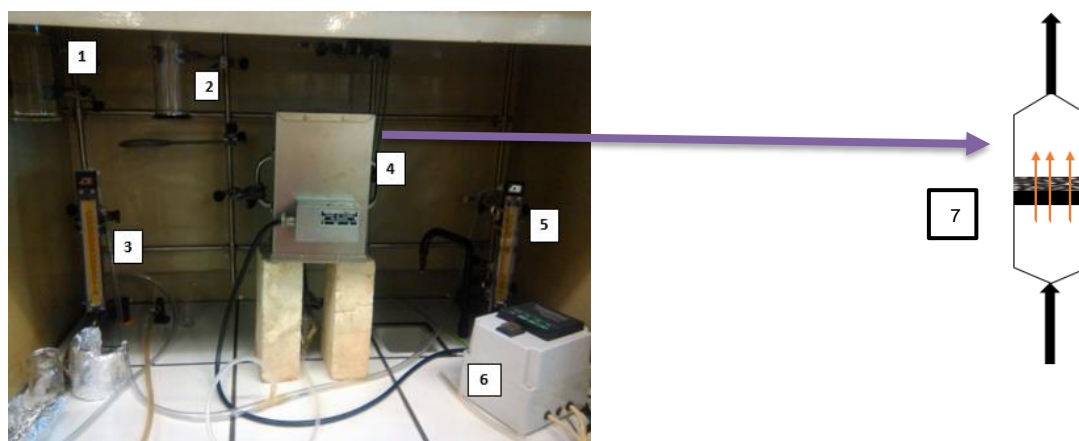


Figura 2.7 - Montagem experimental do processo de ativação física. Legenda: (1) e (2) frascos lavadores; (3) Controlador de caudal de azoto; (4) Forno onde se coloca o reator com a amostra; (5) Controlador de CO_2 ; (6) Controlador de temperatura; (7) Reator (adaptado [96]).

O procedimento para a realização do processo de ativação era o seguinte:

1. Colocava-se o carbonizado dentro do reator (fig.2.6), sendo posteriormente colocado no forno. O termopar, para controlo da temperatura, era colocado no interior do forno;
2. Colocavam-se as mangueiras de entrada e saída dos gases no reator;
3. Abria-se a válvula de alimentação de N_2 para o sistema, após todo o circuito estar fechado. Mantinha-se aberta a válvula de N_2 durante cerca de 15 minutos (fase de purga e inertização da atmosfera), para garantir que não houvesse oxigénio no interior da unidade de ativação, antes do início da ativação física;
4. Ao fim de 15 minutos dava-se início ao programa de ativação, de acordo com os procedimentos indicados na tabela 2.2;
5. Após a ativação seguia-se o arrefecimento, mantendo-se a válvula de N_2 aberta até que fosse atingida a temperatura ambiente;

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

6. Pesou-se a massa de carbonizado no início do processo de ativação e a massa de carvão ativado obtida após a ativação. A partir destas massas calculou-se o rendimento da ativação;

7. Seguiu-se o processo de lavagem em *Soxhlet* (fig.2.7) para a remoção de material inorgânico, utilizando 150 mL de água ultrapura. O processo de lavagem teve uma duração média de 5 a 7 dias. Todas as águas utilizadas foram monitorizadas à sua condutividade e pH. A evolução dos valores de pH e condutividade ao longo do tempo de lavagem permitiu definir o momento em que o carvão ativado de encontrava lavado. Este momento foi definido como sendo o dia em que o valor do pH se aproximava do valor da água ultrapura (pH 5,5) e o valor de condutividade era constante comparativamente ao valor de condutividade do ciclo de lavagem anterior. O carvão ativado era então seco numa estufa de marca *Memmert* a 105°C, até peso constante.

Ativações realizadas

Nas ativações físicas monitorizou-se a temperatura e o tempo de contato do carbonizado com o CO₂, o qual funciona como agente moderadamente oxidante e de gasificação. Na figura 2.8 encontra-se a esquematização do programa de ativação física usado em conformidade com as condições que se apresentam na tabela 2.2-

Tabela 2.2 – Programas das activações físicas

Ativações	Aquecimento e carbonização			Ativação		Arrefecimento	
	T inicial (°C)	Rampa de aquecimento (°C/min)	N ₂ (mL.min ⁻¹)	T ativação (°C)	Duração da ativação com CO ₂ (h)	CO ₂ (mL.min ⁻¹)	N ₂ (mL.min ⁻¹)
1 ^a	T _{amb}	5	150	800	2	150	150
2 ^a	T _{amb}	5	150	850	2	150	150
3 ^a	T _{amb}	5	150	800	4	150	150
4 ^a	T _{amb}	5	150	850	4	150	150

* Temperatura ambiente

Os carvões obtidos nestas ativações foram designados por CPA.

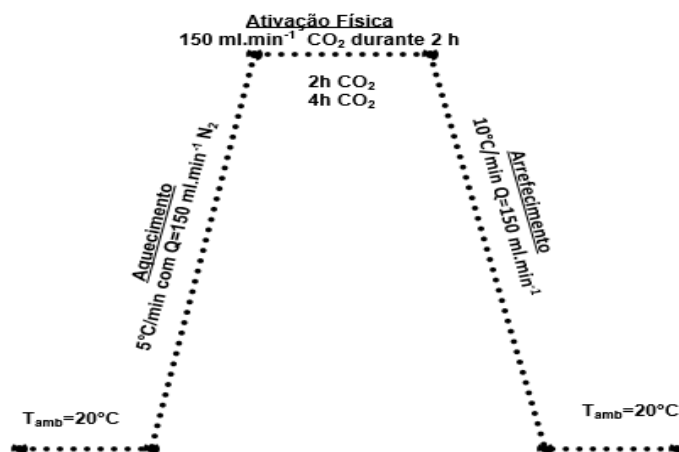


Figura 2.8 - Esquematização do programa de ativação.

Sendo o rendimento e a conversão parâmetros a ter em conta quando se recorre a um processo de lavagem ou de ativação, este parâmetro foi calculado de acordo com a equação 2.1 e 2.2:

$$\text{Rendimento } (\eta) = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Conversão } (\chi) = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (2.2)$$

Em que:

$m_{inicial}$: massa inicial do carbonizado;

m_{final} : massa final de carbonizado após o processo.

Na tabela 2.3 apresentam-se os rendimentos e as conversões obtidas nas ativações ao CP.

Tabela 2.3 – Rendimentos e conversões das ativações ao CP.

Ativações	η ativação	η lavagem	η seco	χ
1ª (800°C/2h CO ₂)	77,1%	88,8%	68,4%	0,32
2ª (850°C/2h CO ₂)	67,9%	81,5%	55,4%	0,45
3ª (800°C/4h CO ₂)	46,7%	84,5%	39,4%	0,61
4ª (850°C/4h CO ₂)	21,9%	86,49%	19,0%	0,81

2.1.2 Carvão ativado comercial

Ao longo da experiência, recorreu-se ao carvão ativado comercial para efeitos de comparação, tendo sido utilizado o Norit GAC 1240. O uso deste carvão deve-se ao facto de possuir as características pretendidas para a purificação de meios líquidos. Foi assim possível estabelecer-se uma comparação com as análises feitas ao carvão ativado obtido a partir do CP.

O CAC apresenta-se como um carvão alcalino, com uma densidade aparente de 480 kg/m³ e um tamanho de partícula entre 0.425 mm e 1.70 mm.

No presente estudo triturou-se o CAC num moinho de lâminas de marca *Taurus* (modelo *Aromatic II*) com o objetivo de se reduzir a sua granulometria. Este foi posteriormente crivado a fim de se garantir que possuía uma granulometria inferior a 100 μ m.

2.2 Ensaio de caracterização dos materiais

2.2.1 Análise próxima

A análise próxima consiste na determinação dos teores de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. A massa de amostra utilizada foi de 1 \pm 0,1 g. Os ensaios foram realizados numa mufla micro-ondas (marca *CEM*, modelo *MS 7000* e *LENTON Furnaces*, type *AWF 12/5*, série 20 – 302414)

e em cadinhos de quartzo com tampa. A respetiva pesagem decorreu numa balança analítica (*Denver Instrumental Company* modelo *TR-204*, com precisão de 0,001g).

Este ensaio de caracterização foi realizado nos materiais de partida, carbonizados e carvões ativados.

Teor de humidade

Segundo a norma EN14774–3, relativa aos materiais de partida, o método analítico tem uma duração de 2 horas, a uma temperatura de 105 ± 1 °C [9]. Este método é realizado em cadinhos de quartzo sem tampa.

Já para os CG, CP e CPA, a norma utilizada foi a ASTM D 1762–84, utilizando-se as mesmas condições que para os materiais de partida (2 h a 105 ± 1 °C).

O teor de humidade foi calculado através da equação 2.3:

$$H(\%) = \frac{m_{cad,1} - m_{cad,2}}{m_{cad,1} - m_{cad,0}} \times 100 \quad (2.3)$$

em que:

$m_{cad,0}$ – massa o cadinho sem tampa (tara a 105°C) (g);

$m_{cad,1}$ – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105°C (g);

$m_{cad,2}$ – massa do cadinho sem tampa, com amostra, após a secagem a 105°C (g).

Matéria volátil

O teor de matéria volátil representa toda a parte da matéria que é libertada na forma de gás [89]. Para os materiais de partida seguiu-se a norma EN15148 [90]. Já para os CG, CP e CPA, a norma usada foi ASTM D 1762–84 [9,91]. Ambas apresentam o mesmo princípio analítico, utilizando-se o cadinho com tampa de quartzo, em que este está sujeito a uma temperatura de 900 ± 5 °C, durante 7 minutos para as biomassas. Já para os carbonizados e carvões ativados o procedimento é idêntico, embora realizado a 950 ± 5 °C com uma duração de 6 minutos. O cálculo da matéria volátil foi realizado através da equação 2.4.

$$MV(\%) = \left(\frac{m_{MV1} - m_{MV2}}{m_{MV1} - m_{MV}} \times 100 - H \right) \left(\frac{100}{100 - H} \right) \quad (2.4)$$

em que:

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

m_{MV1} : massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 900°C (g);

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

H : Teor de humidade (%m/m);

Teor de cinzas

Em relação ao teor de cinzas, este resulta da oxidação dos compostos orgânicos e alguns inorgânicos [89]. No caso dos materiais de partida, o método aplicado na determinação das cinzas foi a EN14775 [9,92], na qual os materiais são submetidos a uma temperatura de 550 ± 10 °C, num cadinho sem tampa, durante 1 hora. Já para o CG, o CP e o CPA, recorreu-se à norma ASTM D 1762–84 [93], a qual indica uma temperatura de 750 °C, com duração de 6 horas.

O teor de cinzas foi determinado a partir da equação 2.5.

$$C(\%) = \left(\frac{m_{c1} - m_{c2}}{m_{c1} - m_c} \times 100 \right) \left(\frac{100}{100 - H} \right) \quad (2.5)$$

Em que:

m_c : massa do cadinho com tampa, tara a 550°C (g);

m_{c1} : massa do cadinho sem tampa e com amostra antes da calcinação, após a calcinação a 550°C (g);

m_{c2} : massa do cadinho sem tampa e com amostra após da calcinação, após a calcinação a 550°C (g);

H : Teor de humidade (% m/m);

Teor de Carbono Fixo

O teor de Carbono Fixo calculou-se pela diferença entre 100% e os teores de humidade, matéria volátil e teor de cinzas (equação 2.6). Este método consiste em verificar a percentagem existente de carbono na matéria, obedecendo à norma EN 14774–1 para a biomassa [9,94]. Para o CG, o CP e o CPA, recorreu-se à norma ASTM D 1762–84.

$$CF = 100 - H - MV - C \quad (2.6)$$

2.2.2 Análise elementar

A análise elementar permite quantificar:

- Carbono (C);
- Oxigénio (O);
- Hidrogénio (H);
- Azoto (N);
- Enxofre (S).

A análise elementar dos materiais de partida foi efetuada no LNEG-UB, através de um analisador elementar da marca *LECO*. Os elementos C, H e N foram determinados de acordo com a norma ASTM

D5373, enquanto que o elemento S foi determinado a partir da norma ASTM D4239 [9]. O teor de O foi calculado através da equação 2.7:

$$O = 100 - (C + H + N + S) \quad (2.7)$$

A análise elementar das amostras CP, CG e CPA efetuou-se num analisador elementar (marca *CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112 CHNS series*), através da aplicação da metodologia CHNS. O teor de O foi calculado através da Equação 2.7.

2.2.3 Análise mineral

A análise mineral passa por duas fases, primeiramente por uma digestão ácida com a adição de ácido fluorídrico (HF), seguindo-se a quantificação de metais e metaloides nos digeridos. A digestão ácida obedece à norma europeia EN15290. Este método emprega 3 mL H₂O₂ (*CHEM-LAB*), com 30% v/v, 8 mL HNO₃ (*CHEM-LAB*), com 65% m/m e 1 mL de HF (*CHEM-LAB*) com 40% m/m, para uma massa de 1 ± 0,01 g de amostra de material de partida. Salienta-se ainda que a digestão ácida se realizou em vasos fechados, previamente descontaminados, submetendo-se a micro-ondas (digestor micro-ondas de marca *Milestone*, modelo *1600*). Este processo foi compreendido em dois passos, primeiramente empregou-se uma potência de 500 W, durante 15 minutos para se atingir a temperatura de 190 °C, seguindo-se de uma redução de potência para os 400 W, de modo a manter a temperatura constante em cerca de 190°C, num período de 15 minutos.

Após a digestão ácida, adicionou-se 10 mL de H₃BO₃ a 4% m/m, de forma a neutralizar o HF presente. Esta neutralização realizou-se na estação laboratorial micro-ondas acima referida e em duas fases: i) utilizou-se uma potência de 900 W, durante 15 minutos, até se atingir uma temperatura de 150 °C; ii) posteriormente, aplicou-se uma potência de 400 W, para se manter a temperatura constante, num período de 15 minutos.

Por fim, os digeridos foram submetidos a uma filtração, utilizando-se um filtro de papel com porosidade entre 2–3 µm (*Filters Fioroni*), para balões de 100 mL, perfazendo-se a sua capacidade com água ultrapura (fig. 2.9). O armazenamento dos digeridos foi realizado em frascos de PE.

A quantificação de metais e metaloides nos digeridos realizou-se através da técnica ICP-AES num analisador da marca *Horiba Jobin-Yvon Ultima*, equipado com gerador RF de 40,68 MHz, monocromador *Czerny-Turner* com 1,00 m, sequencial, com amostrador automático *AS500*.

A espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES) permite quantificar metais e metaloides. O uso desta técnica permite a possibilidade de analisar os vários elementos em diferentes matrizes sólidas, líquidas, orgânicas e inorgânicas que estejam presentes em qualquer matriz que seja solúvel em meio aquoso. Na medida em que o número de elementos determina o volume de solução necessária, estipulou-se que, por cada elemento, seria necessário 1 ml de digerido [95].



Figura 2.9 - Digeridos durante o processo de filtração.

2.2.4 Ensaio de lixiviação e caracterização ecotoxicológica

No ensaio de lixiviação pretende-se estudar a mobilidade de elementos químicos, libertados a partir do material submetido a lixiviação, sob a ação da água [96]. Para a realização deste ensaio seguiu-se uma versão alterada da norma EN12457–2. Assim, as amostras foram previamente saturadas com água ultrapura. Posteriormente, perfez-se o volume adicional de modo a atingir uma razão líquido/sólido (L/S) de 10L.kg^{-1} [97]. A razão de se saturar as amostras deve-se ao facto de estas deterem um teor de humidade muito reduzido, pelo que absorveriam uma quantidade significativa de água que não estaria disponível para eventuais caracterizações.

O ensaio foi realizado em frascos de vidros, da marca *Schott*, com duração de 24 horas, em agitação constante de 10 rpm, num agitador vertical de tambor rotativo do tipo topo-base, de marca *Heidolph*, modelo *Reax 20*. Passado o período de lixiviação, fez-se passar o lixiviado com o carbonizado/carvão ativado através de um filtro, sob a ação de vácuo, recorrendo a uma membrana filtrante (marca *Filtres Fioroni*) de nitrato de celulose, possuindo uma porosidade de $0.45\ \mu\text{m}$. O eluato obtido na filtração foi recolhido.

O eluato (designado por lixiviado na fig.2.10) resultante foi dividido em dois recipientes. Um dos frascos teve como destino a caracterização mineral, tendo-se adicionado HNO_3 (65% v/v de marca *CHEM-LAB*) a esta fração do eluato, até se atingir um valor de $\text{pH}<2$. Esta fração do eluato foi colocada em fracos de PE. A segunda fração do eluato foi destinada à caracterização físico-química e ecotoxicológica. Esta foi conservada a 4°C em recipiente de vidro.

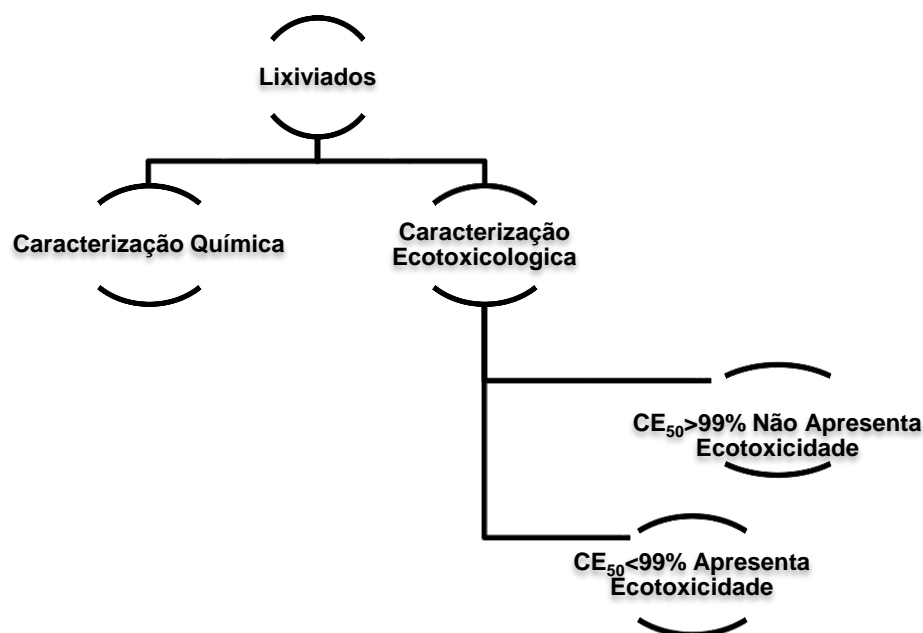


Figura 2.10 – Processo de divisão e processamento dos eluatos do ensaio de lixiviação.

A ecotoxicidade é usualmente realizada em eluatos provenientes de ensaios de lixiviação, com o objetivo de se avaliar o nível ecotóxico destes eluatos. Os ensaios de ecotoxicidade baseiam-se na utilização de um indicador biológico, o qual é exposto a concentrações crescentes do eluato. Após um período de exposição que é variável entre diferentes bioindicadores, quantifica-se um efeito ecotóxico do eluato sobre o bioindicador. Esses efeitos podem variar entre perda da mobilidade, inibição do crescimento, inibição da reprodução, aumento da mortalidade, entre muitos outros efeitos. No presente trabalho recorreu-se à bactéria marinha *Vibrio fischeri*, a qual tem a particularidade de emitir luz. Esta característica designa-se por bioluminescência. Estes tipos de bactérias são integrantes do ecossistema ao nível dos organismos degradadores. Possuem múltiplas funções entre as quais, a degradação de matéria orgânica [98]. Os ensaios de inibição de bioluminescência com a *V. fischeri* tem sido muito utilizado para a avaliação da toxicidade de misturas [97,99].

Os ensaios de ecotoxicidade com a bactéria *V.fischeri* foram realizados de acordo com a norma ISO 11348–3, tendo-se recorrido ao sistema *Microtox*[®], modelo M500 da *Azur Environmental*. Os ensaios de inibição de luminescência da *V.fischeri* possuem um tempo de contacto de 5, 15 e 30 minutos, sendo considerado no presente trabalho o tempo de exposição de 30 minutos. Os resultados são expressos em $CE_{50-30\text{ min}}$ (%), que indica a concentração efetiva do eluato que gera uma redução de 50% da bioluminescência, num período de exposição de 30 minutos.

2.2.5 Índices de classificação toxicológica

Com o intuito de agrupar os diversos ensaios desenvolvidos a nível ecotoxicológico em meios aquáticos, surgiu a necessidade de desenvolver um Sistema de Classificação de Toxicidade (SCT) [100]. O SCT permite agrupar os resultados de vários testes toxicológicos, convertendo-os num único

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

valor, sendo este definido como a ecotoxicidade global de uma amostra. A classificação faz-se através de quatro classes de ecotoxicidade.

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos expressam-se em Unidades de Toxicidade (UT) que são calculadas através da seguinte equação 2.8:

$$UT = \frac{1}{a} \times 100 \quad (2.8)$$

em que,

UT: unidades de toxicidade (adimensional);

a: valor de CE₅₀ obtido no ensaio ecotoxicológico (%).

Lapa *et al.* [101] adaptaram o critério passando este a possuir quatro classes de classificação:

Classe 1 – ecotoxicidade não significativa: os valores de UT são inferiores a 1, correspondendo a valores de CE₅₀ superiores a 100% (UT<1);

Classe 2 – ecotoxicidade significativa: os valores de UT encontram-se entre 1 e 10, correspondendo a valores de CE₅₀ situados entre 10 e 100% (1≤UT<10);

Classe 3 – ecotoxicidade elevada: os valores de UT encontram-se entre 10 e 100, correspondendo a valores de CE₅₀ situados entre 1 e 10% (10≤UT<100);

Classe 4 – ecotoxicidade muito elevada: os valores de UT são iguais ou superiores a 100, correspondendo a valores de CE₅₀ iguais ou inferiores a 1%, (UT>100).

O *Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity* (CEMWE), proposto pelo Ministério do Ambiente Francês em 1998, com o intuito de regular a classificação europeia dos resíduos definidos na Diretiva de Resíduos Perigosos 91/689/CEE sob o código H14 [102], baseia-se na avaliação da composição química e das características ecotoxicológicas de um resíduo e do seu eluato. A existência de pelo menos uma substância numa concentração acima dos limites definidos pelo CEMWE permite classificar o resíduo como ecotóxico. No entanto, a caracterização química pode ser inconclusiva. Significa isto que, se todas as espécies químicas estiverem abaixo dos limites de concentração, a avaliação ecotóxica decorre através de ensaios ecotoxicológicos. Para que a avaliação ecotoxicológica seja positiva, pelo menos um dos ensaios ecotoxicológicos deve originar um resultado positivo, isto é o resíduo deve apresentar ecotoxicidade. Porém, se o resíduo não apresentar ecotoxicidade, nem composição que o caracterize como tendo características ecotóxicas, ele deverá ser caracterizado como não tendo evidência de ecotoxicidade.

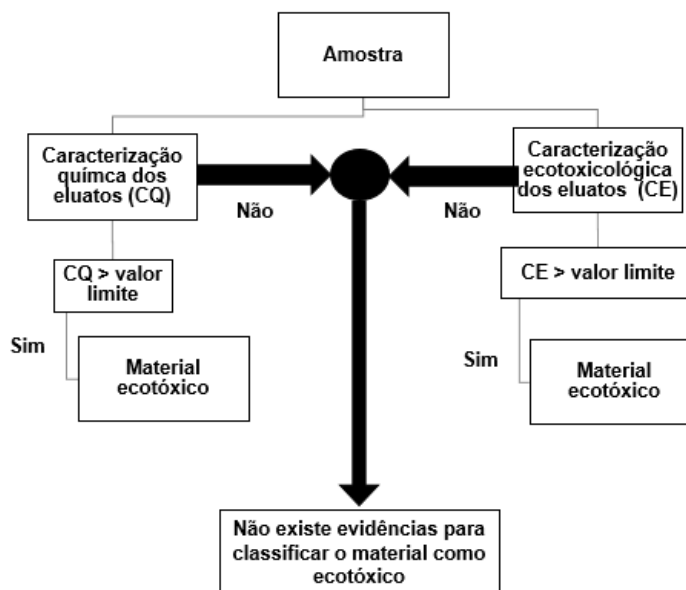


Figura 2.11 – Critério CEMWE de avaliação da ecotoxicidade da amostra (adaptado [97,101]).

2.2.6 Caracterização físico-química e mineral dos eluatos

Os eluatos produzidos na lixiviação foram submetidos a caracterização mineral, como descrito na secção 2.2.4. A sua caracterização química compreendeu a caracterização dos seguintes parâmetros [9]:

- pH;
- Condutividade elétrica;
- Carbono orgânico dissolvido (COD).

As metodologias e os princípios analíticos são apresentados na tabela 2.4.

A caracterização mineral realizou-se de modo análogo ao que se encontra descrito no capítulo 2.2.3.

Calculou-se a percentagem de solubilização dos metais e metaloides a partir das amostras através da equação 2.9:

$$\text{Solubilização (\%)} = \frac{[e]}{[ed]} \quad (2.9)$$

em que:

$[e]$: concentração do elemento no eluato (mg.kg^{-1});

$[ed]$: concentração do elemento do digerido em digestão ácida (mg.kg^{-1});

Tabela 2.4 – Metodologia utilizada para a caracterização físico-química

Parâmetro	Norma	Método	Princípio analítico	Equipamentos
pH	ISSO 10523	Potenciométrica	Medição efetuada pelo eletrodo de pH, com eletrodo de referencia e de temperatura incorporados.	Medidor de pH de marca <i>Thermo Scientific</i> , modelo <i>Orion Star A215</i>
Condutividade elétrica	[103]	Eletrometria	Medição efetuada através do eletrodo de condutividade, não tendo incorporado o de temperatura.	Medidor de condutividade de marca <i>Thermo Scientific</i> , modelo <i>Orion Star A215</i> .
COD	[104,105]	Oxidação por combustão, detecção de CO ₂ por IV	COD é calculado por diferença entre o carbono total dissolvido e o carbono inorgânico dissolvido. A quantificação de CO ₂ é feita por infravermelhos.	Analizador COT de marca <i>Shumadzu</i> , modelo TOC-5000

2.2.7 Caracterização textural

Para esta caracterização foi usada a técnica de adsorção-dessorção de N₂, a uma temperatura de -196.2 °C (77 K). As medições ocorreram após a degaseificação das amostras, sob a ação de vácuo, a uma temperatura de 150 °C (423 K), durante várias horas. As isotérmicas de N₂ foram obtidas num equipamento *ASAP 2010 Micromeritics* (versão 4.0 do *software*).

A partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂, foram calculados os seguintes parâmetros:

- Área específica (S_{BET}) – quantificada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T);
- Volume total de poros (V_{total}) – corresponde ao volume de N₂ adsorvido a uma pressão relativa de $P/P_0=0.99$;
- Volume de microporos (V_{micro}) –quantificado pelo método *t-plot*;
- Volume de mesoporos (V_{meso}) –quantificado pela diferença entre o V_{total} e V_{micro} ;
- Distribuição de tamanho de poros –determinada pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

2.2.8 Determinação do pH_{pzc}

A determinação do pH_{pzc} seguiu a seguinte metodologia [106]: Corrigiu-se o pH inicial de 20 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 M, para valores de 2, 4, 6, 8, 10 e 12. O ajuste do pH inicial foi feito com soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. O pH foi medido num analisador da marca *Thermo*

Scientific, modelo *Orion Star A215*. Seguiu-se a adição de 0,1 g de carbonizado/carvão ativado nos respectivos frascos, já tendo o ajuste de pH. Procedeu-se à agitação das misturas contidas em cada recipiente, num período de 24 horas (agitador orbital da marca *Infors AG*, modelo *AK 82*). No final da agitação, estas soluções foram filtradas sob vácuo, recorrendo ao uso de membranas filtrantes de nitrato de celulose, com 0,45 µm de porosidade (marca *Filtres Fioroni*). Efetuou-se a leitura do pH final de cada amostra filtrada. O valor de pH_{pzc} foi obtido pela intersecção da curva do pH inicial com o ΔpH .

2.3 Ensaio de remoção de Cr³⁺

Nos ensaios de remoção de Cr³⁺ foram preparadas soluções de Cr³⁺ com água ultrapura ou com uma solução tampão de acetato de sódio (C₂H₃NaO₂) 0,2 M e ácido acético (CH₃COOH) 0,2 M, que apresenta um pH entre 4,5–5.

Nestes ensaios estudou-se o efeito da variação da massa de carbonizado/carvão ativado e a influência do pH inicial no processo de remoção do Cr³⁺. Realizou-se também o estudo cinético e as isotérmicas de adsorção.

Procedimento experimental geral

Todas as soluções de Cr³⁺ foram preparadas a partir do sal de nitrato de crômio nonahidratado, Cr₃O₉.9H₂O (Sigma-Aldrich).

A preparação de 100 mL da solução tampão de C₂H₃NaO₂ 0,2 M com CH₃COOH 0,2 M foi realizada com 36,8 mL de CH₃COOH e 13,2 mL de C₂H₃NaO₂, tendo o volume restante sido preenchido com água ultrapura (Millipore, Milli-Q Academic).

Para a preparação de C₂H₃NaO₂ 0,2M pesou-se, numa balança analítica (*Denver Instruments Company*, modelo *TR-204*, com precisão de ±0,1 mg), 2,72 g de C₂H₃NaO₂ anidro (*Panreac*) perfazendo-se o volume com água ultrapura. Para se preparar CH₃COOH 0,2M, pipetou-se 2,31 mL de CH₃COOH (*Riedel-deHaën*) 98%, perfazendo-se o volume com água ultrapura.

Para a realização dos ensaios de remoção de Cr³⁺, utilizou-se um pH inicial de cerca de 4,5, quer para a solução de água ultrapura, quer para a solução tampão. O ajuste do pH foi feito com soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M.

Os carbonizados e carvão ativado foram pesados para copos de vidro (balança analítica de marca *Denver Instruments Company*, modelo *TR-204* com precisão de ± 0,1 mg). Após a pesagem, transferiu-se as amostras de carbonizado ou carvão ativado dos copos para frascos de PE com 20 mL da solução de Cr³⁺.

Os ensaios foram realizados sob uma temperatura controlada (20±1 °C), com uma agitação constante de 150 rpm (agitador orbital de marca *Infors AG*, modelo *AK 82*) e com uma duração média entre as 24 e as 72 horas. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas através de membranas filtrantes de nitrato de celulose, com 0,45 µm de porosidade (*Filtres Fioroni*). Mediu-se o pH de cada eluato filtrado.

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Os eluatos foram conservados com a adição de 4% de HNO_3 (65% da marca *CHEM-LAB*) garantindo que o $\text{pH} < 2$.

A quantificação de metais e metaloides nos digeridos realizou-se por ICP-AES (*Horiba Jobin-Yvon Ultima*, equipado com gerador RF de 40,68 MHz, monocromador *Czerny-Turner* com 1,00 m, sequencial, com amostrador automático *AS500*).

Na figura 2.12 apresenta-se um esquema do procedimento acima descrito.

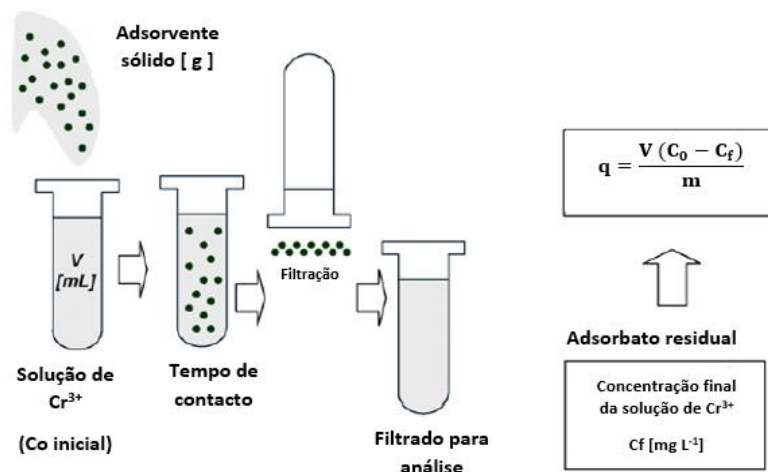


Figura 2.12 – Procedimento experimental da adsorção de Cr^{3+} (adaptado de [62,127]).

A capacidade de adsorção de Cr^{3+} pelas amostras de carbonizado/carvão ativado foi calculada através da equação 2.10:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \quad (2.10)$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

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

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

V : volume de solução de Cr^{3+} usado no ensaio (L);

m : massa de adsorvente utilizada no ensaio (g).

A percentagem de remoção de Cr^{3+} apresenta-se pela equação 2.11:

$$Re (\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (2.11)$$

Onde:

Re : remoção de Cr^{3+} (%);

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

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

2.3.1 Efeito da razão S/L na remoção de Cr^{3+}

Nos ensaios realizados, utilizou-se uma concentração inicial de $70 \text{ mg Cr}^{3+}.\text{L}^{-1}$ com diferentes razões S/L. Para a solução tampão e CG foram testados intervalos de S/L entre 1,0 e 10 g.L^{-1} . Para o CAC testaram-se razões S/L entre 0,1 e 2 g.L^{-1} .

Para todos os S/L realizados, o valor de pH inicial partiu de 4,5, de modo a reduzir-se a precipitação do Cr^{3+} . A correção do pH das soluções de Cr^{3+} , da água ultrapura e da solução tampão foi realizada com as soluções de 0,1 – 1 M de HCl ou de NaOH.

2.3.2 Estudo cinético

O estudo cinético de remoção de Cr^{3+} foi realizado para CG e CPA nas seguintes condições:

- Concentração inicial de Cr^{3+} : 70 mg.L^{-1} ;
- pH inicial: 4,5;
- Razão S/L: 5 g.L^{-1} ;
- Tempos de contacto nos quais foram recolhidas amostras: 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 1:30 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 20 h, 25 h, 30 h, 44 h, 54 h e 72 h.

Os resultados das cinéticas de remoção de Cr^{3+} foram modelados com equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.3.3 Isotérmicas de adsorção

As condições de ensaio para o estabelecimento das isotérmicas de adsorção foram as seguintes:

pH inicial: 4,5;

Razão S/L: $5,0 \text{ g.L}^{-1}$;

Tempo de contacto: 24 horas;

Concentrações iniciais de Cr^{3+} : 10, 20, 30, 50, $70 \text{ mg Cr}^{3+}.\text{L}^{-1}$.

Após 24 horas de contacto entre os materiais de adsorção e o adsorbato, as amostras foram filtradas, tendo-se determinado o pH e sido posteriormente conservadas de modo idêntico às dos ensaios anteriores. Após a quantificação da concentração final de Cr^{3+} , ajustaram-se os modelos matemáticos das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

2.3.4 Modelação matemática

Os modelos matemáticos referidos anteriormente nos estudos da cinética e da isotérmica de adsorção foram ajustados através da ferramenta SOLVER do MS EXCEL 2016.

A otimização dos ajustamentos foi realizada através do método da Soma dos Mínimos Quadrados (equação 2.12):

$$\sum SMQ = \sum [q_{experimental} - q_{teórico}]^2 \quad (2.12)$$

Em que:

$\sum SMQ$: Somatório dos Mínimos Quadrados;

$q_{experimental}$: Quantidade de crómio adsorvido pela amostra determinado experimentalmente;

$q_{teórico}$: Quantidade de crómio pela amostra calculado através dos modelos matemáticos.

Pela ferramenta *SOLVER*, fez-se o ajuste das variáveis, minimizando a equação 2.12 como objetivo e otimizando as variáveis que se apresentam na tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Variáveis otimizadas na ferramenta SOLVER.

Modelo matemático	Variáveis otimizadas
Modelo cinético de pseudo–primeira ordem (eq.1.3)	$q_e; k_f$
Modelo cinético de pseudo–segunda ordem (eq.1.6)	$q_e; k_s$
Isotérmica de Langmuir (eq.1.8)	$q_e; b$
Isotérmica de Freundlich (eq.1.11)	$K_F; n$

Após a otimização, calculou-se o coeficiente de determinação (R^2), com o auxílio das ferramentas do Excel, através da seguinte equação:

$$R^2 = (q_e; q_{teórico})^2 \quad (2.13)$$

O coeficiente de determinação (R^2) foi calculado para os valores de q_e e $q_{teórico}$, por utilização do MS Excel. Este coeficiente varia ente 0 e 1; quanto mais próximo de 1, melhor é o ajuste do modelo aos valores experimentais.

$$R^2 = \left(\frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \right)^2 \quad (2.14)$$

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da
Cultura de Arroz

(Esta página foi deixada de propositadamente em branco)

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos materiais de partida

3.1.1 Análise próxima

No que diz respeito à composição dos materiais de partida (tabela 3.1), constatou-se que, relativamente à análise próxima, a CA apresentava um elevado teor de matéria volátil (64,9% m/m), tendo ainda frações significativas de cinzas (14,3% m/m), humidade (12,3% m/m) e carbono fixo (8,50% m/m). Por seu lado, o PE é composto, na sua quase totalidade, por matéria volátil (98,7% m/m).

Os valores apresentados para o PE devem-se ao facto de este ser constituído por um polímero que é caracterizado por uma elevada decomposição térmica. Este apresenta uma decomposição entre os 400-550°C possuindo uma percentagem mínima de matéria mineral [107]. Para a CA, a sua constituição é essencialmente hemicelulose, celulose ($\approx 50\%$) e lenhina ($\approx 30\%$), sendo estes degradados termicamente. A degradação da CA dá-se ao nível da perda de água, da celulose e da hemicelulose e, por fim, a lenhina [107].

Ao nível da análise elementar, verificou-se que para CA o elemento maioritário presente é carbono seguindo-se o oxigénio. Já para PE, constata-se que o elemento maioritário é o carbono seguido do hidrogénio [107].

Tabela 3.1– Análise próxima e elementar dos materiais de partida [107].

Propriedades	CA	PE
Análise Próxima %(m/m)		
Humidade	12,3	0,669
Matéria Volátil	64,9	98,7
Cinzas	14,3	0,66
Carbono Fixo	8,50	5×10^{-4}
Análise elementar (% m/m)		
C	49,2	85,1
H	2,2	14,3
N	0,40	< 0,2
S	0,10	< 0,03
O	33,8	< 0,001

3.1.2 Caracterização mineral

Os materiais de partida apresentam diferentes quantidades de metais e metaloides. A laranja destacam-se na tabela 3.2 os elementos metálicos obtidos das digestões com HF. Este tipo de digestão degrada, de forma eficaz, a matriz dos materiais de partida proporcionando assim a quantificação.

Os metais e metaloides existentes dividem-se em três grandes grupos:

- 1) Elementos maioritários (> 10000 mg.kg⁻¹bs);
- 2) Elementos minoritários (1000-10000 mg.kg⁻¹bs);
- 3) Elementos vestigiais (<1000 mg.kg⁻¹bs) [108].

As diferentes cores apresentadas na tabela indicam o agrupamento efetuado pelo metal ou metaloide.

Tabela 3.2 – Caracterização mineral dos materiais de partida [9].

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

n.n.a. – não aplicável

Legenda: Elementos maioritários- Elementos minoritários - Elementos vestigiais-

Verifica-se que tanto para a CA como para o PE, os elementos maioritários são o Si. O Al e o K apresentam-se como elementos minoritários para ambos os materiais de partida e no caso da casca

de arroz, o Na também é um elemento minoritário, e no caso do PE também o Ti é minoritário. Os restantes metais e metaloides apresentam-se como elementos vestigiais [108].

3.2 Otimização dos carbonizados

Carbonizado de Gasificação(CG)

Para as águas resultantes da lavagem de CG, quantificaram-se os elementos Ca, K, Mg e Na permitindo, assim, avaliar a remoção destes a partir do CG, ao longo do tempo. A figura 3.1 apresenta a evolução da massa destes elementos que foi libertada por unidade de massa do CGL.

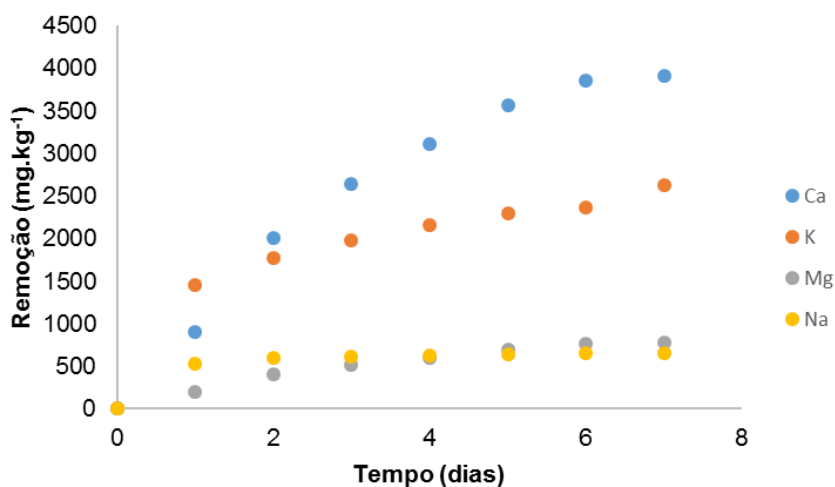


Figura 3.1 – Gráfico cumulativo dos elementos Ca, K, Mg, Na libertados durante a lavagem ao CG.

O gráfico cumulativo apresenta a remoção ao longo dos dias, verificando-se uma estabilidade a partir do sexto dia de lavagem, correspondendo à cessação da libertação destes elementos a partir do CGL.

Carbonizado de Pirólise(CP)

No capítulo 2.1.1 descreveram-se as 4 ativações com diferentes condições para otimização do CP, seguindo-se a etapa de lavagem. Esta etapa dá-se nas mesmas condições a que CGL foi sujeito, como referido no capítulo 2.1.1, na fig.2.4.

Na tabela 2.3 encontram-se os rendimentos (η) e as conversões (χ) da ativação de CP, calculados pela equação 2.1 e 2.2, após ter sido lavado e seco. Os rendimentos calculados pela equação 2.1 tiveram em conta a quantidade de matéria ativada já lavada ou simplesmente só lavada, para o caso de CGL, e a quantidade inicial sem ter sofrido qualquer processo de lavagem.

Constata-se que o rendimento após a ativação diminui com a temperatura, como se pode verificar da 1ª para a 2ª ativação e da 3ª para a 4ª ativação. Após lavado e seco na estufa a 105°C, verifica-se

que, na ativação a 850°C, com um tempo de exposição de 4 horas ao CO₂, a perda de massa face à massa total é maior, devido à existência de sais que se dissolveram na lavagem. Porém não se deu uma perda tão acentuada como na ativação com CO₂, a 850°C e durante 2 horas. Segundo *Mohad Adib Yahya et al* [109], a perda de massa dá-se na medida em que se dá o aumento da temperatura e do tempo de ativação.

No que diz respeito à lavagem de CG, este apresenta um η de 65,1 %, revelando, deste modo, que o processo foi eficiente, permitindo a libertação de poros que anteriormente estavam ocupados com outros minerais.

Para uma melhor percepção do processo, apresentam-se os resultados dos parâmetros texturais na tabela 3.3, os quais incluem os valores de área de superfície BET, os respetivos valores de volume de micro e meso-poros e a abertura média dos poros, para todos os carvões obtidos nas diferentes ativações efetuadas.

Tabela 3.3 – Valores texturais das ativações físicas realizadas.

Parâmetro textural	1ª ativação	2ª ativação	3ª ativação	4ª ativação
S_{BET} (m².g⁻¹)	323	379	553	*
V_{micro} (cm³.g⁻¹)	0,09	0,11	0,16	*
V_{meso} (cm³.g⁻¹)	0,16	0,15	0,25	*
V_{Total} (cm³.g⁻¹)	0,22	0,25	0,37	*
Abertura média de poro (nm)	2,68	2,64	2,71	*

*condições agressivas, a matriz porosa foi destruída

Para o trabalho posterior, realizou-se a ativação de CP nas seguintes condições: 800°C com uma duração de 4 horas no agente oxidante CO₂, dado que na 3ª ativação o CPA apresentou os melhores parâmetros texturais, nomeadamente, maior área BET e volume poroso. A 4ª ativação do CP fez com que a estrutura do carvão colapsasse devido às condições experimentais serem agressivas.

Para satisfazer os ensaios posteriores, ativou-se, por duas vezes, 5 g de CP nas condições anteriores.

3.3 Caraterização de CG, CGL, CP e CPA

3.3.1 Análise próxima e elementar

Na tabela 3.4 apresentam-se os resultados obtidos da análise próxima e elementar dos carbonizados e carvões ativados.

Tabela 3.4 – Análise próxima e elementar dos carbonizados e carvões ativados.

Parâmetro	CG	CGL	CP	CPA	CAC
Análise próxima (% m/m)					
Humidade	2,74	0,69	1,38	1,47	13,1
Matéria Volátil	8,56	32,4	22,7	7,82	7,04
Cinzas	68,3	34,5	29,9	63,6	5,70
Carbono Fixo	20,4	32,4	45,9	27,1	74,2
Análise elementar (% m/m na base seca livre de cinzas)					
C	38,2	39,8	57,6	36,7	86,3
H	2,90	1,35	2,58	0,32	0,47
N	0,00	0,35	0,48	0,30	0,16
S	0,00	0,00	0,04	0,08	0,57
O[#]	58,9	58,5	39,3	62,6	12,5
Razão atômica H/C	0,91	0,41	0,54	0,10	0,06
Razão atômica O/C	1,16	1,10	0,08	1,27	0,11

– calculado por diferença dos restantes elementos

O CG apresenta um teor de cinzas elevado devido ao teor de cinzas na CA e pelo facto de resultar do processo de gasificação com O₂ como agente oxidante, numa razão equivalente de 0,2. Por seu turno, o CPA resultou do processo de ativação física com o agente oxidante CO₂, tendo sido produzido a partir do CP. Este apresenta valores próximos aos do CP. Os resultados obtidos das cinzas, quando comparados com as matérias-primas, permitem constatar que no processo de passagem para um carbonizado e carvão ativado ocorre perda de matéria volátil durante o processo, aumentando assim o teor de cinzas.

Como consequência do elevado teor de cinzas do CPA, este apresenta um menor teor de carbono quando comparado com o CP e o CAC. Porém, o CPA apresenta teores de oxigénio e azoto mais elevados, o que pode indicar a existência de grupos funcionais com O e N na sua superfície.

De assinalar que as amostras CG, CGL, CP e CPA, quando comparados com CAC, possuem elevados teores de carbono elementar, justificando a sua natureza carbonácea.

O CGL apresenta um valor de carbono fixo superior ao do CG devido à perda de sais na lavagem. Já o CP apresenta um valor de teor de carbono mais elevado antes da ativação física [9]. O processo de ativação física possibilitou a libertação de poros, mas também a perda de carbono elementar devido à elevada temperatura usada na ativação.

A presença de S no CAC, no qual foi registado o teor mais elevado deste elemento, deve-se ao facto de este tipo de carvão ser produzido a partir de carvão mineral.

A razão H/C dos materiais em estudo apresenta-se com rácios relativamente baixos, podendo indiciar a presença de grupos aromáticos e hidrofóbicos. No entanto, CG, CGL e CPA apresentam uma razão O/C relativamente elevada quando comparados com CP e CAC, podendo evidenciar que estes têm na sua constituição grupos funcionais polares [110,111].

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Ao comparar o presente estudo com resultados da literatura (Tabela 3.5), constata-se que poucos são os estudos efetuados com co-gasificação, co-pirólise de resíduos da cultura do arroz, bem como com carvões ativados resultantes dos carbonizados destes processos.

Tabela 3.5 – Composição elementar apresentada na literatura e um carbonizado e de um carvão ativado produzido por pirólise de casca de arroz.

	C (% m/m)	H(%m/m)	N(%m/m)	S(%m/m)	O(%m/m)	Ref.Bib
CG	13,4	0,6	<0,2	<0,03	4,5	[9]
Carvão fisicamente ativado de casca de arroz	83,1	1,90	0,50	0,00	14,5	[112]

Os valores obtidos para o CG foram comparados com os valores apresentados num trabalho anterior [9] (Tabela 3.5). Esta comparação permitiu verificar que o carbonizado produzido no presente trabalho apresenta um teor de carbono superior ao do trabalho anterior [9].

Os valores obtidos para o CPA foram comparados com os valores apresentados pela referência [112], em que o carvão foi ativado durante 105 minutos, a 850 °C, com vapor de água como agente oxidante. O CPA apresenta valores inferiores ao da literatura. No entanto, o tempo de exposição ao agente oxidante e a diferença entre os agentes utilizados influencia as componentes do carvão ativado de casca de arroz, podendo assim justificar-se a diferença entre o carvão em estudo e o da literatura.

3.4 Caracterização mineral do CG, CP, CPA e CAC

Na tabela 3.6 apresenta-se os resultados obtidos na caracterização mineral dos materiais em estudo.

Os metais e metaloides existentes dividem-se em três grandes grupos:

- Elementos maioritários (> 10000 mg.kg⁻¹bs);
- Elementos minoritários (1000-10000 mg.kg⁻¹bs);
- Elementos vestigiais (<1000 mg.kg⁻¹bs)[108].

As diferentes cores apresentadas na tabela indicam o agrupamento efetuado pelo metal ou metaloide.

Tabela 3.6 – Caracterização mineral do CG, CP[107], CPA e CAC.

	CG	CP	CPA	CAC
Elemento químico	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)
Al	1391	401	368,11	8780
As	10,5	0,17	8,04	6,68
Ba	23,5	< 81,9	28,1	112
Ca	5768	1350	2390	1628
Cd	<0,081	< 16,4	< 16,4	<7,36
Cr	185,5	< 25,6	< 25,6	265
Cu	17,6	< 20,3	28,1	26,7
Fe	1433	182	417	3182
Hg	2,35	< 0,61	< 6,03	<0,28
K	7764	4790	3390	1032
Mg	3368	1160	2573	422
Mo	5,55	< 50,2	< 50,2	< 22,6
Na	553	390	< 6,53	<2,99
Ni	124	49,2	134	17,6
Pb	27,8	< 49,5	< 50,2	<23,0
Sb	14,6	< 0,15	5,84	9,12
Se	25,3	0,46	< 2,51	<1,15
Si	129819	164000	176860	14629
Zn	44,8	34,8	76,8	3,91
Ti	5032	14200	3470	626

n.a. – não aplicável

Legenda: Elementos maioritários- Elementos minoritários - Elementos vestigiais-

Analisando a tabela anterior, constata-se que Si é um elemento maioritário em CG, CPA e CAC, com, respetivamente, 129819 mg.kg⁻¹ bs, 164000 mg.kg⁻¹ bs, 176860 mg.kg⁻¹ bs e 14629 mg.kg⁻¹ bs. Os elevados valores devem-se ao facto de aos materiais de partida, nomeadamente a CA, possuírem elevados teores de Si.

No caso do CG, os elementos minoritários que estão presentes são: Ti, Mg, K, Fe, Ca e Al. Para o CPA são: Ca, K, Mg e Ti. No caso do CAC, este apresenta como elementos minoritários os elementos Al, Ca, Fe e K.

Poucos são os estudos realizados para este tema ao nível dos carbonizados e carvões ativados de co-pirólise e co-gasificação. No entanto, comparando os resultados obtidos com o estudo de Godinho et al. (2015) verifica-se que os elementos maioritários, Si e K em CG, são ligeiramente superiores aos valores obtidos no presente trabalho, o que poderá estar associado à variabilidade das matérias-primas, ou até mesmo à reprodutibilidade do processo de produção do carbonizado.

Comparando CP com CPA constata-se que:

- A perda de Al é mínima;

- O Ca aumenta a sua concentração devido provavelmente a um efeito de concentração por perda de massa do carbonizado durante o processo térmico de ativação e eventualmente ao efeito de remoção de outros sais com maior mobilidade durante o processo de lavagem do carvão ativado [113,114]. Registe-se que o processo de decomposição térmica do carbonato de cálcio ocorre apenas a temperaturas de aproximadamente 840 °C;
- Um processo semelhante ao do Ca terá ocorrido para o Mg, embora o carbonato de magnésio sofra termólise a óxidos de Mg a partir dos 350°C [114]. Para além do aumento da sua concentração por efeito da diminuição da massa do carbonizado, a lavagem posterior do CPA poderá também ter causado o aumento da concentração de Mg neste carvão ativado;
- O Fe apresenta também um aumento de concentração dado ter-se utilizado uma temperatura de ativação física muito elevada (os carbonatos de Fe degradam-se a temperaturas entre 270 e os 300°C). De seguida, com o processo de lavagem removeram-se alguns sub-produtos, aumentando a sua concentração.
- Com o processo de lavagem dá-se a remoção de Ti.

3.4.1 Caracterização físico-química e mineral dos eluatos

Na tabela 3.7 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização físico-química dos eluatos obtidos dos ensaios de lixiviação de CG, CP, CPA e CAC. Fluoretos, cloretos e sulfatos não foram quantificados.

Tabela 3.7 – Caracterização físico-química dos eluatos dos carbonizados e carvões ativados.

Parâmetro	CG	CP	CPA	CAC
	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}
pH	10,4	7,76	7,42	7,5
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	562	731	69,3	281
COD ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bs)	522	1543	1560	1450

Ao comparar CG com CP e CPA, verificou-se que CG apresentava características mais alcalinas, o que poderá indicar a presença de óxidos de minerais. Estudos efetuados demonstram que carbonizados provenientes de CA apresentam valores de pH mais alcalinos [9,115].

CP e CPA apresentam uma libertação de carbono para o meio relativamente semelhante durante o procedimento de lixiviação. Estes valores são superiores ao de CG.

3.5 Ensaio de lixiviação

3.5.1 Caracterização química dos eluatos

Na tabela 3.8 apresenta-se a quantificação mineral dos eluatos para CG, CP, CPA e CAC.

Após a análise à tabela anterior, conclui-se que os elementos que apresentaram uma maior solubilização no ensaio de lixiviação foram Cd, Cu, Hg, K, Mg, Mo, Na, Ni para o CG. Para CP, CPA e CAC foram Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Na, Pb e Se.

Tal como em CA, os carbonizados e carvão ativado provenientes deste apresentam uma elevada concentração de Si. No entanto, apresentam uma baixa solubilidade, devido a possuir um intervalo de pH entre 4 e 11 para se apresentar na gama do solúvel [116].

Na literatura disponível, não foi encontrada informação sobre a caracterização mineral de carbonizados e carvões ativados de co-pirólise, tendo-se assim efetuado o estudo ao carvão comercial para se observarem as semelhanças.

Ao comparar o CG em estudo com o CG estudado anteriormente [9], verifica-se que, presentemente, o CG empregado no presente estudo, detém uma concentração de metais e metaloides muito superior, o que apresenta maior interesse em termos de troca iónica.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Tabela 3.8 – Caracterização mineral do eluato CG.

Elemento químico	CG		CP		CPA		CAC	
	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Sol.(%)	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Sol.(%)	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Sol.(%)	Conc. (mg.kg ⁻¹ bs)	Sol.(%)
Al	0,85	0,06	<3,45	0,86	<3,46	0,94	4,703	0,054
As	0,34	3,24	<0,003	1,89	<0,005	0,062	<0,006	0,084
Ba	0,04	0,17	<1,62	1,98	0,031	0,11	0,067	0,06
Ca	46,9	0,81	<0,152	n.a.	114,6	4,79	47,7	2,93
Cd	<6,46	5	<0,325	1,98	<0,326	2,03	<0,36	4,89
Cr	<0,50	0,27	<0,507	1,98	<0,509	1,99	<0,56	0,211
Cu	0,29	1,65	<0,416	2,05	<0,42	1,49	<0,458	1,715
Fe	<0,62	0,043	<0,609	0,33	0,092	0,022	<0,67	0,021
Hg	0,05	2,12	<0,012	1,98	<0,012	0,199	<0,013	4,7
K	1406	18,1	<0,122	n.a.	30,8	0,909	5,23	0,507
Mg	53,9	1,6	<0,030	n.a.	16,9	0,661	4,39	1,04
Mo	0,4	7,2	<0,994	1,98	<1,00	2,03	<1,09	4,83
Na	75,6	13,7	140	35,8	0,43	6,54	0,78	26,1
Ni	2,49	2	2,17	4,4	<0,641	0,479	<0,704	4
Pb	0,25	0,9	<1,01	2,05	<1,02	2,03	<1,12	4,86
Sb	0,2	1,37	<0,003	1,98	<0,005	0,086	<0,006	0,061
Se	0,38	1,5	<0,009	1,98	<0,051	2,03	<0,056	4,86
Si	679	1,39	<10	n.a.	279,7	0,158	22,8	0,156
Zn	<0,10	0,22	<0,132	0,379	<0,13	0,169	<0,145	3,7
Ti	0,1	0,002	<5,784	n.a.	<5,79	0,167	<6,37	0,016

n.a. – não aplicável

Sol - Solubilização (%)

3.5.2 Caracterização e classificação ecotoxicológica

Os resultados da caracterização dos eluatos de CG, CP, CPA e CAC são apresentados na tabela 3.9. A caracterização fez-se inicialmente sem correção de pH. Procedeu-se à correção do pH dos eluatos que apresentavam um valor fora do intervalo ótimo para a bactéria *V. fischeri* (7,2 a 8,2). Após a correção do pH, efetuou-se novamente a medição do nível de ecotoxicidade para esta bactéria [9,117].

Tabela 3.9 – Ecotoxicidade dos eluatos CG, CP, CPA e CAC recorrendo à bactéria *V. fischeri* para um período de 30 min.

	CG		CP		CPA	CAC
	CE ₅₀ (%V/V) 30 min	D.padrão (%V/V)	CE ₅₀ (%V/V) 30 min	D.padrão (%V/V)	CE ₅₀ (%V/V) 30 min	CE ₅₀ (%V/V) 30 min
Sem correção de pH	21	0,38	>99,0	n.a.	>99,0	>99,0
Com correção de pH	>99,0	n.a.	>99,0	n.a.	-	-

Na tabela 3.10 apresentam-se os resultados do critério SCT apresentado anteriormente na secção 2.2.5.

Tabela 3.10 – Caracterização ecotoxicológica conforme o critério de SCT.

	CG		CP		CPA	CAC
	Ecotoxicidade (UT) 30 min					
Sem correção de pH	4,76	Classe 2	<1	Classe	<1	Classe 1
Com correção de pH	<1	Classe 1	<1	Classe	<1	Classe 1

CG revelou um nível de ecotoxicidade significativo no seu eluato sem que tenha sofrido correção do pH, enquanto que CPA e CAC não apresentaram ecotoxicidade. A ecotoxicidade do eluato está associada à não correção do pH, podendo influenciar a bactéria, ao precipitar alguns sais minerais e metaloides. A tabela que se segue (tabela 3.11) apresenta os valores obtidos e os tabelados pelo critério CEMWE.

Tabela 3.11 – Comparação dos valores dos eluatos com o critério CEMWE.

Elemento químico	Critério CEMWE (mg.L ⁻¹)	CG	CP [9]	CPA	CAC
As	0,05	0,033	3x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	0,005
Cd	0,20	0,032	0,032	0,032	0,032
Cr	0,50	0,05	0,05	0,05	0,05
Cu	0,50	0,029	0,041	0,041	0,041
Hg	0,05	0,005	12x10 ⁻⁴	0,001	0,001
Ni	0,50	0,242	0,213	0,063	0,013
Pb	0,50	0,024	0,10	0,10	0,10
Zn	2,00	0,013	0,013	13x10 ⁻⁴	0,013

Ao comparar-se os valores obtidos no presente trabalho com o critério CEMWE, verifica-se que os valores de CG, CPA, CAC, não apresentam ecotoxicidade.

Comparando de *Godinho et al.*[9] com o presente trabalho, constata-se que ambos os carbonizados de CG não apresentam evidências toxicológicas.

Não foram encontrados estudos ecotoxicológicos de eluatos provenientes de carbonizados e carvões ativados de co-pirólise.

3.5.3 Caracterização textural

3.5.3.1 Isotérmica de adsorção física de N₂

Na figura 3.2 apresentam-se as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto obtidas para os carbonizados CG e CGL.

A caracterização realizada pela técnica de adsorção de N₂ a -196,2°C permitiu estimar a área específica aparente, os volumes de micro e mesoporos, e a distribuição do tamanho de poros dos carbonizados e carvões ativados.

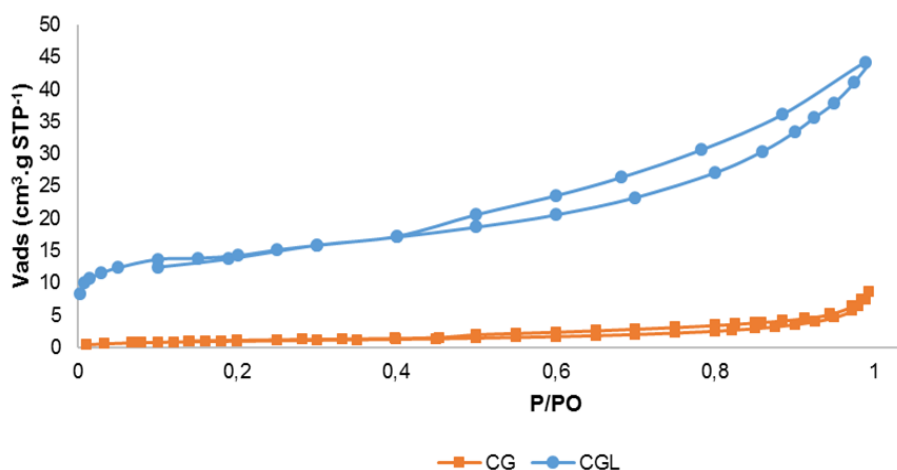


Figura 3.2 – Isotérmica de adsorção de N₂ do carbonizado CG e CGL.

Pode-se observar que, de modo geral, o volume de azoto adsorvido é muito baixo para as duas amostras, sendo indicativo de uma fraca estrutura porosa. As isotérmicas obtidas são do tipo IV, típica

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

de materiais com poucos microporos e alguns mesoporos. As isotérmicas apresentam histereses do tipo H3, associadas a agregados não rígidos de placas, originando poros em fendas [87,118].

Na figura 3.3 apresenta-se a isotérmica de N_2 da amostra de carbonizado CP. Trata-se de uma isotérmica do tipo III, típica de matérias não porosas, mas a presença de uma histerese indicia a presença de mesoporos na sua constituição.

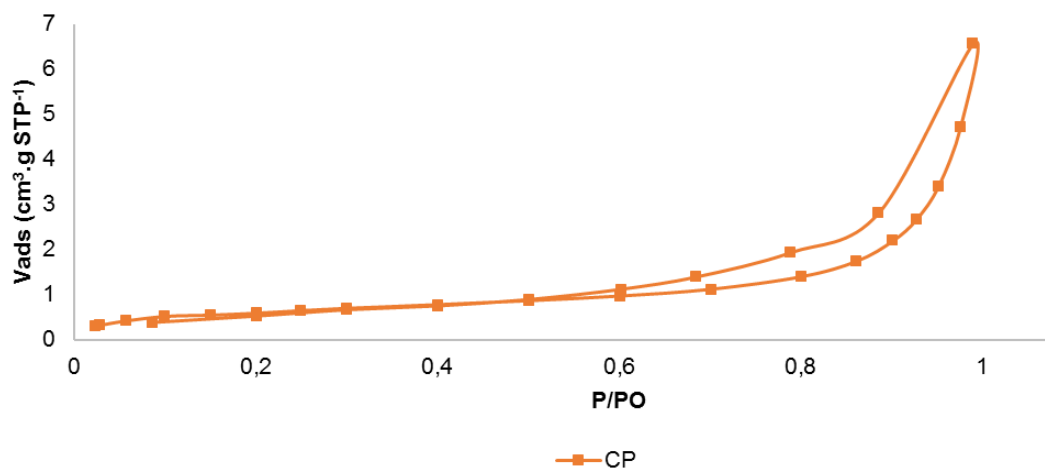


Figura 3.3 – Isotérmica de adsorção de N_2 do carbonizado CP.

As isotérmicas de adsorção de N_2 do CPA e do CAC são apresentadas na figura 3.4.

A amostra CPA apresenta um volume de adsorção de N_2 muito superior ao que foi registado na figura 3.3. Pode assim concluir-se que a ativação física permitiu o desenvolvimento da estrutura porosa do carbonizado CP. O CPA apresenta uma isotérmica que pode ser considerada uma mistura do tipo I e IV, típica de materiais microporosos, mas também com mesoporos. A histerese é do tipo H4, associada à presença de poros em fenda [87,118].

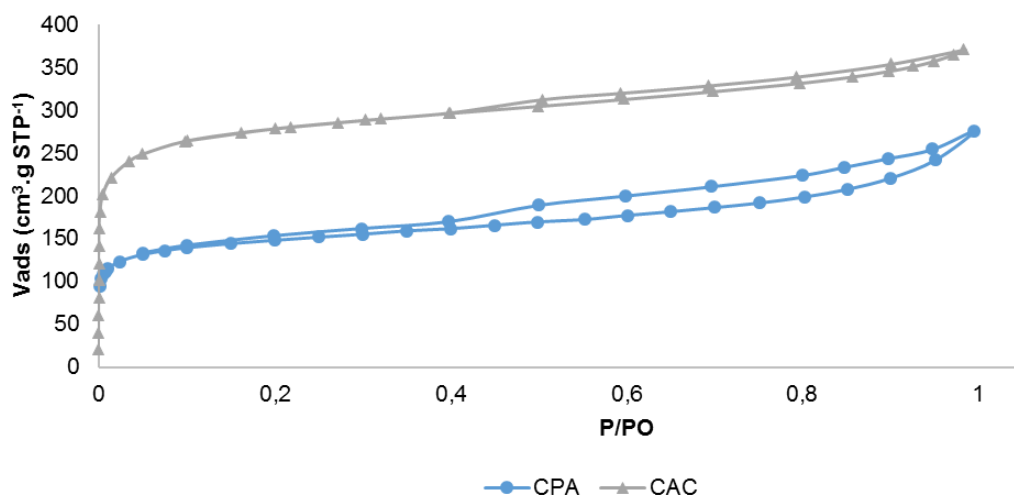


Figura 3.4 – Isotérmica de adsorção de N_2 do carbonizado CPA e CAC.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

O CAC apresentou uma isotérmica semelhante, na sua forma, à isotérmica do CPA. No entanto, o CAC possui uma capacidade de adsorção de N₂ superior, indicativo de uma área específica aparente mais elevada, assim como um maior volume poroso (Tabela 3.7) [87,118].

Na tabela 3.12 apresentam-se os parâmetros texturais dos carbonizados CG, CGL e CP e também dos carvões ativados CPA e CAC (para efeitos de comparação).

Tabela 3.12 – Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de N₂.

Parâmetro textural	Carbonizados de Gasificação		Carbonizado de Pirólise e Carvão Ativado de Pirólise		Carvão Ativado Comercial
	CG	CGL	CP	CPA	CAC
S_{BET} (m².g⁻¹)	3,45	54,4	2,18	553	1034
V_{micro} (cm³.g⁻¹)	n.q.	0,01	n.q.	0,16	0,30
V_{meso} (cm³.g⁻¹)	0,013	0,06	0,007	0,25	0,17
V_{Total} (cm³.g⁻¹)	0,013	0,06	0,007	0,37	0,56

*não quantificável por ser muito reduzido

Os parâmetros texturais quando comparados evidenciam que:

- O CG apresenta uma área específica comparável ao CP;
- O CGL apresenta uma área específica e um volume de micro e mesoporos superiores aos do CG, que se deve à remoção de minerais durante a lavagem, permitindo a disponibilização de poros;
- O CPA aumentou significativamente a sua área superficial em relação ao carbonizado CP;
- O CPA, quando comparado a CAC, apresenta metade da área superficial, o que evidencia a necessidade de se melhorar o processo de ativação.

Na tabela 3.13 apresentam-se dados experimentais da área BET de carbonizados e carvões ativados similares aos que foram estudados no presente trabalho. O número de casas decimais apresentadas na Tabela 3.13, embora sendo diferentes entre cada estudo, correspondem às casas decimais que os autores apresentaram nos seus trabalhos.

Tabela 3.13 – Valores de áreas superficiais de carbonizados e carvões ativados derivados de resíduos obtidos da literatura.

Adsorvente	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Referência
Carbonizado derivado do carvão ativado da África do Sul	11,4	[38]
Carbonizado de pirólise de casca de arroz	10,8 – 15,1	[119]
Carbonizado de pirólise de lodo de esgoto	18	[78]
Carbonizado de gasificação de casca de arroz	62,9	[120]
Carvão ativado Aquacarb 207 EA	950	[38]
Carvão ativado derivado de refinaria de açúcar	520,6	[32]
Carvão ativado de ramos de palmeira	90	[121]
Carvão ativado de casca de arroz	244,3	[122]
Carvão ativado de casca de arroz	290	[112]

O CG, quando comparado com a literatura, evidencia uma baixa área específica. Porém, quando se compara CGL com a literatura, este apresenta um valor similar ou mesmo superior. Isto indica que a lavagem do CG teve um efeito positivo no aumento da área superficial do carbonizado, devido à libertação de meso e microporos.

O CP, quando comparado com carbonizados de pirólise de diferentes materiais referidos na literatura, revela uma área superficial muito inferior.

O CP apresenta uma baixa área superficial quando comparado com o CPA, revelando assim que a ativação melhorou as suas características iniciais. Quando comparado com a literatura, o CPA apresenta uma área superficial superior. Os diversos carvões ativados de casca de arroz da literatura revelam que a metodologia utilizada é diferente da usada em estudo. Os autores recorreram a uma ativação física com vapor de água como agente oxidante, enquanto que no presente trabalho foi utilizado CO₂ como agente oxidante, o qual parece ter um desempenho mais eficaz no desenvolvimento de microporos.

3.6 Determinação do pH_{pzc}

O pH_{pzc} visa determinar o pH do meio para o qual se atinge o ponto de carga zero dos carbonizados e carvões ativados. A sua determinação é feita pela interseção da curva de ΔpH vs pH_{inicial} com o eixo das abcissas (figuras 3.5 e 3.6).

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

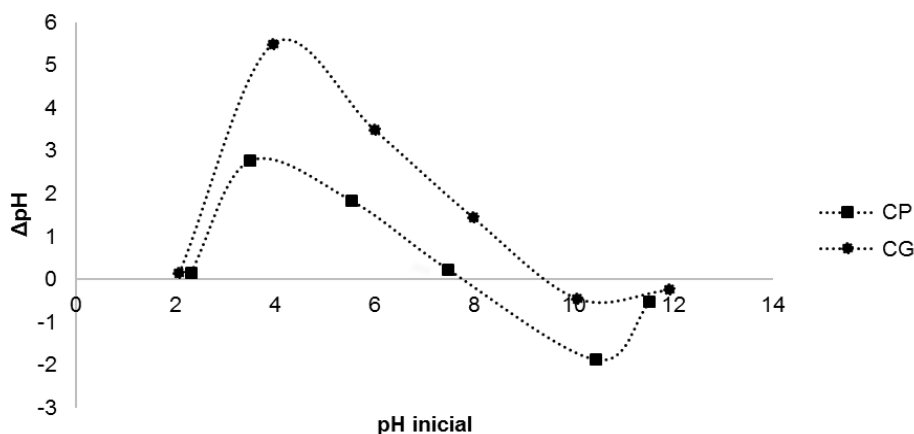


Figura 3.5 – pH_{pzc} do carvão ativado CP e CG

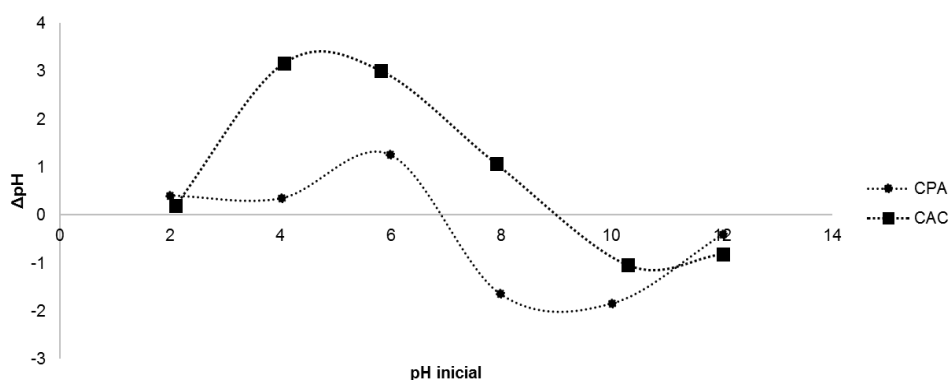


Figura 3.6 – pH_{pzc} do carvão ativado CPA e CAC

Ambos os carbonizados em estudo apresentam caráter alcalino: o CP possui um pH_{pzc} de 7,8 e o CG de 9,6 (figura 3.5). Após a ativação do CP (CPA), procedeu-se também à caracterização do ponto de carga zero, passando o seu valor a ser de 7,6, o que o torna ligeiramente menos básico que o CP. A ativação, ao proporcionar liberação de poros, também acidifica ligeiramente o carvão. O CAC apresenta um valor de pH_{pzc} de 9,1.

Segundo alguns autores, constata-se que, quer o carbonizado, quer o carvão ativado, oriundos de resíduos de baixo valor, apresentam um pH_{pzc} alcalino [77,120,123,124].

Nos ensaios de adsorção utilizaram-se valores de $pH \approx 4,5$, o implica que, nestes ensaios, os carbonizados e os carvões ativados tenham sido utilizados com carga positiva na sua superfície, $pH_{ensaio} < pH_{carbonizado/carvão\ ativado}$ [125,126].

3.7 Ensaio de remoção de Cr^{3+}

3.7.1 Efeito do pH na remoção de Cr^{3+}

O pH é um dos parâmetros a ter em consideração na adsorção de metais. Este está relacionado com o mecanismo da especiação dos iões metálicos, da sua carga elétrica mas também da existência

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

de interação para o processo de adsorção entre o metal, existente no meio, e a superfície de contacto do adsorvente [9,48,127–129].

O estudo desenvolvido por Godinho *et al.*[9] apresenta a variação entre a razão L/S (volume de meio contendo crómio por massa de carbonizado) e o pH do meio. Dado o carácter básico dos carbonizados, verificou-se que quanto menor a massa usada de carbonizado, menor é o aumento do pH.

O estudo de Godinho *et al.*[9] e Li *et al.*[129] permitiu prever que a precipitação ocorre para valores de pH superiores a 5,5 (figura 3.7).

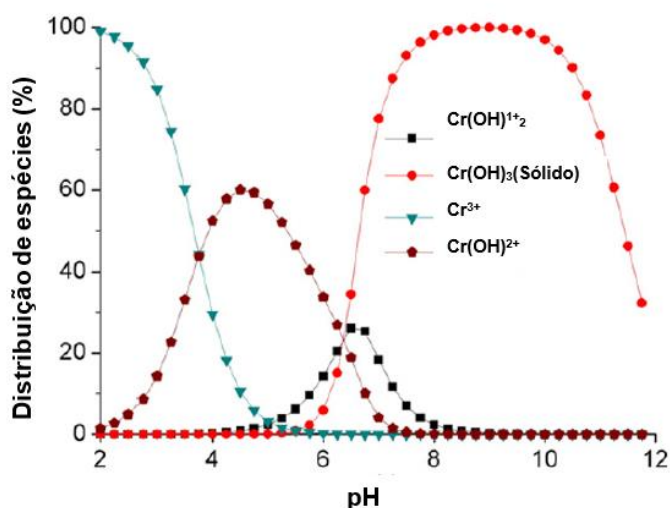


Figura 3.7 – Diagrama de especiação da molécula de crómio em diferentes pH's [129]

Os ensaios experimentais efetuados no presente estudo variando a massa, quer de carbonizado, quer de carvão ativado, e fixando o pH inicial em cerca de $\approx 4,5$, tanto para a solução tampão de ácido acético com acetato de sódio como para a solução de água ultrapura, permitiram avaliar o comportamento do pH final. Os resultados obtidos no processo de adsorção de Cr^{3+} , com solução de água ultrapura, são apresentados nas figuras 3.8 e 3.9. Já para a solução tampão de ácido acético com acetato de sódio fez-se a medição para controlo, que não se apresenta no presente estudo, dado o pH da solução garantir a gama 4,5-5.

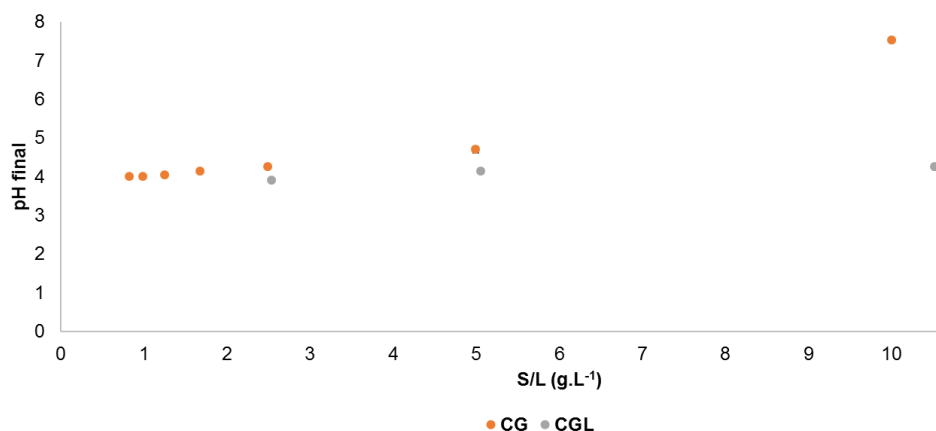


Figura 3.8 – Gráfico da variação do pH final com o aumento do S/L de CG e CGL, em água ultra-pura.

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Para o CG verificou-se um aumento do pH final para cerca de 8 com um S/L de 10 g.L⁻¹, o que não se verifica para o CGL, que mantém um pH relativamente constante na região ácida. O pH do CGL não oscila, permanecendo numa gama aceitável para os ensaios de remoção de Cr³⁺.

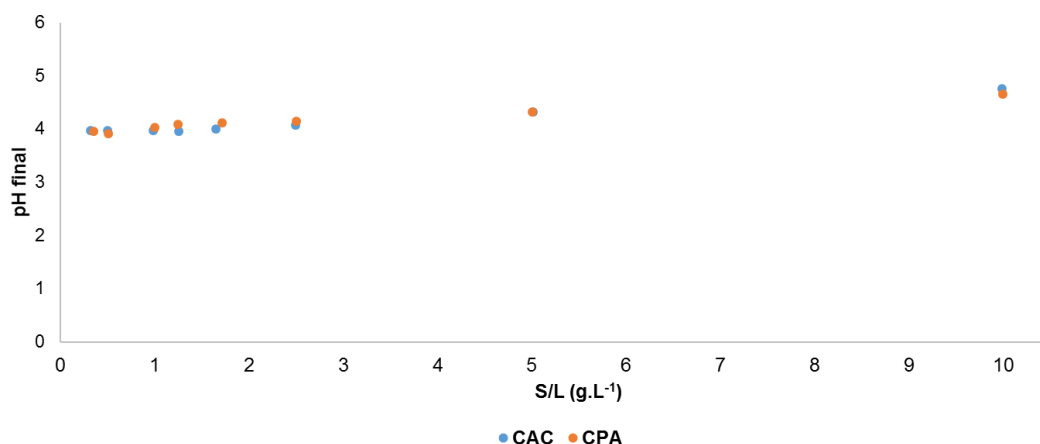


Figura 3.9 – Variação do pH final com o aumento da razão S/L de CAC e CPA, em água ultra-pura.

Para CPA e CAC o aumento do S/L não influenciou significativamente o pH final do meio, mantendo-se sempre próximo de 4,5 (figura 3.9).

3.7.2 Efeito da razão de S/L na remoção de Cr³⁺

Nas figuras 3.10 e 3.11 apresentam-se os resultados obtidos no processo de adsorção de Cr³⁺, com a solução tampão de ácido acético/acetato de sódio.

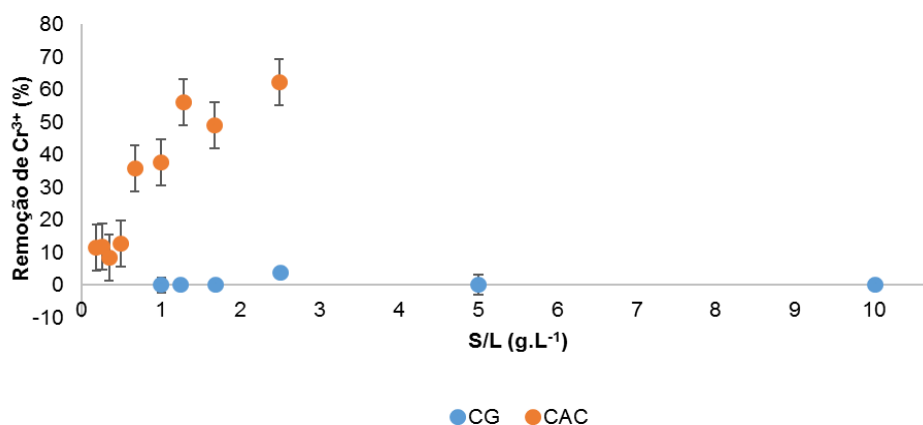


Figura 3.10 – Percentagem de remoção de Cr³⁺ em solução tampão por CG e CAC para diferentes valores de S/L.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

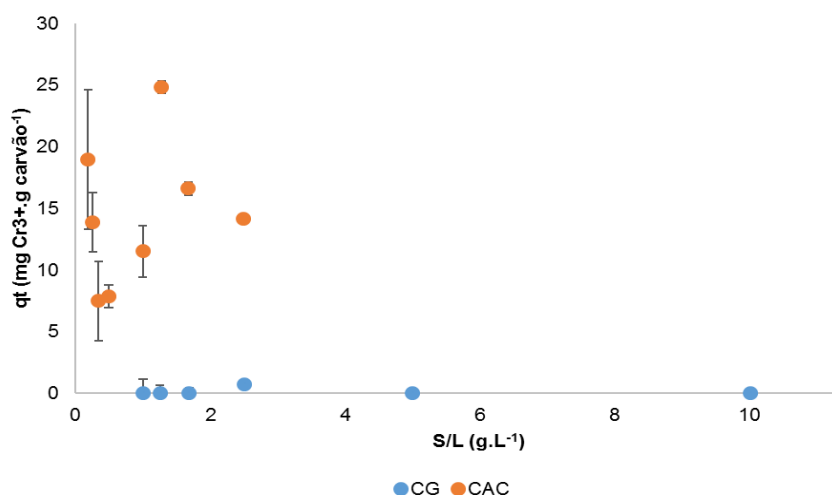


Figura 3.11 – Capacidade de adsorção de Cr³⁺ em solução tampão pelo CG e CAC para diferentes valores de S/L.

A remoção de Cr³⁺ na solução tampão ocorre de forma distinta para CG e para CAC. O CG não apresenta remoção de Cr³⁺ (figura 3.10). Uma vez que na solução tampão existe uma acentuada concentração de íons de sódio, a sua presença dificulta a troca iônica devido à competição que ocorre entre o íon Na⁺ e o íon Cr³⁺.

No entanto, com CAC, este apresenta um comportamento totalmente oposto, na medida em que, quando se dá o aumento da razão S/L, este apresenta um aumento da remoção do Cr³⁺ até cerca de 60%.

As figuras 3.12 à 3.13 apresentam a remoção e a capacidade de adsorção de Cr³⁺ para CG e CGL em água ultra-pura. As figuras 3.14 e 3.15 apresentam os mesmos parâmetros para CAC e CPA.

Os valores das remoções apresentam-se nas tabelas 3.14 e 3.15.

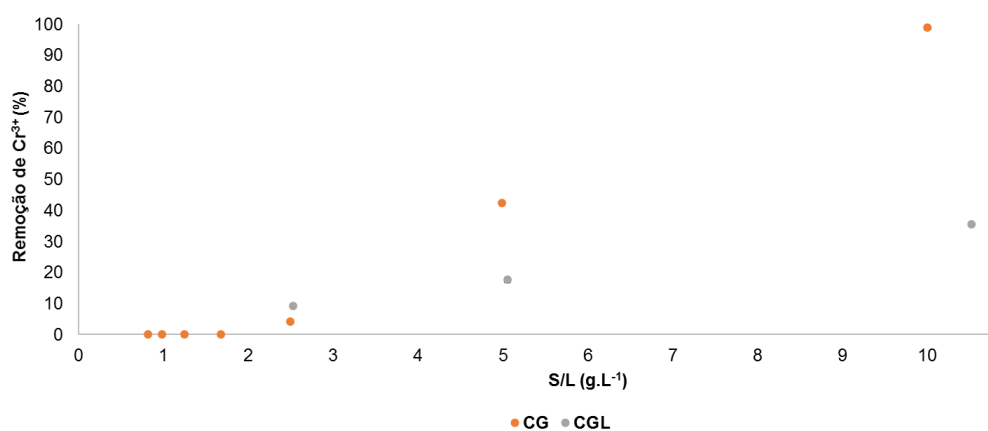


Figura 3.12 – Percentagem de remoção de Cr³⁺ em água ultra-pura por CG e CGL com a variação da razão S/L.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

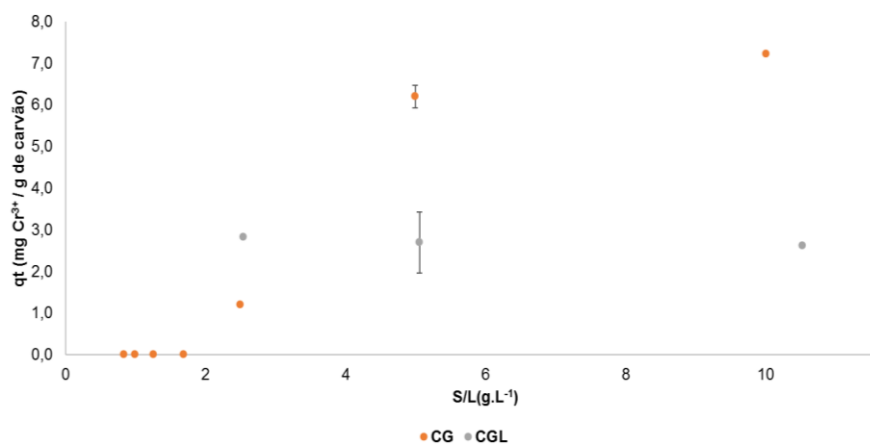


Figura 3.13 – Capacidade de adsorção de Cr³⁺ em água ultra-pura por CG e CGL com variação da razão S/L.

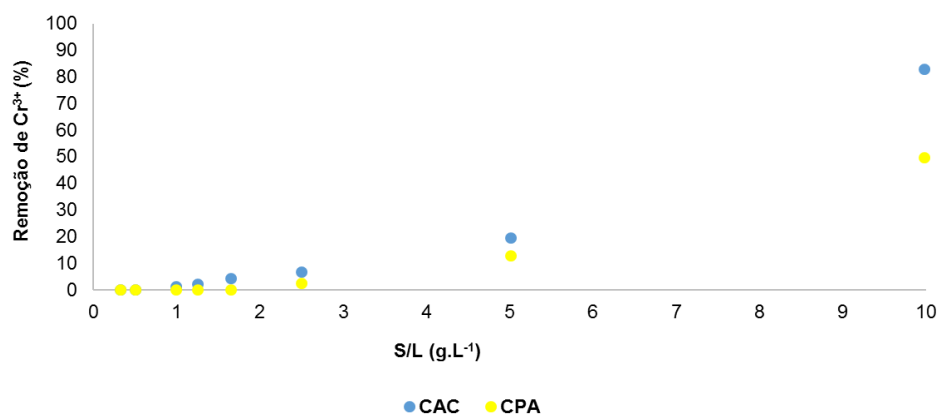


Figura 3.14 – Porcentagem de remoção de Cr³⁺ em água ultra-pura por CAC e CPA para diferentes valores de S/L

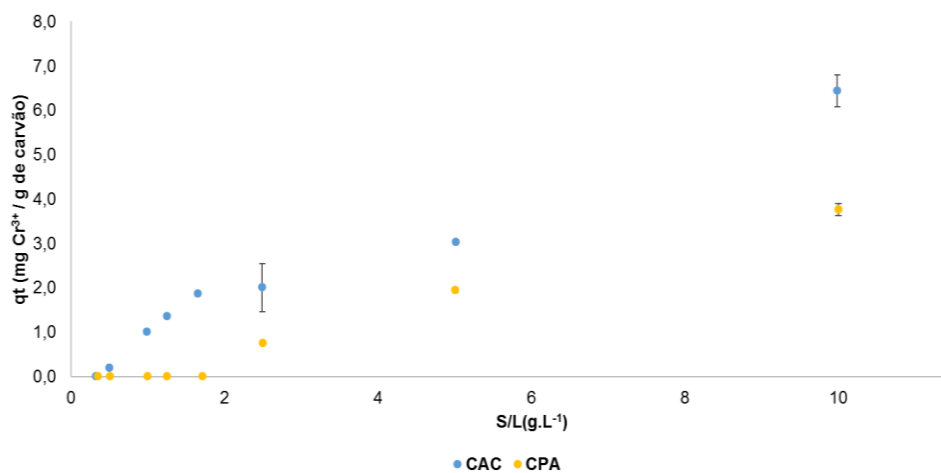


Figura 3.15 – Capacidade de adsorção de Cr³⁺ em água ultra-pura por CAC e CPA para diferentes valores de S/L

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da
Cultura de Arroz

Tabela 3.14 – Tabela de Remoção em solução tampão para diferentes S/L.

Remoção de CAC em Solução Tampão (%)		Remoção de CG em Solução Tampão (%)	
S/L	0,18	11,4	10,0
	0,26	11,7	5,00
	0,34	8,45	2,51
	0,49	12,7	1,69
	0,67	35,8	1,25
	0,99	37,6	1,00
	1,28	56,1	
	1,67	49,0	
	2,48	62,2	
			1,40

Tabela 3.15 – Tabela de Remoção em água ultra-pura para diferentes S/L.

Remoção em Água Ultra-pura (%)					
	CG	CGL	CPA	CAC	
S/L	10,0	98,9	35,5	49,7	82,8
	5,01	42,3	17,5	12,8	19,6
	2,50	4,10	9,2	2,51	6,84
	1,72	0	-	0	4,24
	1,26	0	-	0	2,33
	1,00	0	-	0	1,37
	0,52	0	-	0	0,14
	0,35	-	-	0	0

Da comparação dos dois meios conclui-se que:

Em solução tampão:

- O CAC apresenta um aumento da remoção de Cr³⁺ com o aumento da razão S/L;
- Pelo contrário, o CG não remove Cr³⁺, pois a quantidade de íons Cr³⁺ e Na⁺ entram em competição. A valência de Na⁺ é inferior à de Cr³⁺, impossibilitando que Cr³⁺ seja adsorvido.

Em água ultrapura:

- O CG não remove Cr³⁺ para valores de S/L baixos;

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

- O CGL apresenta um aumento da remoção de Cr^{3+} com o aumento da razão S/L, estabilizando para valores superiores a 2;
- O CAC remove mais Cr^{3+} do que o CPA, com percentagens de remoção de 82,8% e 49,7%, respetivamente, para o valor mais elevado de S/L.

Para a razão S/L de 5 g/L o CAC remove 19,6% e o CPA 12,8% de Cr^{3+} , não se justificando a utilização de um S/L maior nos ensaios seguintes, uma vez que a variação de remoção para o CPA é mínima para valores de S/L superiores. Já ao nível do CGL, este carbonizado deixa de responder à remoção de Cr^{3+} para valores de S/L superiores a 2 g/L, não se justificando a sua utilização nos ensaios seguintes de adsorção de Cr^{3+} , bem como nas respetivas caracterizações.

3.8 Estudo cinético

Os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem foram ajustados, com o auxílio da ferramenta *SOLVER*, com o objetivo de se determinar qual o tempo mínimo necessário para se atingir a situação de equilíbrio na remoção de Cr^{3+} .

Os resultados obtidos experimentalmente para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem encontram-se expressos das figuras 3.16 a 3.21. Os resultados dos ajustamentos são apresentados na tabela 3.16.

3.8.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

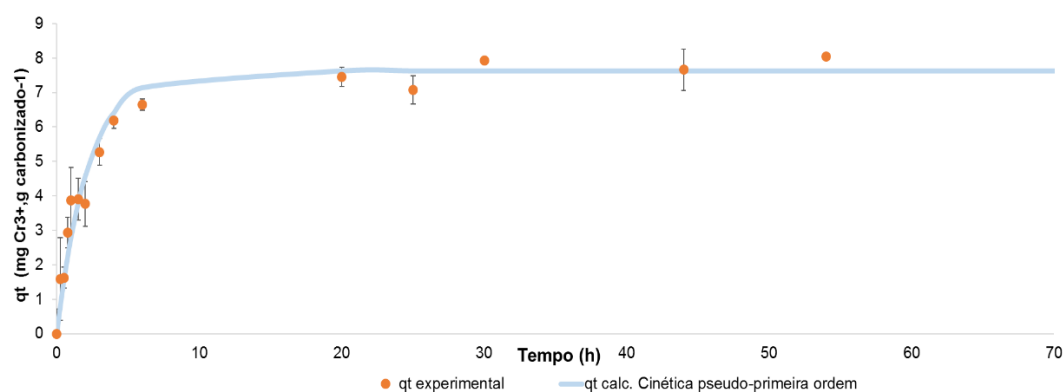


Figura 3.16 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais de remoção de Cr^{3+} pelo CG.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

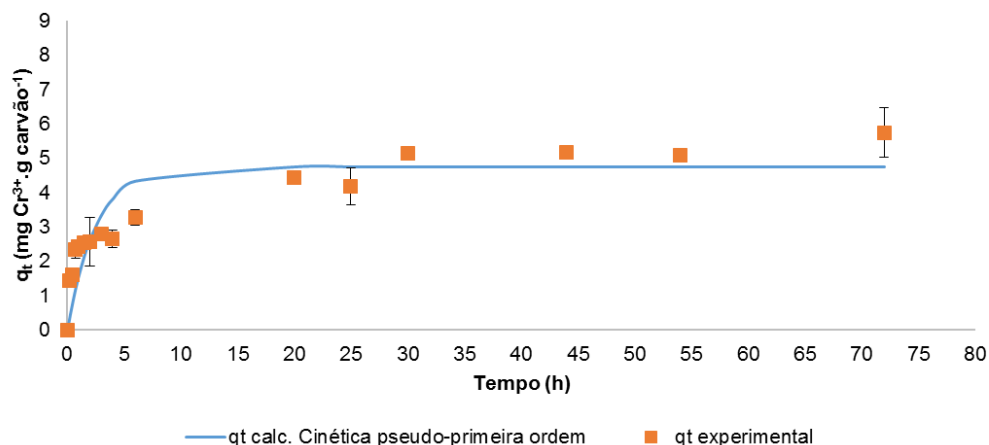


Figura 3.17 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr³⁺ pelo CPA.

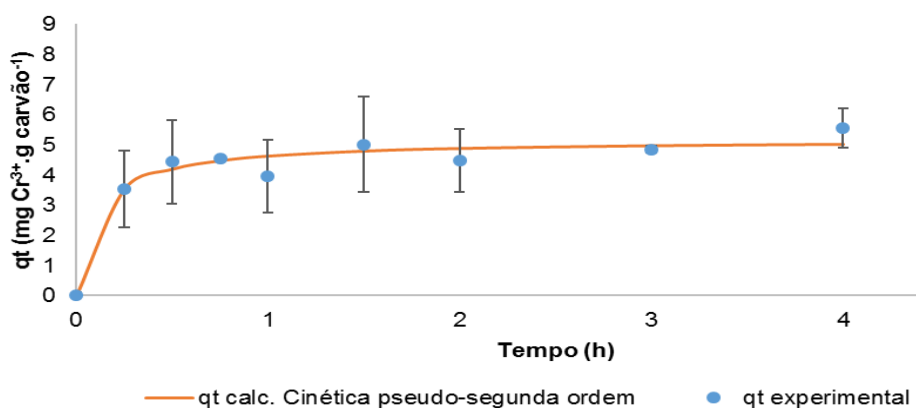


Figura 3.18 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr³⁺ pelo CAC.

3.8.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

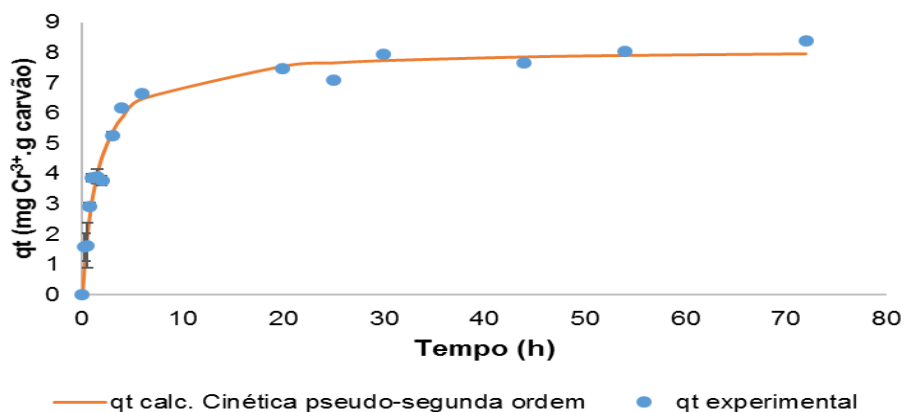


Figura 3.19 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr³⁺ pelo CG.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

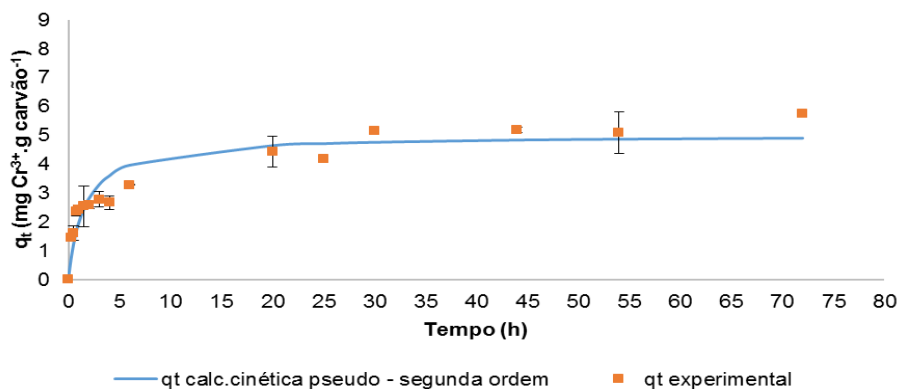


Figura 3.20 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr³⁺ pelo CPA.

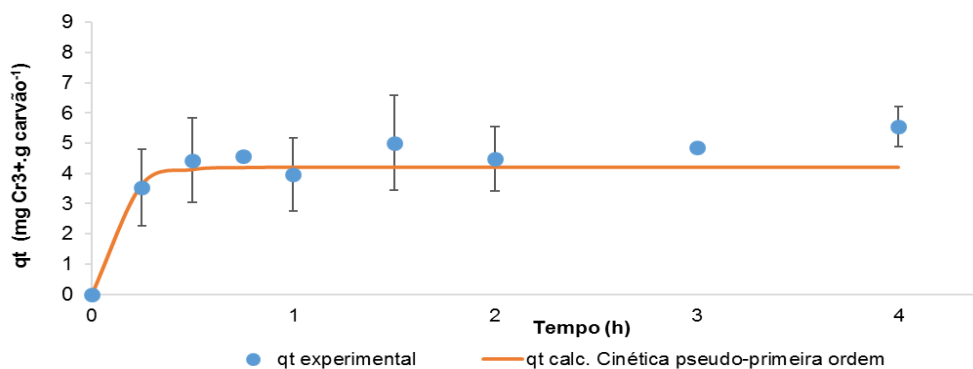


Figura 3.21 – Ajustamento do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais de remoção de remoção de Cr³⁺ pelo CAC.

Tabela 3.16 – Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos nas modelações da remoção do Cr³⁺.

Modelo	Parâmetros	Adsorventes		
		CG	CPA	CAC
Cinética de pseudo-primeira ordem	q _e (mg.g ⁻¹)	7,64	4,75	4,20
	k (h ⁻¹)	0,458	0,407	8,08
	SMQ*	4,50	8,20	6,42
	R ²	0,963	0,833	0,917
Cinética de pseudo-segunda ordem	q _e (mg.g ⁻¹)	8,12	5,03	5,15
	k _s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,081	0,125	1,68
	SMQ*	2,29	4,51	1,01
	R ²	0,979	0,894	0,952

q_e: quantidade de adsorbato por quantidade de adsorvente no equilíbrio; K: constante cinética de pseudo-primeira ordem; K_s: constante cinética de pseudo-segunda ordem; SMQ: Soma dos Mínimos Quadrados

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Quer para o carbonizado, quer para os carvões ativados, a cinética que melhor se ajustou foi a cinética de pseudo-segunda ordem, apresentando os valores mais elevados do coeficiente de determinação (R^2). Este coeficiente foi mais elevado para o carbonizado CG e para o carvão ativado CAC.

No que diz respeito ao q_e , o CG apresenta um maior valor deste parâmetro em comparação com CPA e CAC, indicando uma melhor capacidade de adsorção de Cr^{3+} . O CPA apresentou um valor de q_e comparável ao do CAC.

Na tabela 3.17 são apresentados os valores obtidos da literatura para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de remoção de Cr^{3+} .

Tabela 3.17– Parâmetros dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos nas modelações cinéticas de Cr^{3+} , referidos na literatura.

Adsor.	C_0 (mg.L ⁻¹)	Rácio S/L (g.L ⁻¹)	Cinética de pseudo-primeira ordem			Cinética de pseudo-segunda ordem			Ref. Biblio
			q_e (mg.g ⁻¹)	k (h ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	k_s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	R^2	
CG	50	1,00	20,5	1,57	0,939	21,1	0,12	0,966	[9]
CP	50	1,43	1,44	2,48	0,958	1,44	7,23	0,959	[9]
C.cana de açúcar	100	6,66	1,39	0,717	0,60	4,91	1,02	0,999	[130]
C.folha F. simple x	50	10	4,52	0,554	0,993	4,74	0,111	0,999	[129]
C.A. casca de coco	50	1	6,15	5,14	0,964	6,15	$0,11 \times 10^{-2}$	0,998	[25]
C.A. de CA#	40		0,052	0,043	0,992	3,99	$1,59 \times 10^{-2}$	1,00	[131]

*Adsor- Adsorvente # com ativação química; C_0 – concentração inicial de Crômio; S/L – rácio sólido/líquido; R^2 - coeficiente de determinação; q_e - quantidade de adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg.g⁻¹); K_s - Constante de pseudo-segunda ordem (h⁻¹);

CG – carbonizado de gasificação; CP – carbonizado de pirólise; c.cana de açúcar – carbonizado da cana de açúcar; C.folha F simple x – carbonizado de folha F simple x; C.A casca de coco – Carvão ativado de casca de coco; C.A de CA – carvão ativado de casca de arroz.

Quando comparados os valores obtidos no presente estudo com a literatura, conclui-se:

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

- CPA apresenta melhores resultados no mecanismo cinético de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem do que o carvão de casca de arroz ativado quimicamente, significa isto que, a ativação física empregue no presente estudo recorreu ao procedimento mais eficaz que o carvão da literatura ao utilizar um reagente para a ativação;
- CPA apresentou melhores resultados que CP;
- O carvão ativado de casca de coco apresenta valores semelhantes ao CAC, evidenciando assim que poderão ter sofrido a mesma metodologia;
- CG do presente estudo quando comparado com alguns carbonizados das literaturas, verifica-se que este apresenta valores inferiores comprometendo o processo de adsorção de Cr^{3+} .

3.9 Isotérmica de adsorção

Com o aumento da concentração inicial de Cr^{3+} , constata-se que a presença deste ião provoca a diminuição do pH, devido à dissociação da molécula de água (figura 3.22 e 3.23).

Pelas figuras 3.22 e 3.23 verifica-se que, para concentrações inferiores a $\approx 25 \text{ mg.L}^{-1}$, o pH é condicionado pela alcalinidade do material carbonoso. Por outro lado, para concentrações mais elevadas, verifica-se que este tende a diminuir devido à presença elevada de iões Cr^{3+} .

Nas figuras 3.22 e 3.23 estão representados o efeito do pH final ao longo das diferentes concentrações iniciais.

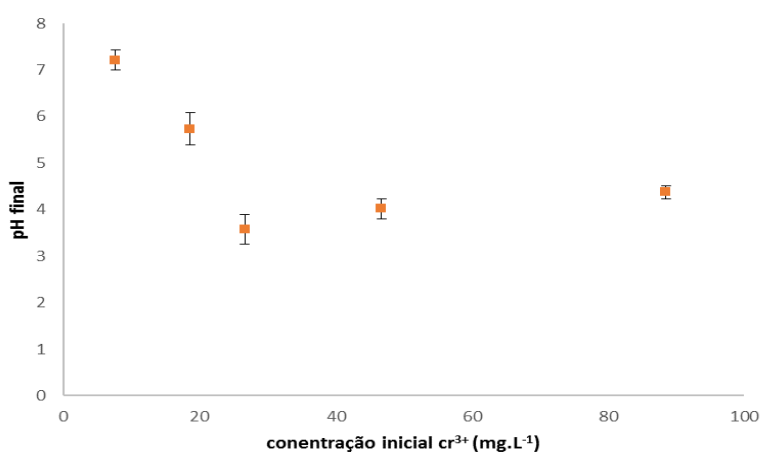


Figura 3.22 – Efeito do pH final para os ensaios de adsorção de CG para diferentes concentrações de Cr^{3+} .

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

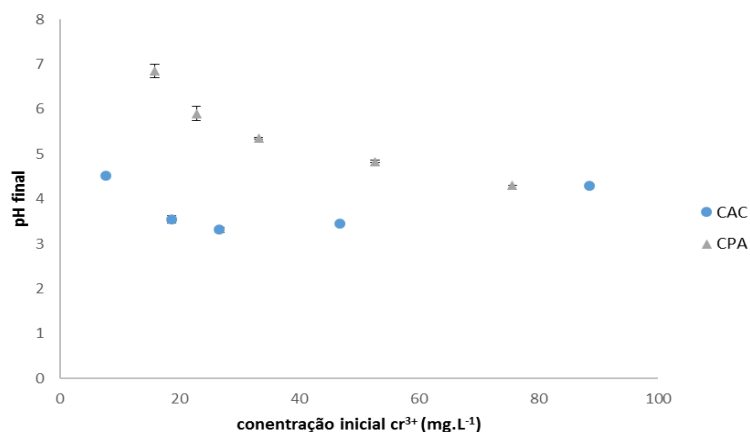
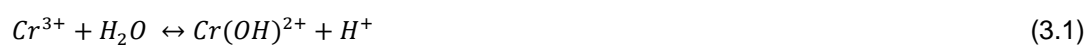


Figura 3.23 – Efeito do pH final para os ensaios de adsorção de CAC e CPA para diferentes concentrações de Cr³⁺.

Em estudos efetuados anteriormente e no presente estudo demonstra-se que para concentrações de Cr³⁺ >50 mg.L⁻¹, o pH mantém-se próximo de 4 [9].

Este fenómeno deve-se à dissociação da molécula de água quando está na presença de Cr³⁺, originando a libertação do ião H⁺, como se pode ver nas seguintes equações [132]:



Nas figuras 3.24 a 3.26 apresenta-se o ajustamento das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich com os respetivos desvios-padrões associados a cada medição.

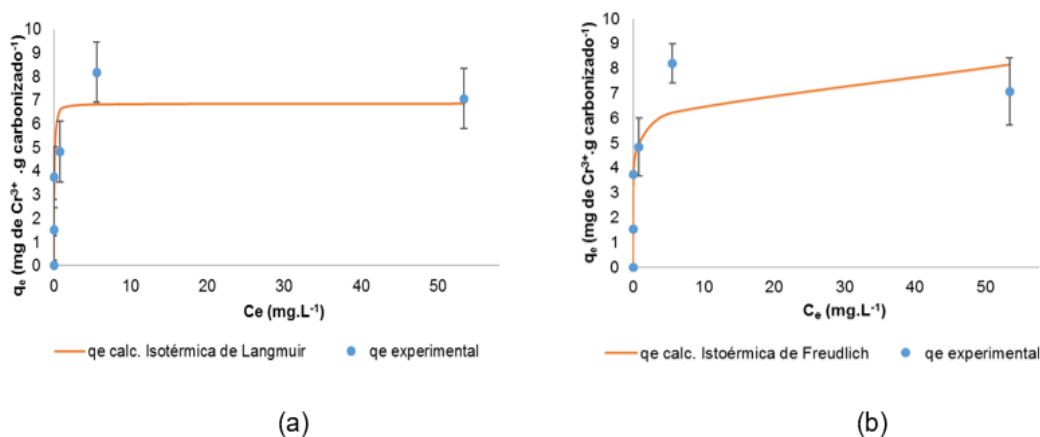


Figura 3.24 – Modelação de Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cr³⁺no CG.

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

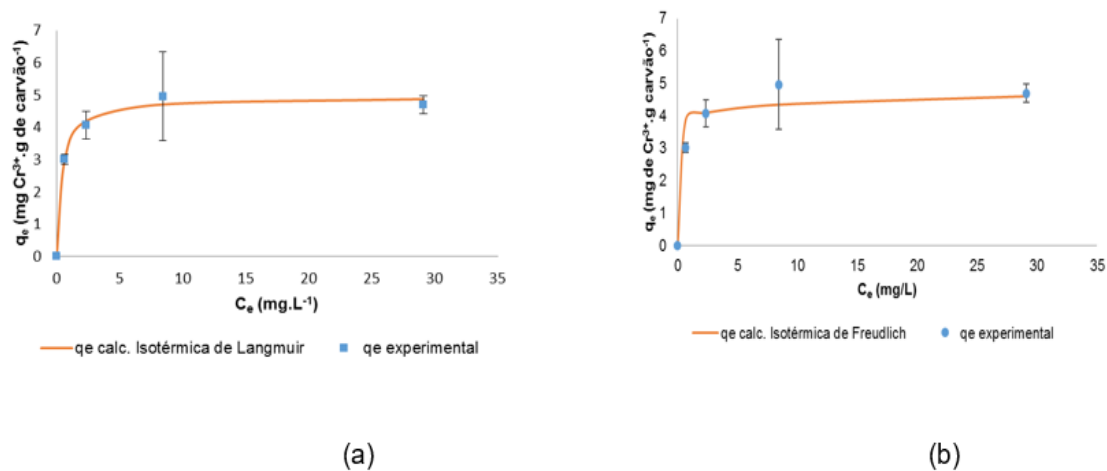


Figura 3.25 – Modelação de Langmuir (a) e Freundlich (b) para a adsorção de Cr³⁺no CPA.

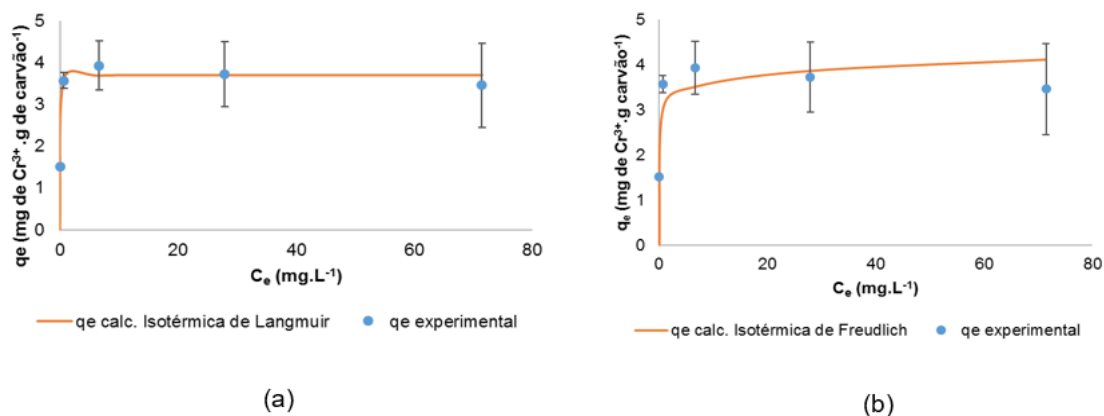


Figura 3.26 – Modelação de Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cr³⁺no CAC

Observa-se que a tendência de q_e é aumentar com o aumento de C_e . Uma possível explicação para esta evolução deve-se ao facto de haver um gradiente de concentração que promove uma força adicional para atingir a transferência entre a massa do material carbonoso e a fase aquosa.

Pelos valores de q_t apresentados nas figuras 3.24 a 3.26, verifica-se que se dá um aumento da remoção de Cr³⁺ para as concentrações de equilíbrio mais baixas (≈ 10 mg.L⁻¹) do que para as mais elevadas (>20 mg.L⁻¹).

Para concentrações iniciais de Cr³⁺ maiores, verifica-se que a remoção, apresentada na figura.3.27, e a capacidade de adsorção, apresentada nas figuras 3.24 a 3.26, estabilizam. No entanto, para concentrações elevadas de Cr³⁺, dá-se uma redução acentuada do pH, dado o aumento da

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

concentração em íões H^+ . Estes íões podem competir com Cr^{3+} no processo de adsorção. Isto deve-se ao facto de os materiais adsorventes terem um número limitado de centros ativos, pelo que ficam saturados a uma determinada concentração de adsorbato [48].

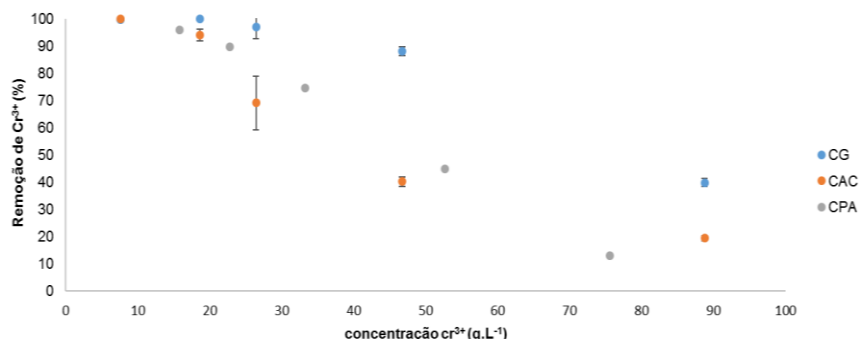


Figura 3.27 – Variação da remoção de Cr^{3+} com o aumento da concentração inicial de Cr^{3+} .

Na tabela 3.18 apresentam-se os valores obtidos para as isotérmicas de Langmuir e Freundlich para o CG, CPA e CAC.

Tabela 3.18 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr^{3+} pelo CG, CPA e CAC.

Modelo	Parâmetros	CG	CPA	CAC
Isotérmica de Langmuir	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	6,87	4,93	3,71
	K_L (L.mg ⁻¹)	30,3	2,37	47,2
	R^2	0,879	0,632	0,969
	SMQ^*	5,99	0,11	2,42
Isotérmica de Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} .L ¹⁻ⁿ .g ⁻¹)	5,05	3,92	3,09
	n (adimensional)	8,33	21,5	15
	R^2	0,846	0,604	0,893
	SMQ^*	7,63	1,09	3,23

Na tabela 3.19 apresentam-se os valores obtidos do fator de separação para o CG, CPA e CAC.

Tabela 3.19 – Valores do fator de separação.

Material carbonoso	R_L
CG	0,0048
CPA	0,085
CAC	0,0057

Na tabela 3.20 apresentam-se os valores das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, obtidos da literatura, para um carbonizado de gasificação e para carvões ativados.

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Tabela 3.20 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich da literatura, para um carbonizado de gasificação e para carvões ativados.

	Isotérmica de Langmuir			Isotérmica de Freundlich			Referência Bibliográfica
	K_L (L.mg ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (mg ^{1-1/n} .L ¹⁻ⁿ .g ⁻¹)	n (adimensional)	R^2	
CG	0,023	29,34	0,909	6,83	4,24	0,955	[9]
Carvão ativado a partir de fibras da casca de coco	0,036	12,2	0,976	0,911	0,56	0,976	[25]
Carvão ativado de casca de noz com tratamento químico	0,010	13,9	0,995	1,32	8,33	0,967	[133]
Carvão ativado de casca de arroz com ativação química	0,650	50,251	0,970	20,72	1,25	0,993	[131]

Adsorção de Crômio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Após comparação dos valores obtidos no presente estudo com os da literatura, conclui-se que:

- CG do presente estudo apresenta uma menor capacidade de adsorção que o CG do anterior estudo, removendo $6,87 \text{ mg.g}^{-1}$ de Cr^{3+} com o presente carbonizado, podendo indicar que a composição de matéria prima poderá influenciar o processo;
- CPA, quando comparado com os carvões ativados da literatura, apresenta superiores valores de remoção ao nível da modelação de Langmuir e de Freundlich;

Comparando entre si os resultados os dados obtidos no presente estudo, conclui-se que:

- CPA em comparação com CAC apresenta um $q_{\text{máx}}$ superior;
- CPA apresenta um comportamento semelhante a CAC para a modelação da isotérmica de Freundlich, apresentando assim uma superfície heterogénea, indicando interações entre espécies adsorvidas;

No que diz respeito aos materiais em estudo, apresentam um fator de separação viável, indicando assim que o mecanismo de adsorção de Cr^{3+} é favorável.

A isotérmica de Langmuir apresenta um ajustamento aos resultados experimentais, permitindo assim ocorrer o processo por monocamada. Após o preenchimento, dá-se então, a adsorção por superfícies heterogéneas ocorrendo eventualmente interações com espécies já adsorvidas, isotérmica de Freundlich [54].

4 Considerações finais e Conclusões

Na presente dissertação, estudou-se a remoção de Cr^{3+} em solução aquosa, por adsorção em descontínuo, recorrendo-se a carbonizados e um carvão ativado provenientes de resíduos da cultura de arroz.

No que diz respeito à otimização do carbonizado de co-gasificação, este evidenciou uma elevada remoção dos minerais solúveis na água de lavagem (CGL). Ao nível da caracterização textural, o CGL apresentou parâmetros texturais ligeiramente superiores aos de CG, S_{BET} de $54,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, V_{micro} de $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e V_{meso} $0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

O carvão ativado (CPA) foi produzido a partir do carbonizado de pirólise (CP). Realizaram-se quatro tipos de ativações físicas com condições diferentes para a obtenção de um carvão ativado com áreas de BET e volume de poros equiparável ao carvão ativado comercial (CAC). A partir das diferentes condições estabelecidas, concluiu-se que, para condições agressivas, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ com 4h de exposição ao agente oxidante (CO_2), a estrutura do carvão colapsou. Porém, para condições em que o tempo de exposição ao agente oxidante é de $\approx 2\text{h}$, constatou-se que não se dá a libertação necessária dos poros e a sua área BET não é significativa quando comparada com a de um carvão comercial. A ativação física selecionada para o estudo incidiu num tempo de exposição ao CO_2 de 4 h e a uma temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo o mais próximo dos parâmetros de um carvão ativado comercial.

No que diz respeito à análise próxima, o CG apresentou uma fração significativa de cinzas quando comparado com os restantes carbonizados e carvões ativados, o que permite explicar a sua natureza alcalina. O teor de cinzas dos carbonizados e do carvão ativado está relacionado com a quantidade de CA utilizado para o processo. No entanto, para o CP, a sua maior fração é constituída pela matéria volátil e pelo carbono fixo.

Ao nível da caracterização textural, o carbonizado de pirólise CP apresentou uma estrutura não porosa, o que evidencia a necessidade da sua ativação, com o objetivo de se melhorar as suas características texturais. Após a ativação, o CPA apresentou uma área BET de $553 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de microporos de $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo que os valores de CPA beneficiam a capacidade de adsorção de Cr^{3+} dado apresentar parâmetros próximos de CAC.

CG apresenta uma maior concentração de metais e metaloides do que CP. Estas concentrações estão provavelmente associadas às razões entre a casca de arroz (CA) e polietileno (PE) utilizadas: para o CG foi de 80% CA + 20% PE (em massa); para o CP foi de 50% CA + 50% PE (em massa). Os resultados obtidos para caracterização mineral dos carbonizados de co-gasificação (CG), co-pirólise (CP) e carvão ativado de co-pirólise (CPA) apresentam uma composição em Si muito elevada devido à utilização de casca de arroz.

O processo de ativação térmica do CP permitiu aumentar a concentração de metais e metaloides. No entanto, ocorreu perda destes minerais quando se procedeu à lavagem deste carbonizado.

Os eluatos do CP não apresentaram ecotoxicidade. No entanto, para o CG verificou-se a existência de alguma ecotoxicidade do eluato devido provavelmente ao seu pH alcalino. Quando se efetuou a correção do pH, este não apresentou ecotoxicidade para a bactéria *V. fischeri*. CP, CPA e CAC, sem a correção de pH do eluato, também não apresentaram ecotoxicidade.

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da Cultura de Arroz

Ao nível dos ensaios de adsorção, testaram-se dois meios diferentes: uma solução tampão de acetato de sódio/ácido acético, com um valor de pH na gama 4,5 a 5, e água ultrapura com ajuste de pH para a mesma gama. A solução tampão revelou que a adsorção de Cr^{3+} no carbonizado de CG não foi eficiente, dada a competição dos iões Cr^{3+} com os iões Na^+ . Para a água ultrapura com pH corrigido, o CG apresentou um elevado desempenho na remoção de Cr^{3+} . Por seu turno, CAC apresentou remoção na solução tampão, revelando um elevado desempenho em comparação com CG.

Ao nível do estudo cinético, o modelo que apresentou um melhor ajuste ao nível das variáveis em estudo foi o de pseudo-segunda ordem para CG, CPA e CAC, indicando assim que ocorreram trocas iónicas no processo de adsorção de Cr^{3+} .

Ao nível do estudo isotérmico, o modelo que melhor se ajustou ao CG, CPA e CAC foi o modelo de Langmuir, indicando que a remoção de Cr^{3+} terá ocorrido em monocamada.

Os diferentes ensaios demonstraram que o processo de adsorção em que se obtém a otimização do processo para CG e CPA é definido pelas seguintes condições: pH inicial $\approx 4,5$; uma concentração inicial de Cr^{3+} de 70 mg. L^{-1} em água ultrapura com pH corrigido; S/L de 5 g.L^{-1} ; tempo de contacto de 24 horas.

Em suma, o CPA apresentou um melhor desempenho ao nível da remoção e adsorção de Cr^{3+} , em meio líquido, comparativamente ao CP. No entanto, quando comparado com CG, o CPA apresenta valores inferiores, dado que o CG possui um maior conteúdo alcalino, favorecendo o processo de remoção de Cr^{3+} por trocas iónicas.

5 Propostas de trabalho futuro

Ao longo da presente dissertação surgiram inúmeras questões para as quais não foi possível encontrar-se uma resposta, por falta de tempo. Assim, como sugestões de trabalhos futuros, deixam-se as seguintes propostas:

- O estudo da variação do pH do meio para o carvão ativado CPA;
- Testarem-se outras condições de ativação de CP;
- Complementar-se a caracterização dos carbonizados (CG e CP) e do carvão ativado (CPA);
- O estudo do comportamento dos carbonizados e carvões ativados num efluente real;
- O estudo do comportamento dos carbonizados e carvões ativados em ensaios de adsorção em coluna;
- A regeneração do carvão ativado CPA após a sua utilização em processos de adsorção de Cr^{3+} ;
- A recuperação do crômio;
- O estudo à escala piloto de adsorção e dessorção.

6 Referências Bibliográficas

- [1] Almeida AS, Marques P. A importância da cultura do arroz em Portugal e no Mundo. 2013.
- [2] Gadde B, Bonnet S, Menke C, Garivait S. Air pollutant emissions from rice straw open field burning in India, Thailand and the Philippines. *Environ Pollut* 2009;157:1554–8. doi:10.1016/j.envpol.2009.01.004.
- [3] FAO. Rice Market Monitor, Food And Agriculture Organization of the United Nations. vol. 48. 2015. doi:10.1002/oby.21371.
- [4] FAOSTAT n.d. <http://faostat3.fao.org/home/E> (accessed August 14, 2016).
- [5] Estatísticas Agrícolas 2014. Lisboa: 2015.
- [6] Carvalho CSM. Barreiras à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [7] Eurostat n.d. <http://ec.europa.eu/eurostat> (accessed September 29, 2016).
- [8] Carvalho, C., Lapa, N., Pinto F. Barriers and opportunities of waste valorisation in rice agroindustry. *Proceedings 2nd Discuss. Forum Ind. Ecol. Life-Cycle Manag.*, Coimbra: 2015.
- [9] Godinho DMB. Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz: Remoção de Cr³⁺ presente em meio líquido. 2015.
- [10] Gadde B, Menke C, Wassmann R. Rice straw as a renewable energy source in India, Thailand, and the Philippines: Overall potential and limitations for energy contribution and greenhouse gas mitigation. *Biomass and Bioenergy* 2009;33:1532–46. doi:10.1016/j.biombioe.2009.07.018.
- [11] Costa P, Pinto F, Miranda M, André R, Rodrigues M. Study of the Experimental Conditions of the Co-pyrolysis of Rice Husk and Plastic Wastes. *Chem Eng Trans* 2014;39:1639–44. doi:10.3303/CET1439274.
- [12] Qian K, Kumar A, Zhang H, Bellmer D, Huhnke R. Recent advances in utilization of biochar. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;42:1055–64. doi:10.1016/j.rser.2014.10.074.
- [13] DEFRA – Department for Environment, Food & Rural Affairs. Inciner Municipal Solid Waste 2013. <https://www.gov.uk/government/publications/incineration-of-municipal-solid-waste> (accessed January 7, 2017).
- [14] Calvo L, Gil M, Otero M, Morán A GA. Gasification of rice straw in a fluidized-bed gasifier for syngas application in close-coupled boiler-gasifier systems. *Bioresour Technol* 2012;109:206–14. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.027.
- [15] Pinto Filomena, André Rui, Lopes Helena, Neves Diogo, Varela Francisco S, Miguel M. Comparison of Co-gasification of Wastes Mixtures Obtained from Rice Production Wastes Using Air or Oxygen. *Ital Assoc Chem Eng* 2015.
- [16] Paradela FMR. Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa. 2007.
- [17] Obeid F, Zeaiter J, Al-Muhtaseb AH, Bouhadir K. Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Convers Manag* 2014;85:1–6. doi:10.1016/j.enconman.2014.05.075.
- [18] Maria Manuel Serrano Bernardo. Study of the valorisation of the solid by-products obtained in

- the co - pyrolysis of different wastes. 2013.
- [19] Galhetas AMP. Valorização de resíduos carbonosos de gasificação como precursores de materiais para adsorção de poluentes em fase aquosa. 2014.
- [20] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 2011;92:407–18. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [21] Mohan D, Pittman CU. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater* 2006;137:762–811. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.060.
- [22] Nazeer S, Hashmi MZ, Malik RN. Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. *Ecol Indic* 2014;43:262–70. doi:10.1016/j.ecolind.2014.03.010.
- [23] Islam MS, Raknuzzaman M, Habibullah -Al- Mamun M, Ahmed MK, Islam MK. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country 2015;48. doi:10.1016/j.ecolind.2014.08.016.
- [24] Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresour Technol* 2008;99:3935–48. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.011.
- [25] Mohan D, Singh KP, Singh VK. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *J Hazard Mater* 2006;135:280–95. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.075.
- [26] Chattopadhyay B, Utpal SR, Mukhopadhyay S. Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI). *J Appl Sci Environ Manag* 2010;14:97–101. doi:10.4314/jasem.v14i2.57873.
- [27] Aoyama M, Tsuda M, Cho N, Doi S. Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves 2000;34.
- [28] Fonseca-Correa R, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;101:132–41. doi:10.1016/j.jaap.2013.01.019.
- [29] Dubey SP, Gopal K. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material : A comparative study 2007;145:465–70. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.041.
- [30] Agrafioti E, Kalderis D, Diamadopoulos E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *J Environ Manage* 2014;133:309–14. doi:10.1016/j.jenvman.2013.12.007.
- [31] Fadali O a, Magdy YH, Daifullah a a M, Ebrahiem EE, Nassar MM. Removal of chromium from tannery effluents by adsorption. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2004;39:465–72. doi:10.1081/ESE-120027537.
- [32] Fahim NF, Barsoum BN, Eid AE, Khalil MS. Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *J Hazard Mater* 2006;136:303–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.014.

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da
Cultura de Arroz

- [33] Ambiente M Do. Decreto-lei n.º 236/98 de 1-8-1998. vol. 176. 1998.
- [34] European Commission. Report on critical raw materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. 2014.
- [35] Calheiros CSC, Rangel AOSS, Castro PM. Constructed Wetlands for Tannery Wastewater Treatment in Portugal: Ten Years of Experience. *Int J Phytoremediation* 2014;16:859–70. doi:10.1080/15226514.2013.798622.
- [36] Industry DE and. EU critical raw materials profiles. 2014.
- [37] Zhang X, Wang H, He L, Lu K, Sarmah A, Li J, et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environ Sci Pollut Res* 2013;20:8472–83. doi:10.1007/s11356-013-1659-0.
- [38] Di Natale F, Lancia A, Molino A, Musmarra D. Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *J Hazard Mater* 2007;145:381–90. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.028.
- [39] Malkoc E, Nuhoglu Y, Dundar M. Adsorption of chromium(VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies. *J Hazard Mater* 2006;138:142–51. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.051.
- [40] Stensel HD, Burton FL, Tchobanoglous G. *Wastewater engineering*. 2003.
- [41] Amaral, A. L., Y. P. Ginoris, A. Nicolau MAZC e ECF. Stalked protozoa identification by image analysis and multivariable statistical techniques. *Anal Bioanal Chem* 2008;Volume 391:1321–1325. doi:10.1007/s00216-008-1845-y.
- [42] Cooney DO. *Adsorption design for wastewater treatment*. 1999.
- [43] Albright L. *Albright's chemical engineering handbook*. 2008.
- [44] *Adsorção e Permuta iónica* 2007.
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=188&Itemid=450 (accessed August 13, 2016).
- [45] G. RG. RJKS. LP. M. *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology, and application*. vol. 1. 2º edition. Elsevier; 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [46] Mendes SRM. *Estudo da eficiência de adsorção de chumbo presente em meio líquido através da utilização de carvões obtidos na co-pirólise de diferentes resíduos*. 2013.
- [47] Klobes Peter MK and MGR. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. *Spec Publ* 2006. doi:682901795.
- [48] Bernardo M, Mendes S, Lapa N, Goncalves M, Mendes B, Pinto F, et al. Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *J Colloid Interface Sci* 2013;409:158–65. doi:10.1016/j.jcis.2013.07.050.
- [49] *Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos 2007:adsorção e permuta iónica*.
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=188&Itemid=450 (accessed August 14, 2016).
- [50] Marsh H and R-R. *Activated Carbon*. vol. 1914. 2000. doi:10.1016/B978-008044463-5/50018-2.
- [51] Ribeiro JLFR. *Catálise heterogénea*. 3ªedição. Fundação Calouste Gulbenkian; 2015.

- [52] Ruthven D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. 1984.
- [53] Tan X, Liu Y, Zeng G, Wang X, Hu X, Gu Y, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 2015;125:70–85. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- [54] Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J Hazard Mater* 2007;147:381–94. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- [55] Nadeem M, Mahmood A, Shahid SA, Shah SS, Khalid AM, McKay G. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *J Hazard Mater* 2006;138:604–13. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.098.
- [56] Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem Eng J* 2007;127:111–9. doi:10.1016/j.cej.2006.09.010.
- [57] Ho YS, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Res* 1999;33:578–84. doi:10.1016/S0043-1354(98)00207-3.
- [58] Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 2006;136:681–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- [59] Qiu H, Lv L, Pan B, Zhang QQ, Zhang W, Zhang QQ. Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A* 2009;10:716–24. doi:10.1631/jzus.A0820524.
- [60] ho y.s. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics* 2004;59:171–7.
- [61] Ho YS, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res* 2000;34:735–42. doi:10.1016/S0043-1354(99)00232-8.
- [62] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N Y* 2004;42:83–94. doi:10.1016/j.carbon.2003.09.022.
- [63] Denoyel, R. & Rouquerol F. Adsorption from the liquid phase. F. Schüth: 2002.
- [64] Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresour Technol* 2003;88:143–52.
- [65] Mazlum S, Mazlum N, Kiliç M, Keskin ME, Karakaya H. A critical study on the efficacy of kinetic sorption modeling to elucidate the effective removal pathways. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2009;337:185–93. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.12.024.
- [66] Fonseca I. Apontamentos Preparação e caracterização de catalisadores. 2012.
- [67] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010;156:2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [68] Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 1985;57:603–19. doi:10.1351/pac198557040603.
- [69] Balbuenat P.B. & Gubbins K.E. Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores. *Langmuir* 1993;9:1801–14. doi:10.1021/la00031a031.
- [70] Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride MB, et al. Adsorption of copper and

- zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour Technol* 2011;102:8877–84. doi:10.1016/j.biortech.2011.06.078.
- [71] International Biochar Initiative. IBI 2016. <http://www.biochar-international.org/biochar> (accessed August 16, 2016).
- [72] Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresour Technol* 2008;99:6017–27. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.064.
- [73] Wu Y, Zhang S, Guo X, Huang H. Adsorption of chromium (III) on lignin 2008;99:7709–15. doi:10.1016/j.biortech.2008.01.069.
- [74] Moreno-piraján JC, Giraldo L. Heavy Metal Ions Adsorption from Wastewater Using Activated Carbon from Orange Peel 2012;9:926–37.
- [75] Hsu NH, Wang SL, Liao YH, Huang ST, Tzou YM, Huang YM. Removal of hexavalent chromium from acidic aqueous solutions using rice straw-derived carbon. *J Hazard Mater* 2009;171:1066–70. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.112.
- [76] Tahir SS, Naseem R. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Sep Purif Technol* 2007;53:312–21. doi:10.1016/j.seppur.2006.08.008.
- [77] Chen T, Zhou Z, Xu S, Wang H, Lu W. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresour Technol* 2015;190:388–94. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.115.
- [78] Agrafioti E, Bouras G, Kalderis D, Diamadopoulou E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;101:72–8. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.010.
- [79] Abioye AM, Ani FN. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;52:1282–93. doi:10.1016/j.rser.2015.07.129.
- [80] Apaydin-Varol E, Erülken Y. A study on the porosity development for biomass based carbonaceous materials. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;54:37–44. doi:10.1016/j.jtice.2015.03.003.
- [81] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:1966–2005. doi:10.1016/j.rser.2006.03.013.
- [82] Isabel T, Duarte M, Doutor O, Manuel F. Espectroscopia in situ no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões ativadas 2014.
- [83] Schettino Junior MÂ. Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH Miguel Angelo Schettino Junior Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz 2004:79.
- [84] Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere* 2005;58:1049–70. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.067.
- [85] Jong KP de. Synthesis of Solid Catalysts. In: Wiley, editor. VCH Verlag, Weinbeim (Alemanha): 2009, p. 33–40.
- [86] Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century.

Adsorção de Crómio III em meios Aquosos Através de Carbonizados Provenientes de Resíduos da
Cultura de Arroz

- Hydrometallurgy 2001;59:203–16. doi:10.1016/S0304-386X(00)00160-2.
- [87] Gerhard Ertl , Helmut Knozinger , Ferdi Schüth JW. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: 2008.
- [88] Pan J, Jiang J, Xu R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. J Environ Sci (China) 2013;25:1957–65. doi:10.1016/S1001-0742(12)60305-2.
- [89] Vieira AC. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas. 2012.
- [90] EN 15148. Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter Biocombustibles. 2009.
- [91] EN14774-3. Solid recovered fuels — Determination of moisture content using the oven dry method. Part 3: Moisture in general analysis sample. 2009.
- [92] EN 14775. Solid biofuels - Determination of ash content Biocombustibles. 2009.
- [93] ASTM D1762-84. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. vol. 84. 2001. doi:10.1520/D1762-84R13.2.
- [94] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresour Technol 2002;83:37–46. doi:10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [95] Serviços Externos do Laboratório Associado REQUIMTE 2016: análise elementar. ct.unl.pt/servicos-externos (accessed August 24, 2016).
- [96] Abreu MA. Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos 2006:144.
- [97] Bernardo MS, Lapa N, Barbosa R, Gonçalves M, Mendes B, Pinto F, et al. Chemical and ecotoxicological characterization of solid residues produced during the co-pyrolysis of plastics and pine biomass 2009;166:309. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.031.
- [98] Tobergte DR, Curtis S. Ecotoxicological Characterization of Waste. vol. 53. 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [99] Bernardo M, Lapa N, Gonçalves M, Barbosa R, Mendes B, Pinto F, et al. Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. Waste Manag 2010;30:628–35. doi:10.1016/j.wasman.2009.10.015.
- [100] Persoone G, Goyvaerts M, Janssen C, De Coen W VM. Cost-effective acute hazard monitoring of polluted waters and waste dumps with the aid of Toxkits. Brussels, Belgium: 1993. doi:Contract ACE 89/BE 2/D3.
- [101] Lapa N, Barbosa R, Morais J, Mendes B, M??hu J, Santos Oliveira JF. Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. Waste Manag 2002;22:583–93. doi:10.1016/S0956-053X(02)00009-0.
- [102] Europeu P. Directiva 91/689/CEE do Conselho. relativa aos resíduos perigosos; 1991.
- [103] Water quality - Determination of electrical conductivity. 1985-05 n.d.:6. doi:Examination of physical properties of water.
- [104] Apha, Awwa, Wef. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Am Water Work Assoc Public Work Assoc Environ Fed 2005:1469. doi:10.2105/AJPH.51.6.940-a.
- [105] Chapman D V. Water Quality Assessments: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. Second Edi. n.d.

- [106] Carabineiro SAC, Thavorn-Amornsri T, Pereira MFR, Serp P, Figueiredo JL. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catal Today* 2012;186:29–34. doi:10.1016/j.cattod.2011.08.020.
- [107] Dias D, Lapa N, Bernardo M, Godinho D, Fonseca I, Lopes H, et al. Bed chars from the co-gasification of rice wastes : chemical and ecotoxic properties 2009;1.
- [108] Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hartlén, J., Hjelm, O., Kosson, D. S., Saweli, S. E., van der Sloot, H. A., Vehlow J. Municipal Solid Waste Incinerator Residues. ELSEVIER 1997;Municipal.
- [109] Yahya MA, Al-Qodah Z, Ngah CWZ. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;46:218–35. doi:10.1016/j.rser.2015.02.051.
- [110] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ Sci Technol* 2008;42:5137–43. doi:10.1021/es8002684.
- [111] Lian F, Huang F, Chen W, Xing B, Zhu L. Sorption of apolar and polar organic contaminants by waste tire rubber and its chars in single- and bi-solute systems. *Environ Pollut* 2011;159:850–7. doi:10.1016/j.envpol.2011.01.002.
- [112] Deiana C, Granados D, Venturini R, Amaya A, Sergio M, Tancredi N. Activated carbons obtained from rice husk: Influence of leaching on textural parameters. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:4754–7. doi:10.1021/ie071657x.
- [113] Thermal decomposition of calcium carbonate 2017. <http://chemistry.stackexchange.com/> (accessed January 2, 2017).
- [114] Ciudad A, Haurie L, Lacasta AM. Kinetic analysis of endothermic degradation of magnesium hydroxide , calcium hydroxide and calcium carbonate in the context of passive fire protection 2015:14–25. doi:10.1002/fam.
- [115] Nsamba HK, Hale SE, Cornelissen G, Bachmann RT. Improved Gasification of Rice Husks for Optimized Biochar Production in a Top Lit Updraft Gasifier. *J Sustain Bioenergy Syst* 2014;4:225–42. doi:10.4236/jsbs.2014.44021.
- [116] Supancic K, Obernberger I, Kienzl N, Arich A. Conversion and leaching characteristics of biomass ashes during outdoor storage - Results of laboratory tests. *Biomass and Bioenergy* 2014;61:211–26. doi:10.1016/j.biombioe.2013.12.014.
- [117] Waters P, Lloyd D. Salt, pH and Temperature Dependencies of Growth and Bioluminescence of Three Species of Luminous Bacteria Analysed on Gradient Plates. *Microbiology* 1985;131:2865–9. doi:10.1099/00221287-131-11-2865.
- [118] Stafford K, Sing W. Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity SUBCOMMITTEE ON REPORTING GAS ADSORPTION DATA * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to th 2016. doi:10.1351/pac198254112201.
- [119] Alvarez J, Lopez G, Amutio M, Bilbao J, Olazar M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel* 2014;128:162–9.

doi:10.1016/j.fuel.2014.02.074.

- [120] Godinho D, Dias D, Bernardo M, Lapa N, Fonseca I, Lopes H, et al. Adding value to gasification and co-pyrolysis chars as removal agents of Cr³⁺. *J Hazard Mater* 2017;321:173–82. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.006.
- [121] Khedr S, Shouman M, Fathy N, Attia A. Effect of Physical and Chemical Activation on the Removal of Hexavalent Chromium Ions Using Palm Tree Branches 2014;2014.
- [122] Zhang J, Fu H, Lv X, Tang J, Xu X. Removal of Cu(II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:464–72. doi:10.1016/j.biombioe.2010.09.002.
- [123] Sun J, Lian F, Liu Z, Zhu L, Song Z. Ecotoxicology and Environmental Safety Biochars derived from various crop straws : Characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicol Environ Saf* 2014;106:226–31. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.04.042.
- [124] Jung S, Oh S, Choi G, Kim J. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;109:123–31. doi:10.1016/j.jaap.2014.07.003.
- [125] Park JH, Ok YS, Kim SH, Cho JS, Heo JS, Delaune RD, et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere* 2016;142:77–83. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.05.093.
- [126] Saleh S, Kamarudin KB, Ghani WAWAK, Kheang LS. Removal of Organic Contaminant from Aqueous Solution Using Magnetic Biochar. *Procedia Eng* 2016;148:228–35. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.590.
- [127] Bahadir T, Bakan G, Altas L, Buyukgungor H. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme Microb Technol* 2007;41:98–102. doi:10.1016/j.enzmictec.2006.12.007.
- [128] Feizi M, Jalali M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;54:125–36. doi:10.1016/j.jtice.2015.03.027.
- [129] Li zhenze, Tang Qiang KT. Leaf char: An alternative adsorbent for Cr(III). *Desalination* 2010;264:78–83. doi:10.1016/j.desal.2010.07.006.
- [130] Yang ZH, Xiong S, Wang B, Li Q, Yang WC. Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar. *J Cent South Univ* 2013;20:1319–25. doi:10.1007/s11771-013-1618-4.
- [131] Sankaranarayanan V, Arumugam N, Shafi SS, Husk R, Isotherm S. ADSORPTION OF CR (III) FROM AQUEOUS SYSTEM BY LIME LOADED RICE HUSK CARBON 2016:137–47.
- [132] Hiroishi D, Matsuura C, Ishigure K. Hydrolysis of chromium (III) ion and solubility of chromium (III) oxide in high temperature water. *Mineral Mag* 1998;62:626–7.
- [133] Tangjuank S, Insuk N, Udeye V, Tontrakoon J. Chromium (III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells 2009;4:412–7.

