

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Produção de carvão activado a partir de
resíduos da indústria de curtumes.

Maria João Rodrigues Magalhães

Novembro de 2010

Orientador: Doutora Madalena Freitas

Doutor Alfredo Crispim



**POLITÉCNICO
DO PORTO**

Produção de carvão activado a partir de resíduos da indústria de curtumes.

Maria João Rodrigues Magalhães

NOVEMBRO DE 2010

**Orientador: Doutora Madalena Freitas
Doutor Alfredo Crispim**

Agradecimentos

É impossível reconhecer aqui, individualmente, todos os professores, colegas e amigos queridos que contribuíram na realização deste trabalho, a quem estendo meus agradecimentos e apreço.

É com a mais profunda gratidão que agradeço à minha orientadora, a Doutora Madalena Freitas, pela sua orientação, atenção constante, entusiástico apoio e preocupação nestes dois últimos trimestres. Além disso, o reconhecimento vai também para o meu co-orientador, Doutor Alfredo Crispim por ter proporcionado a realização deste trabalho, pela sua atenção e orientação.

Ao laboratório de tecnologias do Instituto Superior de Engenharia do Porto e a todos os técnicos, um eterno agradecimento.

Devo mencionar as minhas amigas e companheiras de laboratório, entre elas a Amélia, a Andreia, a Ana e a Mariana, pelo apoio que me deram durante estes longos seis meses.

À Joana, do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, deixo o meu agradecimento pela sua ajuda dada no início do meu trabalho.

Um agradecimento ao Professor José Luís Figueiredo, Faculdade de Engenharia do Porto, pela sua permissão de usar alguns dos equipamentos do Laboratório de Catálise e Materiais para complementar o meu estudo. Também gostaria de estender a minha gratidão à Juliana, Raquel, e restantes alunos do Laboratório de Catálise e Materiais pela forma como me receberam e me ajudaram na realização dos ensaios.

Aos meus pais Rui e Elvira, deixo aqui um agradecimento especial do fundo do meu coração, por tudo o que me têm proporcionado ao longo de toda a minha vida, e pelo encorajamento incondicional para prosseguir os meus sonhos. Ao meu namorado José Nuno, pela sua eterna paciência, capacidade de me motivar nos meus momentos de fraqueza, e por estar sempre ao meu lado, os meus sinceros agradecimentos

Resumo

As aparas de *wet-blue* e de *wet-white* constituem um resíduo sólido da indústria de curtumes com um elevado teor em carbono, tornando relevante a sua utilização na preparação de materiais de interesse tecnológico. Este trabalho teve como objectivo a preparação de carvões activados a partir de resíduos da indústria de curtumes. Os métodos de activação utilizados para a preparação dos carvões activados foram a activação física com dióxido de carbono e activação química com hidróxido de potássio.

A carbonização dos resíduos foi estudada na gama de temperaturas de 500 °C a 800 °C, verificando-se que a sua carbonização se pode considerar completa para a temperatura de 800 °C. Na activação física os precursores foram previamente carbonizados sob uma atmosfera inerte a 800 °C e posteriormente activados a 940 °C usando o CO₂ como agente activante. Na etapa de activação variou-se o tempo de activação (20, 40 e 60 minutos) de modo a estudar a influência do grau de queima nas propriedades texturais dos carvões activados. O carvão activado obtido pelo método de activação física com maior área superficial específica foi o carvão preparado a partir do resíduo de *wet-blue* para um tempo de activação de 40 minutos e grau de queima de 23 % ($S_{\text{BET}} = 152 \text{ m}^2/\text{g}$).

Para a activação química, procedeu-se à impregnação dos precursores com KOH usando razões mássicas de impregnação KOH:precursor de 0,5:1, 1:1 e 3:1. A impregnação foi efectuada directamente nos resíduos de *wet-blue* e de *wet-white* e nos resíduos de *wet-blue* e de *wet-white* carbonizados. A activação foi efectuada a 940 °C sob uma atmosfera inerte, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, e um tempo de activação de 1 hora. No caso da série de carvões activados obtidos por impregnação do precursor, o carvão que exhibe melhores propriedades texturais é o carvão activado preparado por impregnação na razão de 1:1 a partir do resíduo de *wet-blue* ($S_{\text{BET}} = 1696 \text{ m}^2/\text{g}$). Na série de carvões activados preparados por impregnação do precursor carbonizado, o carvão com melhores propriedades texturais é o carvão proveniente da impregnação do carbonizado do resíduo de *wet-blue* na razão de 3:1 ($S_{\text{BET}} = 1507 \text{ m}^2/\text{g}$). Os carvões activados obtidos por este método de activação são essencialmente microporosos e com elevada área superficial específica. Testes de adsorção preliminares mostram que estes carvões activados têm um bom desempenho para a remoção de cor de efluentes da indústria de curtumes.

Concluiu-se que por activação química com KOH dos resíduos de *wet-blue* e *wet-white* se obtêm carvões activados com boas propriedades texturais, elevadas áreas superficiais específicas e elevado volume de microporos, quando comparadas com as dos carvões activados resultantes da activação física. Deste modo, chegou-se à conclusão que ambos os resíduos são bons precursores para a produção de carvão activado, mais propriamente

recorrendo à activação química, reduzindo assim o volume de resíduos da indústria de curtumes destinados ao aterro.

Palavras-chave: *wet-blue*, *wet-white*, carvão activado, activação física, activação química, adsorção.

Abstract

Shavings of wet blue and *wet-white* are a solid waste of the tanning industry with a high carbon content, making their use relevant to the preparation of materials of technological interest. The objective of this work was the preparation of activated carbons from waste of the tanning industry. The activation methods used for the preparation of activated carbons were physical activation with carbon dioxide and chemical activation with potassium hydroxide.

Carbonization of wastes was studied in the temperature range of 500 °C to 800 °C, verifying that its carbonization can be complete for the temperature of 800 °C. In physical activation, the precursors were first carbonized at 800 °C and subsequently activated at 940 °C using CO₂ as activating agent. The activation time was varied (20, 40 and 60 minutes) in order to study the influence of the burn-off on the textural properties of activated carbons. The activated carbon obtained by the method of physical activation with higher specific surface area was the carbon prepared from the residue of *wet-blue* for an activation time of 40 minutes and a burn-off of 23 % ($S_{\text{BET}} = 152 \text{ m}^2/\text{g}$).

For chemical activation, the precursors were impregnated with KOH using hydroxide:precursor ratios of 0.5:1, 1:1 and 3:1. The impregnation was carried out directly on the wastes of *wet-blue* and *wet-white* and on carbonized wastes of *wet-blue* and *wet-white*. The activation was performed at 940 °C under an inert atmosphere, with a heating rate of 5 °C/min and an activation time of 1 hour. In the case of the series of activated carbons obtained by impregnation of the precursor, the carbon that displays the best textural properties is the carbon prepared by impregnation with a ratio of 1:1 from the residue of *wet-blue* ($S_{\text{BET}} = 1696 \text{ m}^2/\text{g}$). In the series of activated carbons prepared by impregnation of the carbonized precursor, the carbon with better textural properties is the carbon obtained from the carbonized residue of *wet-blue* impregnated with a ratio of 3:1 ($S_{\text{BET}} = 1507 \text{ m}^2/\text{g}$). Activated carbons obtained by this method of activation are microporous with high specific surface area. Preliminary adsorption tests show that these activated carbons have a good performance for color removal from effluent of tanneries.

So, we can conclude that with KOH chemical activation of *wet-blue* and *wet-white* wastes were obtained activated carbons with good textural properties, high specific surface area and high micropore volume, when compared with those activated carbons derived from physical activation. It was concluded that both residues are good precursors for activated carbon production, more specifically using the chemical activation, thereby reducing the volume of waste from tanneries sent to the landfill.

Keywords: *wet-blue*, *wet-white*, active carbon, physical activation, chemical activation, adsorption.

Índice

Capítulo 1

1.	Introdução.....	1
1.1.	Objectivo e justificação do trabalho.....	1
1.2.	Indústria de curtumes	2
1.3.	Indústria do couro e o Ambiente	4
1.4.	Valorização dos resíduos sólidos – Pirólise	4
1.5.	Carvão activado.....	6
1.6.	Métodos de activação.....	7
1.6.1.	Activação física.....	8
1.6.2.	Activação química.....	10
1.7.	Caracterização e técnicas aplicadas ao carvão activado	11

Capítulo 2

2.	Materiais e métodos.....	17
2.1.	Caracterização dos precursores	17
2.1.1.	Análise elementar	17
2.1.2.	Análise próxima	18
2.1.3.	Análise termogravimétrica	18
2.1.4.	Análise da capacidade térmica	18
2.2.	Carbonização	19
2.3.	Activação física.....	20
2.4.	Activação química.....	21
2.5.	Caracterização dos precursores carbonizados e carvões activados	22
2.5.1.	Número de azul de metileno	22
2.5.2.	Análise imediata	22
2.5.3.	Isotérmicas de adsorção a 77 K.....	22
2.6.	Testes de adsorção	23

Capítulo 3

3.	Resultados e Discussão.....	25
3.1.	Caracterização dos precursores	25
3.2.	Rendimento de carbonização	28
3.3.	Caracterização dos precursores carbonizados	29
3.3.1.	Activação física com dióxido de carbono	31
3.1.2.	Activação química com o hidróxido de potássio	34
3.4.	Remoção de cor	42

Capítulo 4

4. Conclusões e sugestões para trabalho futuro	43
Lista de referências bibliográficas.....	47
Anexos	
A. Métodos.....	52
A.1. Determinação dos teores em crómio, humidade, matéria orgânica e mineral.....	52
A.2. Número de Azul de Metileno	53
A.3. Determinação da carência química de oxigénio, CQO	55
A.4. Determinação da cor.....	56
A.5. Determinação sólidos suspensos totais, SST.....	56
A.6. Tratamento Coagulação/Floculação.....	56
B. Perfis de temperatura.....	57
B.1. Metodologia	57
B.2. Perfis de temperatura.....	57
C. Análise imediata.....	65

Índice de Figuras

Figura 1.1. Diagrama de fluxo representativo do processo de fabrico de couro.....	3
Figura 1.2. Observação por microscopia electrónica do carvão activado.....	7
Figura 1.3. Representação dos quatro tipos de isotérmicas de adsorção usualmente encontradas para a adsorção em N ₂	12
Figura 1.4. Exemplos de grupos funcionais de oxigénio na superfície do carbono.	15
Figura 2.1. Representação esquemática da instalação experimental usada nos ensaios de carbonização.....	20
Figura 3.1. Análise termogravimétrica (TG e DTG) das amostras de <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> , realizada sob uma atmosfera de N ₂	27
Figura 3.2. Evolução do rendimento de pirólise para as temperaturas 500, 600, 700 e 800 °C para os resíduos de <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i>	28
Figura 3.3. Evolução da perda de massa em atmosfera inerte dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> carbonizados à temperatura de 500 °C.....	30
Figura 3.4. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> carbonizados à temperatura de 500 °C.....	30
Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção N ₂ , dos carvões activados obtidos a partir de carbonizado de <i>wet-blue</i> a diferentes tempos de activação.....	32
Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção em N ₂ , dos carvões activados obtidos a partir de carbonizado de <i>wet-white</i> a diferentes tempos de activação.	32
Figura 3.7. Evolução da perda de massa em atmosfera inerte, para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 1:1.	35
Figura 3.8. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 1:1.	36
Figura 3.9. Evolução da perda de massa em atmosfera inerte, para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 0,5:1.	37
Figura 3.10. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 0,5:1.	37
Figura 3.11. Isotérmicas de adsorção em N ₂ a 77 K, para os carvões activados preparados por impregnação com KOH dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i>	38
Figura 3.12. Isotérmicas de adsorção em N ₂ a 77 K, para os carvões preparados a partir da impregnação dos precursores.	39
Figura 3.13. Isotérmicas de adsorção em N ₂ a 77 K, para a série de carvões preparados a partir dos carbonizados impregnados.....	40
Figura A.1. Representação gráfica dos equivalentes em azul de metileno em função da absorvância dos vários padrões.	55

Figura B.1. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controlo de 400 °C	61
Figura B.2. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controlo de 500 °C	61
Figura B.3. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controlo de 600 °C	62
Figura B.4. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controlo de 700 °C	62
Figura B.5. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controlo de 800 °C	63
Figura B.6. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente a 900 °C	63
Figura B.7. Relação entre a temperatura da unidade e a temperatura real do forno de pirólise.....	64
Figura C.1. Evolução da perda de massa em atmosfera de N ₂ , para o <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> , carbonizados à temperatura de 600 °C.	66
Figura C.2. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> carbonizados à temperatura de 600 °C.....	66
Figura C.3. Evolução da perda de massa em atmosfera de N ₂ , para o <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> , carbonizados à temperatura de 700 °C.	67
Figura C.4. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> , carbonizados à temperatura de 700 °C.....	67
Figura C.5. Evolução da perda de massa em atmosfera de N ₂ , para o <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> , carbonizados à temperatura de 800 °C.	68
Figura C.6. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i> , carbonizados à temperatura de 800 °C.....	68

Índice de tabelas

Tabela 3.1. Registo dos valores obtidos para a análise próxima, imediata, elementar e determinação do poder calorífico dos resíduos <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i>	26
Tabela 3.2. Resultados da análise imediata para os carbonizados a diferentes temperaturas dos precursores, <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i>	31
Tabela 3.3. Caracterização textural obtida por adsorção de N ₂ a 77 K dos carvões activados fisicamente com dióxido de carbono à temperatura de 940 °C, a partir dos precursores <i>wet-blue</i> e <i>wet-white</i>	34
Tabela 3.4. Resultados da análise imediata, bem como os valores do rendimento antes e após a lavagem para os carvões activados com diferentes razões de impregnação.	38
Tabela 3.5. Caracterização textural obtida por adsorção de N ₂ a 77 K dos carvões activados quimicamente com hidróxido de potássio à temperatura de 940 °C, a partir dos precursores impregnados e dos precursores carbonizados impregnados.	41
Tabela A.1. Registo da absorvância dos vários padrões.	55
Tabela B.1. Força electromotriz (mv), para as várias temperaturas (°C) tendo como referência a temperatura da junção fria 0 °C, para o termopar do tipo K (Cromel/Alumel). ...	58
Tabela B.2. Registo dos valores da temperatura real para os respectivos valores de sinal medidos no sensor de temperatura correspondentes às seguintes temperaturas da unidade: 400 °C, 500 °C e 600 °C.	59
Tabela B.3. Registo dos valores da temperatura real para os respectivos valores de sinal medidos no sensor de temperatura correspondentes às seguintes temperaturas da unidade: 700 °C, 800 °C e 900 °C.	60

Lista de Abreviaturas e símbolos

C_{fixo} – carbono fixo (% m/m)

conc_f – concentração final da solução corada de Acid Black 1 (mg/L)

conc_i – concentração inicial da solução corada de Acid Black 1 (mg/L)

cor_f – cor final do efluente (Pt Co)

cor_i – cor inicial do efluente (Pt Co)

CQO_f – carência química de oxigênio final (mg/L)

CQO_i – carência química de oxigênio inicial (mg/L)

DTG – termogravimetria derivada (%/min)

E_t – diferença de potencial corrigida (mv)

E_{t-tc} – diferença de potencial lida no multímetro (mv)

E_{tc} – diferença de potencial da junção fria (mv)

G.Q. – Grau de queima (%)

m_0 – massa de couro original (g);

m_{ac} – massa do sólido calcinado (g);

$m_{ac\ KOH}$ – massa de carvão activado sem lavagem (mg)

$m_{ac\ s/KOH}$ – massa de carvão activado após lavagem (mg)

$m_{\text{ác.benzóico}}$ – massa inicial do ácido benzóico (mg)

m_{ah} – massa da amostra húmida (g);

m_{amostra} – massa inicial da amostra (mg)

m_{as} – massa da amostra seca (g);

m_{carb} – massa de carbonizado (mg)

$m_{\text{carbono fixo}}$ – massa de carbono fixo (g)

m_{cinzas} – massa de cinzas (g)

m_f – massa final (mg)

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – massa de água (g)

m_i – massa inicial (mg)

m_{IMP} – massa de precursor/carbonizado impregnado (mg)

$m_{T=100^\circ\text{C}}$ – perda de massa correspondente à temperatura de 100 °C (mg)

$m_{t=13\text{min em Ar}}$ – perda de massa correspondente ao 13 em ar (mg)

$m_{t=7\text{min em N}_2}$ – perda de massa correspondente ao 7 minuto em patamar isotermico (mg)

$m_{\text{voláteis}}$ – massa de voláteis (g)

$\text{PCS}_{\text{ác.benzóico}}$ – poder calorífico superior do ácido benzóico (cal/g)

$\text{PCS}_{\text{amostra}}$ – poder calorífico superior da amostra (cal/g)

PCS_f – poder calorífico superior final (cal/g)

S_{exr} – área externa (m²/g)

S_{micro} – área correspondente aos microporos (m^2/g)

t_{act} – tempo de activação (min)

T_{carb} – temperatura de carbonização ($^{\circ}\text{C}$)

TG – termogravimetria (%)

v_1 – volume de solução titulante (mL)

V_{micro} – volume de microporos (cm^3/g)

wb_500 – amostra de *wet-blue* sujeita à carbonização à temperatura de 500°C .

wb_600 – amostra de *wet-blue* sujeita à carbonização à temperatura de 600°C .

wb_700 – amostra de *wet-blue* sujeita à carbonização à temperatura de 700°C .

wb_800 – amostra de *wet-blue* sujeita à carbonização à temperatura de 800°C .

wb_900 – amostra de *wet-blue* sujeita à carbonização à temperatura de 900°C .

wbcKOH_0,5:1 – amostra carbonizada de *wet-blue* impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão hidróxido:amostra de 0,5:1.

wbcKOH_1:1 – amostra de *wet-blue* carbonizada e impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão hidróxido:amostra de 1:1.

wbcKOH_3:1 – amostra carbonizada de *wet-blue* impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão hidróxido:amostra de 3:1.

wbCO₂_20" – amostra de *wet-blue* sujeita à activação com dióxido de carbono durante 20 minutos.

wbCO₂_40" – amostra de *wet-blue* sujeita à activação com dióxido de carbono durante 40 minutos.

wbCO₂_60" – amostra de *wet-blue* sujeita à activação com dióxido de carbono durante 60 minutos.

wbKOH_0,5:1 – amostra de *wet-blue* impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão hidróxido:amostra de 0,5:1.

wbKOH_1:1 – amostra de *wet-blue* impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão hidróxido:amostra de 1:1.

ww_500 – amostra de *wet-white* sujeita à carbonização à temperatura de 500°C .

ww_600 – amostra de *wet-white* sujeita à carbonização à temperatura de 600°C .

ww_700 – amostra de *wet-white* sujeita à carbonização à temperatura de 700°C .

ww_800 – amostra de *wet-white* sujeita à carbonização à temperatura de 800°C .

ww_900 – amostra de *wet-white* sujeita à carbonização à temperatura de 900°C .

wwCO₂_20" – amostra de *wet-white* sujeita à activação com dióxido de carbono durante 20 minutos.

wwCO₂_40" – amostra de *wet-white* sujeita à activação com dióxido de carbono durante 40 minutos.

wwCO₂_60 – amostra de *wet-white* sujeita à activação com dióxido de carbono durante 60 minutos.

wwKOH_1:1 – amostra de *wet-white* impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na razão hidróxido:amostra de 1:1.

η - rendimento (%)

η_{KOH} – rendimento considerando as massas com hidróxido de potássio (%)

Capítulo 1

1. Introdução

Actualmente, a preocupação com questões ambientais assume um papel relevante na nossa sociedade, nomeadamente no sector industrial. Assim sendo, a crescente consciencialização social sobre o respeito ao meio ambiente faz com que as indústrias ajam de forma a responder às necessidades legais actualmente impostas, assumindo-se desta forma como agentes activos na protecção do Ambiente (A.P.I.C.).

A indústria de curtumes consiste no tratamento da pele em bruto (material putrescível), num material estável (couro), para a sua posterior utilização em artigos de vestuário, calçado e marroquinaria (exemplo: malas, sacos). Ambientalmente, esta indústria, é dos sectores produtivos em que a poluição ambiental é o principal problema, pois no processo de fabrico do couro, são geradas quantidades consideráveis de efluentes líquidos constituídos por substâncias, na maioria das vezes, não biodegradáveis e nocivas para os ecossistemas, assim como a produção de resíduos sólidos contendo crómio. No entanto, do ponto de vista ecológico, presta um serviço importante à sociedade, pois aproveita os resíduos da indústria da carne para a produção de um produto útil (o couro), evitando assim a degradação de toneladas de peles em aterros, com os problemas que lhe estariam associados (Nogueira et al, 2000; Yilmaz et al, 2007; Gnamn).

De forma a colmatar os aspectos negativos associados a este tipo de indústria, são constantemente reunidos esforços na procura e no desenvolvimento de medidas e de tecnologias que possam ser implementadas no processo produtivo, de forma a dar continuidade a este sector de um modo mais amigo do ambiente. Para além dos benefícios ambientais, a implementação dessas medidas/ tecnologias, levarão a uma maior eficiência do processo, bem como ao aumento da competitividade no mercado.

1.1. Objectivo e justificação do trabalho

A concepção do presente trabalho surge na necessidade, que existe actualmente, em dar um destino final aos resíduos de curtumes, particularmente aos resíduos sólidos *wet-blue* e *wet-white*, que não o aterro.

Este trabalho tem como objectivo a utilização de resíduos de pele curtida com e sem crómio como precursores para a preparação de carvão activado. A metodologia para a sua preparação, incluindo os diferentes métodos de activação utilizados, está descrita no capítulo 2, bem como as técnicas usadas na caracterização do carvão activado obtido.

No capítulo posterior, 3, serão exibidos todos os resultados experimentais obtidos, bem como a sua discussão.

Por fim o capítulo 4, serão apresentadas as principais conclusões do trabalho efectuado, assim como, a descrição de possíveis sugestões para trabalhos futuros.

1.2. Indústria de curtumes

O processo da indústria de curtumes permite, mediante tratamentos adequados, que as peles dos animais (ex. bovinos, ovinos, caprinos entre outros) obtenham propriedades e características exclusivas tornando o produto final num produto bastante requerido para a confecção de diversos artefactos para uso humano (Aquim et al, 2004).

Independentemente do tipo de pele de animal a ser tratado, o processo produtivo da indústria do couro consiste num conjunto de operações manuais e mecânicas, as quais se podem dividir em quatro grupos: ribeira, curtume, pós-curtume e acabamentos. A ribeira, consiste em operações em meio aquoso e em operações de natureza mecânica que irão preparar a pele para a fase de curtume. Após a ribeira, a pele encontra-se limpa e isenta de materiais indesejáveis no produto final. No entanto, não apresenta estabilidade, estando sujeita à degradação e à putrefacção. O carácter imputrescível será adquirido na fase de curtume através da utilização de agentes curtientes, que irão reagir com o colagénio da pele. Dependendo da natureza do agente, o curtume designa-se de curtume mineral, vegetal ou sintético. O tipo de curtume mais utilizado, é o curtume a crómio, pois este agente confere propriedades à pele, que qualquer outro agente curtiente mineral, vegetal ou sintético não fornece (Nogueira et al, 2000; Aquim et al, 2004).

As fases posteriores ao curtume, pós curtume e acabamento, têm como finalidade conferir as propriedades finais ao couro, através de operações físico-químicas e mecânicas.

Na Figura 1.1 apresenta-se um diagrama de fluxo representativo de uma unidade de curtumes que utiliza peles de bovino.

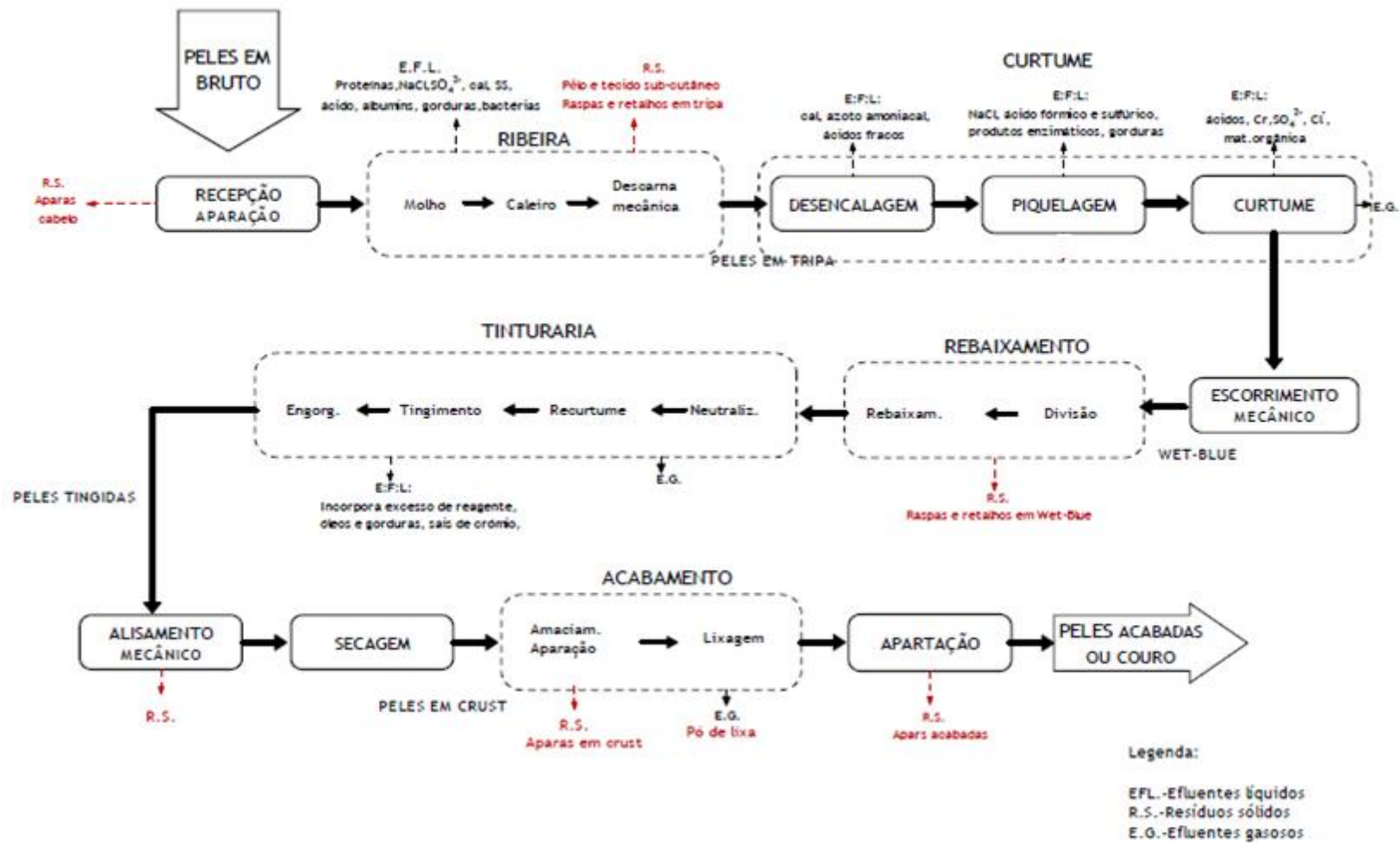


Figura 1.1. Diagrama de fluxo representativo do processo de fabricação de couro (Adaptado de Morais, 2005).

1.3. Indústria do couro e o Ambiente

A indústria do couro autopropõe-se a objectivos de protecção ambiental tais como, a redução de resíduos, a reciclagem e a recuperação de matérias-primas secundárias. Para tal, é de fundamental importância implementar determinadas estratégias para atingir esses mesmos fins.

A principal medida ambiental que afecta este sector é a Directiva 2008/1/CE relativa à Prevenção e Controlo Integrado da Poluição (IPPC). Esta directiva tem como finalidade prever medidas destinadas a evitar, e quando tal não é possível, a reduzir as emissões das várias actividades descritas no Anexo I da referida directiva, para o ar, a água e o solo, incluindo medidas relativas aos resíduos, de modo a se alcançar um nível elevado de protecção ambiental. No que diz respeito à indústria de curtumes, esta fica abrangida por este diploma legal, desde que detenha uma capacidade instalada superior a 12 toneladas de produto acabado por dia (Anexo I DIRECTIVA 2008/1/CE).

De acordo com a presente directiva, as actividades abrangidas são sujeitas à obtenção de uma licença ambiental. Esta licença deverá incluir os valores limites de emissão para as substâncias poluentes, susceptíveis de serem emitidas pela instalação em causa, bem como, na medida do necessário, indicações adequadas de forma a garantir a protecção do solo e das águas subterrâneas. Deverá ainda incluir medidas sobre a gestão dos resíduos gerados pela instalação.

Esta licença apenas pode ser concedida mediante o respeito de determinadas condições ambientais de forma a que as empresas assumam a responsabilidade pela prevenção e redução da poluição que elas próprias possam provocar (DIRECTIVA 2008/1/CE).

Relativamente às substâncias químicas, o sector de curtumes é afectado pelo novo regulamento sobre o Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH). Os principais objectivos do REACH são tornar a indústria mais responsável pela avaliação e gestão dos riscos que os produtos químicos possam originar, fornecendo informações de segurança adequadas para os seus utilizadores (European Commission Environment).

Seguindo estas directivas ambientais, as indústrias de curtumes aumentam a sua competitividade no mercado global.

1.4. Valorização dos resíduos sólidos – Pirólise

De acordo com um artigo publicado no jornal Environmental Science & Technology, em cada ano, são produzidos cerca de 600.000 toneladas de resíduos sólidos provenientes da indústria de curtumes em todo o mundo. Tendo em conta este valor, o Homem moderno

pensa não só em dar apenas um destino final aos resíduos, mas também numa forma de os valorizar (Sangeeth et al, 2009).

No que diz respeito aos resíduos da indústria de curtumes, actualmente em Portugal, estes são dispostos num aterro sob condições controladas, situado em Alcanena, não sendo feito qualquer aproveitamento dos mesmos. Os resíduos sólidos com crómio, produzidos na indústria de curtumes, têm sido alvo de preocupação constante, uma vez que são considerados perigosos. A presença de crómio nestes resíduos, origina problemas ambientais devido à possível existência de contaminação de lixiviados.

Uma alternativa à actual gestão de resíduos aplicada é a carbonização do material (pirólise), pois com este tratamento térmico os metais perigosos são fixados na matriz carbonada, podendo deste modo o carbonizado ser seguramente depositado num aterro. Durante a carbonização, o resíduo é aquecido até à temperatura de pirólise (segundo uma determinada velocidade de aquecimento), e mantido a essa temperatura durante um determinado tempo. Desta etapa resultam três produtos, um gás, um óleo, e um resíduo sólido de carbono (Gil et al, 2010).

Em particular, no caso dos resíduos de couro curtidos (provenientes da curtimenta mineral ou vegetal), segundo as experiências realizadas por Yilmaz, et al, aumentando a temperatura de pirólise, a produção do resíduo sólido diminui. Outros parâmetros importantes deste primeiro estágio são a velocidade de aquecimento, o tempo à temperatura de pirólise, e a natureza e estado físico-químico da matéria-prima. A utilização de velocidades de aquecimento mais baixas favorece o rendimento em carbonizado, devido a uma maior desidratação e estabilização dos componentes poliméricos (Yilmaz et al, 2007). Segundo experiências de pirólise realizadas por Yilmaz, et al, utilizando como matéria-prima diferentes tipos de resíduo de pele, foi verificado que o tipo de resíduo, o tamanho das partículas, e a temperatura, influenciam o rendimento de pirólise bem como o dos produtos obtidos. No que diz respeito mais propriamente ao produto sólido, um aumento da temperatura promove uma diminuição do rendimento em carbonizado, tal como foi verificado também por experiências realizadas por Özçimen e Ersoy-Meriçboyu utilizando como precursores, uvas e cascas de castanha (Yilmaz et al, 2007; Özçimen e Ersoy-Meriçboyu, 2008). Por sua vez, Özçimen e Ersoy-Meriçboyu, verificaram que o caudal de arraste é um outro parâmetro que influencia o rendimento em carbonizado, baseando-se no facto de o gás promover a remoção e conseqüente diminuição dos produtos voláteis contidos nas amostras (Özçimen e Ersoy-Meriçboyu, 2008).

Contudo a aplicação de um único tratamento aos resíduos de couro, não resolve de todo o problema ambiental. Assim sendo, vários estudos incidem na valorização dos resíduos sólidos carbonados, tais como os resíduos sólidos provenientes da indústria de curtumes, para a produção de carvão activado, sendo este utilizado posteriormente como

adsorvente para a remoção de micropoluentes existentes numa fase líquida ou gasosa (Bansal et al, 1988; Yilmaz et al, 2007; Oliveira et al, 2008).

Em suma, tendo como base as experiências referidas anteriormente constata-se que as características dos precursores bem como as condições de operação aplicadas na carbonização, irão afectar o rendimento da referida etapa e as características do carbonizado, assim como irão influenciar os resultados da etapa posterior – a activação.

1.5. Carvão activado

De entre os vários materiais porosos existentes, o carvão activado é o mais conhecido e o mais utilizado comercialmente, dada à sua elevada capacidade de adsorção. Pode ser produzido a partir de uma vasta gama de precursores como a madeira, turfa, cascas de coco, espigas de milho, entre outros (Yimaz et al, 2007).

A sua estrutura é formada por camadas de microcristalites orientadas de um modo aleatório, conduzindo a uma estrutura com um grau de desordenação elevado. Os espaços existentes entre as várias camadas são designados por poros. De acordo com a IUPAC, dependendo da distância entre as paredes de um poro em forma de fenda, ou do raio de um poro cilíndrico (w), o poro denomina-se de microporo se $w < 2,0$ nm; mesoporo se 2 nm $< w < 50$ nm; e macroporo se $w > 50$ nm (Bansal et al, 1988). Todos os carvões activados possuem micro, meso e macroporos. Porém, dependendo do processo de fabrico aplicado, a proporção relativa de cada um deles varia.

A área superficial específica de um carvão activado pode ser dividida em duas componentes: uma superfície interna ou microporosa e uma superfície externa que inclui os meso e macroporos. Do ponto de vista físico, a diferença existente entre os dois tipos de superfície, consiste no valor da energia de adsorção, que pode ser duas vezes superior nas paredes dos microporos, devido à sobreposição das forças de adsorção das mesmas. Por sua vez, o aumento dessa energia, faz com que os microporos sejam preenchidos com o adsorvato antes dos mesoporos e dos macroporos. A área superficial específica relativa aos microporos constitui cerca de 95% da área superficial total de um carvão activado (Bansal et al, 1988).

Na Figura 1.2, pode-se observar uma imagem de um carvão activado obtida por microscopia electrónica (Alves, 2009).

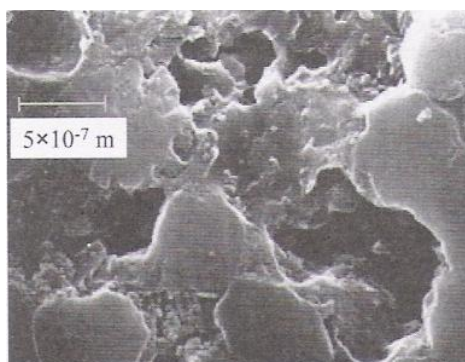


Figura 1.2. Observação por microscopia electrónica do carvão activado (Alves, 2009).

Além da não-uniformidade da estrutura porosa, os carvões activados exibem uma superfície fortemente heterogénea devido à presença de vários grupos funcionais, impurezas e defeitos nas folhas aromáticas que constituem a sua matriz.

Os carvões activados são adsorventes amplamente usados em vários processos de separação e purificação, bem como no tratamento de efluentes líquidos e gasosos. No entanto, atendendo ao seu elevado valor de aquisição, actualmente há um maior investimento em novas metodologias de preparação e regeneração dos carvões activados, numa procura contínua de adsorventes de baixo custo (Montané et al).

O termo activado, refere-se a um material que teve um acréscimo numa das suas características físicas, nomeadamente na porosidade. Desta forma, no item 1.6. serão abordados os métodos de activação utilizados na sua preparação, fazendo referências a trabalhos publicados relacionados com a produção de carvão activado.

1.6. Métodos de activação

A produção de carvão activado dependendo do processo de activação utilizado, pode envolver uma ou duas etapas. No caso da activação física a carbonização e a activação ocorrem em diferentes fases, contrariamente ao que se passa na activação química, na qual a carbonização e a activação ocorrem num único passo. A carbonização consiste na decomposição térmica sob uma atmosfera inerte de um precursor, dando origem a uma fracção de gás, de líquido, e de um sólido constituído essencialmente por carbono de estrutura porosa rudimentar. Tal estrutura é formada por volta dos 500 °C (Bansal et al, 1988; Yilmaz et al, 2007). O resíduo sólido resultante desta fase inicial, possui área superficial reduzida e uma baixa capacidade de adsorção. A forma de solucionar este problema, é proceder à activação com o intuito de desenvolver ambas as características referidas, pois durante esta etapa o volume e o diâmetro dos poros são ampliados. A estrutura e a distribuição de tamanho de poros são largamente determinadas pela natureza da matéria-prima bem como pelo processo de carbonização. Esta etapa tem também como

finalidade a remoção do carbono desorganizado, expondo desta forma as cristalites à acção do agente activante, levando ao desenvolvimento da estrutura microporosa (Bansal et al, 1988; Bansal e Goyal, 2005).

1.6.1. Activação física

Tal como no processo de gaseificação, a activação física envolve a interacção de um gás com um sólido (Bansal et al, 1988). A activação física é efectuada com agentes oxidantes, em que o oxigénio activo do agente de activação irá “queimar” as partes reactivas do material carbonado. Para uma melhor compreensão do fenómeno presente neste tipo de activação, consideremos uma matriz carbonada formada por estruturas organizadas, em que os espaços vazios dessa mesma estrutura estão bloqueados por átomos de carbono, que não foram eliminados na etapa de carbonização. Com a passagem de um gás apropriado, os átomos de carbono são eliminados de uma forma selectiva, aumentando assim a área superficial e a porosidade.

Na literatura existem vários trabalhos relacionados com o estudo deste método de activação para a preparação de carvões activados, utilizando diversos tipos de precursores.

Yilmaz et al, investigaram a produção de carvão activado, a partir de resíduos contendo crómio e um determinado tanino vegetal, utilizando como agente oxidante o CO₂. Antes da etapa de activação os carbonizados foram lavados com uma solução ácida, de modo a reduzir o teor em cinzas (desmineralização). Através das suas experiências, mostraram a influência das características da matéria-prima e das condições de carbonização e de activação nas propriedades texturais dos carvões activados obtidos.

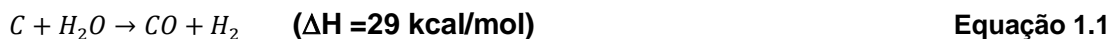
Experiências posteriores realizadas pelos mesmos autores evidenciam mais detalhadamente o efeito do tempo de activação nos valores do grau de queima, na área superficial, e no volume de poros, para carbonizados desmineralizados e não-desmineralizados, obtidos às temperaturas de carbonização de 450 °C e 600 °C, a partir de resíduos contendo crómio. Ao proceder à activação a 900 °C dos carbonizados resultantes, observaram que para o mesmo tempo de activação (4 h), o carvão activado resultante das carbonização a 450 °C apresenta uma perda de massa superior quando comparado com o carbonizado de 600 °C. Para a referida temperatura, Kantarli e Yanik, verificaram que todos os parâmetros estudados: área superficial, e volume de poros, têm um comportamento similar, ou seja, aumentam com o aumento do tempo de activação, sendo esta variação mais significativa no caso dos carbonizados não - desmineralizados. A lavagem dos precursores antes da etapa de activação, também tem uma influência na formação de micro e mesoporos, sendo os seus volumes superiores para os desmineralizados (Kantarli e Yanik, 2010).

Outros autores, Ahmadpour e Do, no seu estudo de preparação de carvões activados a partir de resíduos de carvão betuminoso, efectuaram experiências utilizando dióxido de carbono como agente activante. Pela análise das isotérmicas de adsorção, verifica-se que os carvões activados com um grau de queima inferior a 30 % são principalmente microporosos, apresentando na sua estrutura um certo grau de mesoporosidade. Os carvões com um grau de queima superior a 60 % dão origem a carvões com um grau de meso e macroporosidade mais elevado (Ahmadpour e Do, 1996).

Relativamente ao vapor de água, como já foi referenciado, este pode também ser utilizado como agente oxidante.

Molina-Sabio et al, utilizaram como matéria-prima para a produção de carvão activado, caroços de azeitona. O processo de activação aplicado foi a activação física, e o estudo incidiu sobre a influência do agente físico utilizado (dióxido de carbono ou vapor de água) nas características e propriedades finais do carvão activado. Segundo os resultados experimentais obtidos, M. Molina-Sabio et al, constataram que a microporosidade desenvolvida por ambos os agentes era distinta, sendo o volume de microporos superior no caso de activação com CO₂. A activação com CO₂ origina principalmente a criação de microporosidade enquanto que a activação com vapor de H₂O, provoca, mesmo para graus de queima baixos, o alargamento dos microporos. As diferentes estruturas porosas produzidas por ambos os agentes de activação estão relacionadas com a formação de grupos funcionais oxigénio durante o processo de activação (Molina-Sabio et al, 1996). Em termos energéticos, segundo Bansal et al, a reacção com vapor de água é mais energética do que a reacção com dióxido de carbono, exigindo assim uma temperatura de activação mais baixa, tal como pode ser verificado pelas equações 1.1 e 1.2.

a. Agente oxidante vapor de água



b. Agente oxidante dióxido de carbono



O ar é também um possível agente activante, no entanto a sua aplicação não é tão usual, devido à ocorrência de reacções exotérmicas que podem levar por sua vez a um elevado grau de queima. Além disso, devido à sua elevada reactividade as reacções com o

oxigênio podem resultar na remoção do carbono externo, não resultando no desenvolvimento de porosidade do material (Dawson et al, 2003).

1.6.2. Activação química

Como já foi referenciado anteriormente, o processo de activação promove o aumento do volume e do diâmetro dos poros criados no processo de carbonização. No caso da activação química, esse incremento é realizado, impregnando o precursor com um agente activante, como o cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de potássio, seguindo-se a carbonização a baixas temperaturas.

A função dos agentes químicos utilizados neste método, é de desidratar a matéria-prima, influenciando a decomposição pirolítica e inibindo a formação de alcatrões, de ácido acético, metanol, entre outros, aumentando assim o rendimento em carvão (Gil et al, 2010).

À semelhança do método de activação física, a activação química encontra-se documentada na literatura fundamentalmente através de experiências realizadas por diversos autores, que serão referenciadas para uma melhor compreensão deste processo de activação.

Para a produção de carvão activado, Gil et al, utilizou resíduos de pele, curtidos e não curtidos, utilizando como método de preparação a activação química. As suas experiências incidiram principalmente no estudo da influência do agente activante nas características finais do carvão activado, utilizando para isso dois agentes activantes alcalinos, o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, com razões mássicas hidróxido:precursor de 0,5:1; 1:1 e 3:1. De acordo com os resultados obtidos, concluíram, que a activação com KOH com uma razão hidróxido:precursor de 3:1, produzia melhores resultados no que diz respeito a área superficial específica, volume de poros e capacidade de adsorção. No entanto, para além da concentração do agente activante, verificaram que o caudal de N_2 utilizado também influencia as propriedades finais do carvão activado. Para a mesma razão de hidróxido:precursor, aumentando o caudal de N_2 utilizado na carbonização, a área superficial dos carvões obtidos é maior (Gil et al, 2010).

Park e Jung procederam à produção de carvão activado a partir de uma resina impregnada com KOH, tendo como finalidade o estudo do efeito da razão KOH:resina, nas propriedades do carvão activado obtido. Tal como o verificado por Gil et al, aumentando a concentração do agente activante a capacidade de adsorção do carvão activado sofre um incremento significativo.

Ahmadpour e Do estudaram a preparação de carvões activados a partir de carvão betuminoso por activação química e por activação física. Relativamente ao processo de activação química, estudaram a influência da natureza do agente activante nas propriedades

texturais dos carvões activados resultantes, usando o hidróxido de potássio e o cloreto de zinco. Através dos seus estudos, verificaram que para a mesma razão de impregnação, a utilização de cloreto de zinco conduz a melhores resultados. Por outro lado, para ambos os agentes de activação, verificaram que ao aumentar a razão de impregnação a qualidade em termos texturais dos carvões activados sofria uma melhoria significativa (Ahmadpour e Do, 1996; Park e Jung, 2002). Comparando os dois tipos de activação empregues nas suas experiências, chegaram à conclusão que as condições óptimas para a produção de um carvão activado com determinadas características, eram alcançadas utilizando o $ZnCl_2$ e o KOH (Gil et al, 2010; Ahmadpour e Do, 1996).

Em suma, comparando ambos os métodos de activação, a activação química apresenta algumas vantagens face à activação física tais como: (i) necessita de temperaturas mais baixas, obtendo-se desta forma carvões activados com estrutura porosa mais heterogénea (ii) obtêm-se elevadas áreas superficiais (iii) etapa de carbonização/activação única. Todavia apresenta como desvantagens a necessidade de uma etapa extra para a lavagem do produto final, a retenção de agentes químicos na matriz do carvão activado e, em termos ambientes, a utilização de alguns agentes activantes que poderão ser prejudiciais.

1.7. Caracterização e técnicas aplicadas ao carvão activado

O carvão activado, como já foi referenciado, é conhecido pela sua elevada capacidade de adsorção, sendo esta dependente da estrutura porosa. Contudo, o seu desempenho na adsorção não pode ser interpretado única e exclusivamente com base na área superficial e na distribuição do tamanho dos poros. Dependendo do tipo de precursor, do método de preparação, e do tratamento de activação, os carvões apresentam diferentes características texturais e de química superficial (Bansal et al, 1988).

Actualmente, existem inúmeras técnicas e métodos para a caracterização da estrutura porosa dos carvões. No entanto, dado que esta estrutura é tão heterogénea, não existe uma única técnica para dar a informação sobre toda a estrutura porosa, havendo desta forma a necessidade de uma combinação de métodos para a caracterização textural destes materiais.

A adsorção física de gases e vapores é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização textural de carvões activados. A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão na fase gasosa. De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) existem seis tipos de isotérmicas, dependendo a sua forma, da textura porosa do sólido. No entanto, apenas

quatro são habitualmente encontradas na caracterização de sólidos porosos, tal como apresentado na Figura 1.3.

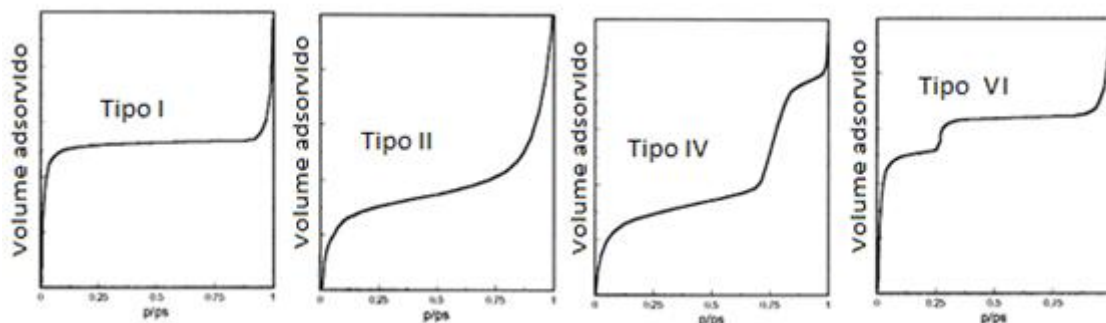


Figura 1.3. Representação dos quatro tipos de isotérmicas de adsorção usualmente encontradas para a adsorção em N_2 (adaptado de Leofanti et al, 1998).

Para proceder à interpretação das isotérmicas, utilizam-se vários métodos, tais como: a equação de Dubinin-Radushkevich, aplicada à zona de baixas pressões obtendo-se o volume de microporos; o método BET, aplicado no intervalo de pressões relativas entre 0,05 e 0,35, fornece informação sobre a área superficial específica; e o método t ou α_s que fornecem informação sobre o volume de microporos, e sobre a área superficial específica externa (Rodríguez-Reinoso e Molina Sabio, 1998).

Um desenvolvimento importante na compreensão da adsorção de gases e vapores em carvões microporosos, foi fornecido pela teoria do potencial de adsorção de Polanyi, posteriormente desenvolvida por Dubinin. A teoria inicialmente proposta, assume que numa superfície adsorvente, as moléculas de um gás são sujeitas a forças de atracção, em que estas por sua vez, diminuem com o aumento da distância entre a superfície e as moléculas do gás. A teoria de Dubinin é fundamentada no mecanismo de adsorção por enchimento do volume de microporos com o adsorvato. No decorrer dos seus estudos, Dubinin e colaboradores, introduziram um novo conceito, designado por coeficiente de afinidade, o qual depende da natureza do adsorvato (Bansal et al, 1998; Rodríguez-Reinoso e Linares Solano, 1988). Na presente formulação, a teoria do enchimento de microporos é expressa pela equação de Dubinin e Astakhov (DA), a qual depende do volume total de microporos, da energia de adsorção, do coeficiente de afinidade e do parâmetro n (que caracteriza o tipo de distribuição de tamanho de poros). A esta equação está associada uma distribuição Weibull. Para carvões activados, normalmente o parâmetro n é igual a 2, correspondendo a equação de DA à equação original proposta por Dubinin e Radushkevich, denominada por DR. Contrariamente à obtenção da equação DA, a equação DR tem como base uma

distribuição Gaussiana de tamanho de poros (Bansal et al, 1998; Rodriguez-Reinoso e Linares Solano, 1988; Chand Bansal, 1988).

Para carvões com um sistema poroso uniforme, a equação de DR é a que melhor traduz os dados experimentais. No entanto, para carvões activados com uma distribuição de microporos mais alargada, não se verifica a linearidade da equação de DR, aumentando o desvio com o aumento do grau de activação. Nestes casos, segue-se a equação proposta por Stoeckli, na qual se tem em conta a contribuição de cada tipo de poro presente no sólido (Bansal et al, 1998; Rodriguez-Reinoso e Linares Solano, 1988).

Relativamente aos métodos t e α_s , ambos permitem a quantificação da área superficial específica externa, e do volume de microporos. O método- t , é um método que se baseia numa isotérmica de referência, obtida pela relação entre a pressão e a espessura do filme da camada adsorvida. Na escolha da isotérmica de referência, deve-se optar por uma isotérmica obtida para um sólido não poroso com características similares às do sólido a estudar (Chand Bansal, 1988).

Relativamente ao método de α_s , este é considerado uma variante do método- t , pelo facto de que utiliza também uma isotérmica de referência sob as mesmas condições para a sua selecção. Este método, consiste na normalização da quantidade adsorvida (α_s) pelo volume adsorvido para a pressão relativa igual a 0,4 (Leofanti et al, 1998).

Segundo Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio, para valores de graus de queima elevados a equação DR e o método α_s para a adsorção de N_2 a 77 K, apresentam valores de volume de microporos semelhantes, os quais são maiores quando comparados com os valores obtidos pela adsorção de CO_2 a 273 K e pela pré-adsorção do n -nonano. A adsorção de CO_2 utiliza pressões relativas baixas (até cerca de 0,03). Desta forma, este método é usado para a determinação do volume associado aos microporos de pequenas dimensões (Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Um método bastante conhecido para a determinação da área superficial específica, é o método de Brunauer, Emmett e Teller, designado por método BET, e envolve o uso da seguinte equação:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equação 1.3}$$

em que W é a massa de gás adsorvido a pressões relativas P/P_0 e W_m é a massa adsorvida na monocamada. A constante da equação de BET, C , está relacionada com a energia de adsorção da primeira camada e consequentemente é uma indicação da magnitude da interacção entre o adsorvente e o adsorvato.

A aplicação da equação BET a sólidos com um teor de microporos elevado, como é o caso dos carvões activados, já foi contestada por vários autores dado que as hipóteses que estão na base do desenvolvimento deste método, não se aplicam aos materiais microporosos. No entanto a área superficial BET continua a ser usada por todos os autores que trabalham com materiais de carbono.

Apesar da microporosidade apresentar um interesse relevante no processo de adsorção, a determinação da macro e da mesoporosidade é também importante para uma boa caracterização da estrutura porosa dos carvões activados. Para tal, poder-se-á utilizar a técnica de porosimetria de mercúrio (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Embora as características porosas, sejam a principal razão para a grande capacidade de adsorção do carvão activado, a composição química da superfície também desempenha um papel importante no comportamento de adsorção (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Os carvões activados possuem na sua estrutura quantidades apreciáveis de heteroátomos como o oxigénio, hidrogénio, azoto, e cloro, podendo a sua origem estar no tipo de precursor, bem como no método de activação utilizado (Chand Bansal, 1988).

As estruturas superficiais carbono-oxigénio são de longe as estruturas com maior influência nas características superficiais e no comportamento da superfície dos carvões activados. Na extremidade dos planos basais, existem átomos de carbono insaturados, estando estes associados a elevadas concentrações de electrões desemparelhados. Desta forma, desempenham um papel bastante significativo na quimissorção. Contudo os complexos superficiais de carbono-oxigénio, podem resultar também da reacção dos materiais de carbono com diversos gases oxidantes (ex. ozono, dióxido de carbono, etc.) ou com soluções oxidantes (ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogénio etc.) (Rodríguez-Reinoso e Molina Sabio, 1998).

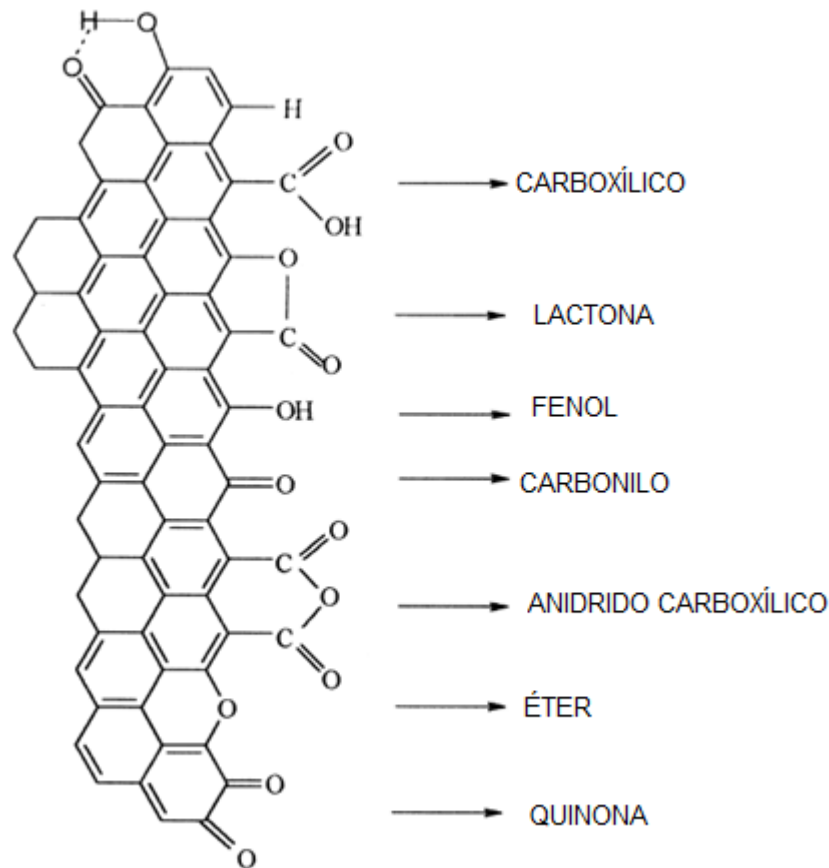


Figura 1.4. Exemplos de grupos funcionais de oxigênio na superfície do carbono (adaptado de Figueiredo, J.L. et al, 1998).

A determinação do número e da natureza dos grupos funcionais não está totalmente estabelecida, pelo facto de a superfície de carbono apresentar um grau de complexidade elevado. Na Figura 1.4 estão representados grupos funcionais oxigênio que se podem encontrar na superfície de materiais de carbono.

A caracterização da química superficial dos carvões activados, pode ser efectuada por diversas técnicas tais como a dessorção a temperatura programada (TPD), método da neutralização selectiva de Boehm, espectroscopia de fotoelectrões de raio X (XPS) e potenciometria.

Como já foi referenciado nos itens anteriores, as características dos precursores, e os métodos de activação têm uma influência significativa nas propriedades texturais dos carvões activados. Neste trabalho foi estudada a preparação de carvões activados a partir de resíduos da indústria dos curtumes por activação física, usando como agente activante o CO_2 , e por activação química com KOH . A caracterização textural dos carvões activados obtidos foi efectuada por adsorção de N_2 a 77 K. As isotérmicas de adsorção obtidas foram

analizadas pelo método-t, para a determinação do volume de microporos e da área superficial externa, e pelo método BET, para a determinação da área superficial específica.

Capítulo 2

2. Materiais e métodos

Os resíduos de curtumes utilizados neste trabalho para a produção de carvão activado, nomeadamente os resíduos de *wet-blue* e de *wet-white*, foram fornecidos pela empresa Dias Ruivo, Curtumes e Produtos Industriais Lda e Curtumes Aveneda Lda, respectivamente.

O presente capítulo é subdividido em sete itens, sendo o primeiro referente à caracterização dos precursores usados para a preparação de carvão activado. Nos três itens seguintes são descritos os métodos de carbonização e de activação utilizados. A descrição das técnicas usadas na caracterização dos precursores e dos carvões activados resultantes é apresentada no item 2.5. Após a preparação e caracterização dos carvões activados, procedeu-se a um ensaio preliminar de adsorção, no qual se usou um efluente da indústria de curtumes e um corante usado na indústria têxtil. O efluente utilizado, foi fornecido pelo Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), e consiste numa mistura de efluentes resultantes da lavagem, neutralização, recurtume e engorduramento da pele. No entanto, como o efluente da indústria de curtumes apresenta normalmente uma elevada carga orgânica, procedeu-se a um pré-tratamento físico-químico do mesmo.

O corante Acid Black 1, é um corante bastante usado na indústria têxtil, e foi fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

A descrição dos ensaios de adsorção efectuados é apresentada no item 2.6.

2.1. Caracterização dos precursores

2.1.1. Análise elementar

A composição elementar (C, H, N, S, e O) dos precursores foi determinada num analisador elementar automático Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108.

Na determinação dos elementos C, H, N e S, o método utilizado por este equipamento consiste na combustão completa e instantânea da amostra em estudo num reactor a 1303 K, com um leito constituído por uma camada de catalisador WO_3 seguida de uma camada de Cu. Os produtos resultantes da combustão são analisados por cromatografia gasosa num cromatógrafo equipado com uma coluna PORA PACK PQS onde os gases N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 são separados e posteriormente detectados com um detector TCD. A determinação do oxigénio foi efectuada por diferença.

Para cada amostra foram realizados três ensaios utilizando massas de amostra de 2 a 12 mg. Os dados foram adquiridos e integrados automaticamente através do programa

EAGER 200, permitindo este também o controlo do analisador. (Análise efectuada no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia do Porto)

2.1.2. Análise próxima

Pelo método 8 da norma BS 1309: 1974, designado por método da oxidação com ácido perclórico, determinou-se o teor de crómio a partir das cinzas de couro, resultantes da calcinação do material a 600 °C pelo período de 3 horas. A amostra foi previamente seca a 105 °C durante 24 horas. Com as duas primeiras operações (secagem a 105 °C e calcinação a 600 °C), determinou-se o teor em humidade, voláteis e matéria mineral e cinzas, respectivamente.

A metodologia da norma utilizada, é descrita detalhadamente no Anexo A1 deste relatório.

2.1.3. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram efectuadas num sistema de análise térmica NETZSCH STA 409PC. Cerca de 14 mg de amostra foram pesados numa microbalança com precisão 0,0001 mg, a qual está acoplada a um banho termoestabilizado JULABO e a um controlador de gases NETZSCH.

A amostra foi aquecida em atmosfera inerte (50 cm³/min de N₂) até 1000 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A variação da perda de massa em função da temperatura foi adquirida num computador com o software STA 409 PC. (Análise efectuada no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia do Porto)

2.1.4. Análise da capacidade térmica

Um parâmetro relevante na caracterização dos resíduos, é o poder calorífico, pois este caracteriza a aptidão dos mesmos, para a sua valorização energética. Para a determinação deste parâmetro, recorreu-se a uma bomba calorimétrica, Oxigen Bomb Calorimeter PARR, ligada a um controlador 6772 Calorimetric Thermometer. Inicialmente procedeu-se à pesagem de cerca 0,5 g de amostra, sobre a qual se colocou posteriormente um fio de cobre ou de níquel de aproximadamente 10cm, estando as suas extremidades presas nos orifícios dos eléctrodos existentes na cabeça da bomba calorimétrica. De seguida, pesou-se metade de uma pastilha de ácido benzóico, a qual se colocou em cima do fio condutor, de modo a que este ficasse entre a amostra e a pastilha. Posteriormente procedeu-se à montagem da bomba calorimétrica e à sua pressurização com oxigénio (~ 30 bar).

Para completar o sistema, com o auxílio de um acessório apropriado, submergiu-se lenta e cuidadosamente a bomba dentro de um balde com 2000 g de água, previamente colocado no calorímetro.

Por fim, ligaram-se os cabos de ignição nos terminais dos eléctrodos existentes na cabeça da bomba, e encaixou-se a tampa do calorímetro. Pela manipulação do controlador iniciou-se o ensaio.

Terminado o ensaio registou-se o valor do poder calorífico superior final (PCS_f), e determinou-se o PCS da amostra de acordo com a Equação 2.1.

$$PCS_f \times m_f = PCS_{amostra} \times m_{amostra} + PCS_{\text{ác.benzoico}} \times m_{\text{ác.benzoico}} \quad \text{Equação 2.1}$$

2.2. Carbonização

Para ambos os tipos de resíduos, as experiências de carbonização foram realizadas, às temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, num forno vertical Tipo SPLIT, à pressão atmosférica, sob um caudal de 200 cm³/min de N₂. Antes de dar início às experiências de carbonização, procedeu-se à calibração dos rotâmetros de N₂ e de CO₂, bem como à limpeza do tubo de pirólise e à elaboração dos perfis de temperaturas do mesmo. A instalação experimental utilizada encontra-se representada na Figura 2.1. O forno é provido no seu interior de resistências em fio Kanthal, permitindo uma temperatura máxima de 1200 °C. O controlo de temperatura da zona inferior e superior do forno, é efectuado com dois termopares directamente ligados aos respectivos controladores, nomeadamente ao controlador programador SHIMADEN FP21-1Y_24000 e controlador SHIMADEN SR25 – 1Y – N 00400000. Estes dois controladores constituem a unidade de controlo e programação de temperatura SHIMADEN FP21. No controlador de temperatura FP21 introduz-se o programa pretendido, funcionando este como “master”, enquanto o controlador SR25 transmite o programa introduzido, funcionando deste modo como “slave”.

Cerca de 2 a 5 g de resíduo de couro foram colocados num cesto de malha de aço, e posteriormente aquecidos até à temperatura de carbonização a uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, mantendo-se a essa temperatura durante 1 h. Após a carbonização do material, o forno foi arrefecido sob uma atmosfera de N₂. Previamente, em todos os ensaios efectuados, para eliminar o ar existente no sistema proveniente da abertura da flange superior do forno entre cada ensaio, o forno foi limpo com azoto (200 cm³/min) durante aproximadamente 15 minutos.

Terminados os ensaios, procedeu-se à determinação do rendimento do processo de carbonização, o qual é definido pela razão entre a massa do carbonizado e a massa inicial do precursor inserida no cesto.

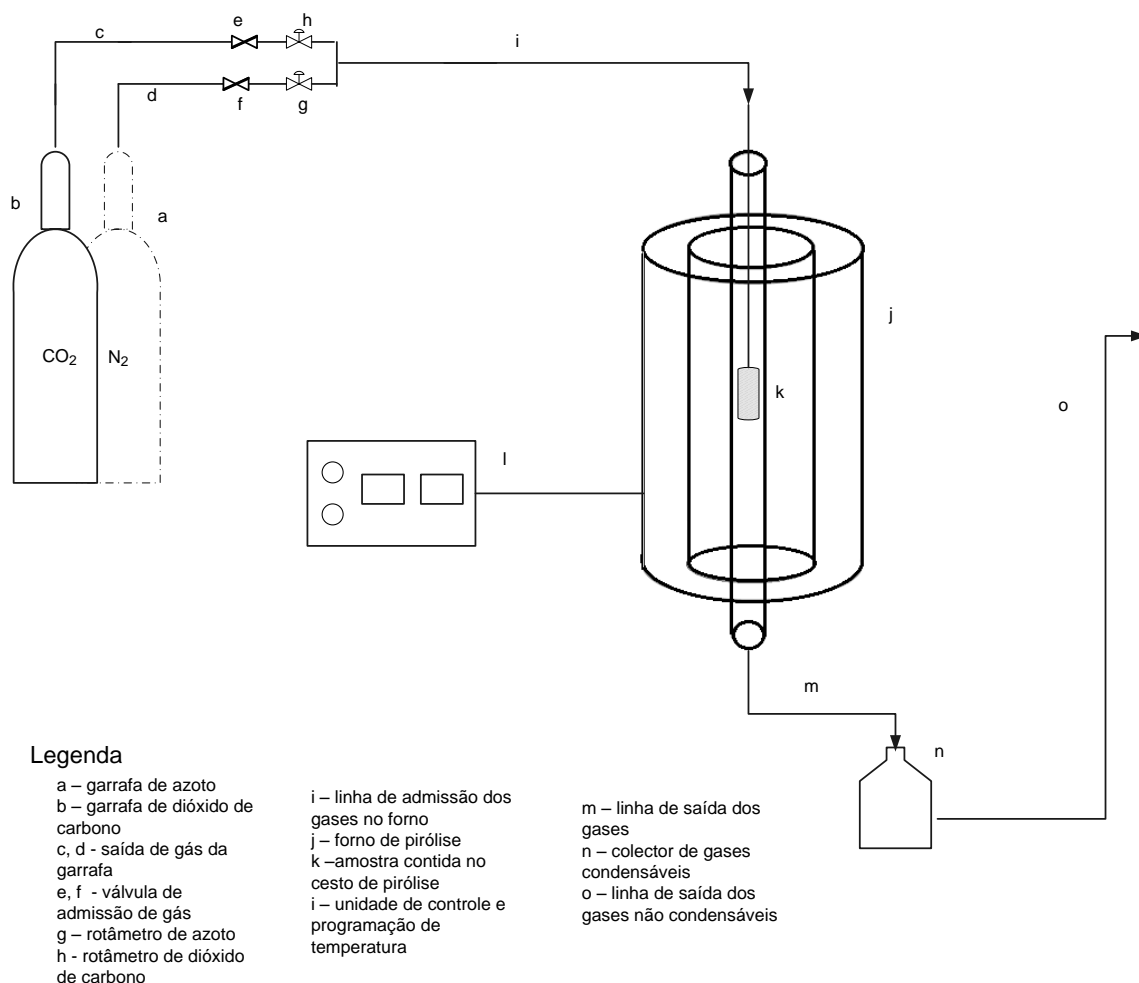


Figura 2.1. Representação esquemática da instalação experimental usada nos ensaios de carbonização.

2.3. Activação física

A activação dos carbonizados foi realizada na instalação experimental representada na Figura 2.1, utilizando como agente activante o dióxido de carbono diluído em N_2 . O precursor carbonizado foi aquecido até $940\text{ }^\circ\text{C}$, com uma velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, à pressão atmosférica, sob um caudal de N_2 de $200\text{ cm}^3/\text{min}$. Quando é atingida a temperatura de activação ($940\text{ }^\circ\text{C}$) procedeu-se à substituição da atmosfera de inerte, por uma mistura de CO_2 ($100\text{ cm}^3/\text{min}$) e N_2 ($100\text{ cm}^3/\text{min}$).

Os ensaios foram realizados para diferentes tempos de activação sendo eles, 60 min, 40 min e 20 min.

No fim do tempo de activação, o reactor foi arrefecido até à temperatura ambiente sob um caudal de $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 .

Findados os ensaios, o carvão activado foi pesado de modo a calcular a perda de massa ocorrida durante a activação, designada por grau de queima ou *burn-off*, a qual é definida pela razão da massa perdida durante a activação e a massa de carbonizado colocado no cesto.

2.4. Activação química

Tal como no processo de activação física, a activação química foi efectuada na instalação experimental referida no ponto 2.1. A metodologia neste tipo de activação é muito semelhante à do processo de carbonização, com a diferença que o precursor ou o precursor carbonizado, é impregnado previamente com uma solução de hidróxido de potássio. As razões em massa hidróxido de potássio:precursor utilizadas, foram de 0,5:1, 1:1 e 3:1. Para a impregnação dos precursores, utilizando como exemplo a razão de 1:1, pesou-se cerca de 4 g do precursor e 4 gramas de hidróxido de potássio. Posteriormente, dissolveu-se o hidróxido com pequena quantidade de água e molhou-se o material deixando-o de seguida durante um dia (mexendo de vez em quando) para garantir que o KOH fique impregnado na pele. Posteriormente, o material é seco durante 24 horas, a 105 °C.

Após a etapa de impregnação, cerca de 4 g do precursor impregnado foram introduzidos no forno, e aquecidos até à temperatura de activação, a uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, sob um caudal de 200 cm³/min de N₂ à pressão atmosférica, sendo mantidos a essa temperatura durante 1 hora. A temperatura de activação utilizada foi de 940 °C.

Após a activação os carvões activados foram lavados, cerca de 3 a 4 vezes com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M, para remover o agente activante utilizado, e posteriormente com água desionizada, aproximadamente 5 a 6 lavagens, até pH aproximadamente 7. De seguida o carvão activado foi seco na estufa durante 24 horas à temperatura de 105 °C, sendo posteriormente pesado para a determinação do rendimento, tendo em consideração o precursor/carvão activado, com e sem hidróxido de potássio (η_{KOH} , η). De acordo com a Equação 2.2 e 2.3, determinam-se os referidos rendimentos em que m_{caKOH} corresponde à massa de carvão activado sem lavagem, m_{IMP} designa a massa inicial do precursor/carbonizado impregnado, $m_{\text{ca s/KOH}}$ corresponde à massa de carvão activado após lavagem e secagem, e m_{carb} a massa de carbonizado usado para a impregnação.

$$\eta_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{caKOH}}}{m_{\text{IMP}}} \times 100 \quad \text{Equação 2.2}$$

$$\eta = \frac{m_{\text{ca s/KOH}}}{m_{\text{carb}}} \times 100 \quad \text{Equação 2.3}$$

2.5. Caracterização dos precursores carbonizados e carvões activados

2.5.1. Número de azul de metileno

Para determinar a capacidade de adsorção, em valores de equivalentes de azul de metileno, dos carbonizados e dos carvões activados produzidos, recorreu-se ao teste de azul de metileno. Este ensaio consiste na colocação dos carbonizados e dos carvões activados em contacto com uma solução de azul de metileno agitando mecanicamente durante um determinado período de tempo. Terminado o tempo de contacto, a mistura foi filtrada e determinou-se a absorvância da solução sobrenadante num espectrofotómetro UV-VIS – 160A, SHIMADZU. Para a conversão do valor de absorvância em valor de equivalente de azul de metileno, previamente procedeu-se à elaboração de uma curva de calibração usando soluções padrão de várias concentrações em azul de metileno. Este ensaio tem como referência a norma ASTM C837 e o procedimento da mesma é descrito detalhadamente no Anexo A.

2.5.2. Análise imediata

Utilizando o sistema descrito no item 2.1.3., determinaram-se os teores em humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas dos carbonizados e carvões activados produzidos a partir dos resíduos de *wet-blue* e *wet-white*. Para tal aqueceram-se as amostras em atmosfera inerte (50 cm³/min de N₂) até 900 °C a 20 °C/min. A esta temperatura efectuou-se um patamar isotérmico com 20 min de duração. Ao minuto 7 deste patamar, o fluxo de N₂ é substituído por uma corrente de ar (50 cm³/min), dando-se a queima do material. Os resultados obtidos são expressos em base seca. (Análise efectuada no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia do Porto)

2.5.3. Isotérmicas de adsorção a 77 K

Com o objectivo de caracterizar texturalmente os carbonizados e os carvões activados produzidos a partir dos resíduos de *wet-blue* e *wet-white*, determinaram-se as isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K. Os ensaios foram realizados num analisador automático Quantachrome Instruments 4200e ligado a um computador que faz o controlo, a aquisição e tratamento de dados.

Para determinação da isotérmica de adsorção de um dado material pesa-se cerca de 0,10 g de amostra que são posteriormente colocadas numa célula de vidro, procedendo-se de seguida à sua desgasificação a 350 °C durante 3 horas. Depois de desgasificada a amostra é pesada e colocada na câmara de adsorção, mergulhada num banho de azoto a 77 K, dando-se início ao ensaio.

Após a finalização do ensaio de adsorção analisaram-se os dados adquiridos. Pelo método BET determinou-se a área superficial específica. Para a determinação do volume de microporos e área superficial externa, recorreu-se ao método-t, utilizando uma isotérmica de referência obtida para um sólido não poroso com características semelhantes às do carvão em análise. (Análise efectuada no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia do Porto)

2.6. Testes de adsorção

Para a realização de testes de adsorção, tendo em conta as características texturais e quantidades disponíveis dos materiais preparados, foram seleccionados dois carvões activados para a remoção da cor do efluente da indústria de curtumes, e para a remoção da cor de uma solução de corante Acid Black 1.

O efluente da indústria de curtumes foi previamente tratado, por aplicação de um tratamento de coagulação/floculação, reduzindo desta forma parte da carga orgânica e da cor do efluente; Antes do tratamento: cor – 36600 Pt Co, CQO – 5291 mg/L e SST – 5400 mg/L; Após o tratamento: cor – 5740 Pt Co, CQO – 1853 mg/L e SST – 63 mg/L.

No anexo A3, encontra-se detalhadamente a metodologia referente à caracterização dos parâmetros determinados, bem como a metodologia do pré-tratamento do efluente.

Em ambos os ensaios de adsorção, promoveu-se o contacto dos carvões com as referidas soluções em agitação constante durante 64 horas à temperatura ambiente. No fim do tempo de contacto, determinou-se a cor e a CQO final do efluente e cor da solução de corante Acid Black, para a determinação da percentagem de remoção.

A determinação da percentagem de remoção, foi efectuada pelas expressões 2.4, 2.5 e 2.6.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{cor_i - cor_f}{cor_i} \times 100 \quad \text{Equação 2.4}$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{CQO_i - CQO_f}{CQO_i} \times 100 \quad \text{Equação 2.5}$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{conc_i - conc_f}{conc_i} \times 100 \quad \text{Equação 2.6}$$

Sendo que cor_i , cor_f correspondem à cor inicial e final do efluente em unidades de Pt Co, respectivamente; CQO_i e CQO_f à carência química de oxigénio inicial e final do efluente

em unidades de mg/L; e conc_i e conc_f à concentração inicial e final da solução de corante Acid Black 1 em mg/L.

3. Resultados e Discussão

O presente capítulo encontra-se dividido em quatro partes onde são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho.

Numa primeira parte são apresentados os resultados da caracterização dos precursores utilizados para a produção de carvão activado, bem como os resultados da carbonização dos mesmos a diferentes temperaturas.

Após o estudo dos precursores e dos ensaios de carbonização, o estudo incidiu na produção de carvão activado por dois métodos distintos, activação química e física, à temperatura de 940 °C. Deste modo, a terceira parte deste capítulo engloba a apresentação dos resultados obtidos referentes à produção e à caracterização dos carvões activados obtidos.

Por último, procede-se a um estudo preliminar de adsorção para a remoção da cor de uma solução de corante Acid Black 1 e de um efluente da indústria de curtumes. Tais resultados encontram-se apresentados na quarta parte deste capítulo.

3.1. Caracterização dos precursores

Na preparação de carvão activado utilizaram-se como precursores resíduos de couro resultantes de dois tipos de curtume da pele animal: curtume com crómio e curtume vegetal, designados de *wet-blue* e *wet-white*, respectivamente.

Para o acompanhamento do comportamento individual dos precursores ao longo dos processos térmicos aplicados, previamente efectuaram-se várias análises entre as quais se destacam, análise próxima, análise imediata, análise elementar, e determinação do poder calorífico. Na Tabela 3.1, encontram-se os valores resultantes das análises efectuadas. É de salientar que os valores da análise próxima e da análise imediata são apresentados em base seca.

Tabela 3.1. Registo dos valores obtidos para a análise próxima, imediata, elementar e determinação do poder calorífico dos resíduos *wet-blue* e *wet-white*.

	Resíduo <i>wet-blue</i>	Resíduo <i>wet-white</i>
Análise próxima (% em massa)		
Humidade	53,8	43,8
Matéria orgânica	90,9	95,8
Matéria mineral	9,1	4,0
Teor de crómio (%)		
Cr ₂ O ₃	2,6	- ¹
Análise imediata (% em massa)		
Voláteis	74,7	77,1
Carbono fixo	11,5	18,8
Cinzas	13,8	4,1
Análise Elementar (%)		
C	38,9	46,0
O	39,7	31,7
H	6,2	6,5
N	13,1	13,5
S	2,2	2,2
PCS (cal/g)	4006,42	5339,35

Verifica-se que a pele curtida com e sem crómio apresenta um elevado teor em humidade, tal seria de se esperar tendo em conta a quantidade elevada de água utilizada no tratamento da pele até à etapa de curtimento. O teor em matéria mineral obtido pela análise próxima, deveria corresponder ao teor de cinzas, e o seu valor seria próximo do obtido pela análise imediata. No entanto, como o tratamento térmico aplicado nos dois tipos de análise foi distinto, nomeadamente o tipo de atmosfera e a temperatura utilizadas, os valores de matéria mineral e cinzas não poderão ser comparados. Por sua vez, no que diz respeito ao teor em matéria orgânica obtida pela análise próxima, o valor obtido engloba os teores em carbono fixo e em voláteis. Através da análise da Tabela 3.1 verifica-se, que o valor do teor em matéria orgânica dado pela análise próxima é aproximadamente igual à soma do teor em voláteis e em carbono fixo obtido pela análise imediata.

Quanto ao teor de crómio, segundo a norma utilizada para a sua determinação, este é determinado sob a forma de óxido de crómio. O valor obtido está acima do valor mínimo estabelecido por Adzet (~ 2,5 %) para o teor de óxido de crómio na pele curtida (Adzet, 1995).

¹ Devido à inexistência de crómio no resíduo de *wet-white*, a quantificação do teor em óxido de crómio não foi efectuada.

Em termos de composição elementar, verifica-se que tanto o *wet-blue* como o *wet-white* apresentam valores significativos em teor de carbono, factor este, importante para a produção de carvão activado.

Por fim, relativamente ao poder calorífico, observa-se que ambos os precursores exibem um poder calorífico superior elevado quando comparados, por exemplo, com outros precursores utilizados para a preparação de carvão activado, nomeadamente a madeira (3500 cal/g) (Sierras et al, 1993). Desta forma, constata-se que o *wet-blue* e o *wet-white* constituem uma fonte de matéria-prima para a produção de energia, recorrendo por exemplo à co-incineração. No entanto, atendendo ao elevado teor em humidade da pele curtida, ter-se-ia que secar previamente a pele antes da aplicação de um qualquer tratamento térmico.

Para estudar a decomposição térmica de ambos os precursores utilizados para a produção de carvão activado, submeteram-se amostras de *wet-blue* e de *wet-white* a um aquecimento até 1000 °C, sob uma atmosfera inerte, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A perda de massa (TG), e a sua derivada (DTG), em função da temperatura são apresentadas na Figura 3.1.

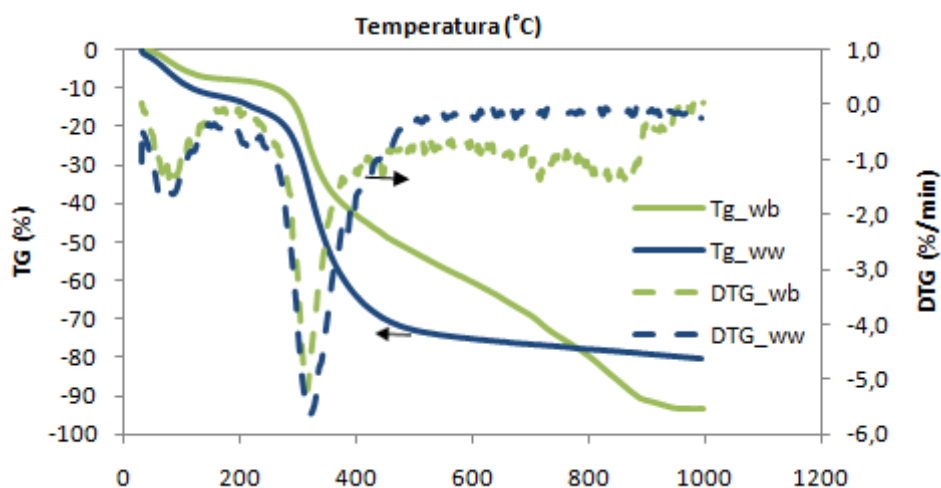


Figura 3.1. Análise termogravimétrica (TG e DTG) das amostras de *wet-blue* e *wet-white*, realizada sob uma atmosfera de N₂.

Pela análise da Figura 3.1, é possível verificar que a primeira perda de massa corresponde à perda de humidade das amostras e que ocorre à temperatura de 100 °C. De seguida, com o aquecimento, verifica-se uma perda de massa significativa entre os 250 °C e os 500 °C, devido a alterações na estrutura e decomposição térmica dos precursores. Analisando simultaneamente a curva derivada para ambos os precursores, verifica-se que por volta dos 360 °C, ocorre um máximo para a perda de massa. Por sua vez, o comportamento individual de perda de massa correspondente aos resíduos de *wet-blue* e *wet-white* é distinto. No caso do *wet-blue* verifica-se que a sua decomposição térmica ocorre numa gama mais alargada de temperatura, quando comparada com a do *wet-white*,

possivelmente devido à presença de crómio que confere uma maior estabilidade à pele. Para o resíduo de *wet-white* verifica-se que a sua decomposição térmica, em atmosfera inerte, está praticamente terminada por volta dos 550 °C, enquanto que para o resíduo *wet-blue* só se verifica uma estabilização da perda de massa à temperatura de 870 °C.

3.2. Rendimento de carbonização

Tendo como base a informação obtida pela decomposição térmica dos precursores, procedeu-se à carbonização dos resíduos *wet-blue* e *wet-white* a diferentes temperaturas, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

A evolução do rendimento da etapa de carbonização em função da temperatura, para a gama de temperaturas estudadas, encontra-se representada na Figura 3.2.

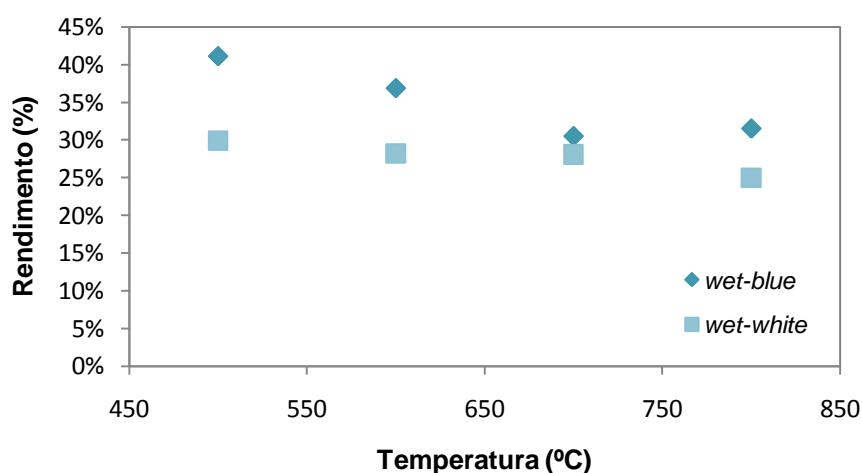


Figura 3.2. Evolução do rendimento de pirólise para as temperaturas 500, 600, 700 e 800 °C para os resíduos de *wet-blue* e *wet-white*.

Verifica-se que ambas as amostras têm um comportamento idêntico quando se aumenta a temperatura de carbonização, isto é, há uma diminuição do rendimento. Tal facto, poder-se-á dever à diminuição contínua da matéria volátil presente inicialmente nas amostras. No entanto a variação do rendimento em produto sólido, na gama de temperaturas estudada, é mais significativa no caso do *wet-blue*, quando comparada com o *wet-white*. Esta observação está de acordo com a Figura 3.1, ou seja, entre o intervalo de 500 e 800 °C, a perda de massa para o *wet-blue* dá-se mais lentamente devido à estabilidade da pele conferida pelo crómio. O resíduo *wet-white*, no intervalo de temperatura referido, praticamente não perde massa.

É de salientar ainda que os rendimentos em carbonizado para o *wet-blue*, em toda a extensão do intervalo de temperaturas usado, são superiores quando comparados com os

rendimentos obtidos para o *wet-white*. Por analogia à Figura 3.1, verifica-se que, por exemplo, para a temperatura de 600 °C, o *wet-white* perde mais massa do que o *wet-blue*, traduzindo-se este comportamento na Figura 3.2, num maior rendimento para o *wet-blue*. Os rendimentos máximos de ambos os precursores carbonizados foram 41 % e 30 %, respectivamente para as amostras de *wet-blue* e *wet-white* correspondente à temperatura de 500 °C.

Por outro lado, é possível observar para ambos os resíduos que a tendência do rendimento de carbonização, aproximadamente a partir da temperatura de 700 °C, é de se manter constante, significando assim que a carbonização completa do material ocorre para temperaturas superiores a 700 °C, tal como se tinha verificado no ensaio de TG.

Tendo como por base esta informação e os resultados da análise termogravimétrica, ambos os resíduos foram carbonizados à temperatura de 800 °C, e posteriormente activados física e quimicamente a 940 °C.

3.3. Caracterização dos precursores carbonizados

Os carbonizados obtidos foram caracterizados quantitativamente em termos de teor em voláteis, carbono fixo e teor em cinzas. Como já referido no item 2.5.2 do capítulo 2, a análise imediata consistiu em submeter os vários tipos de carbonizados, a dois tipos de atmosfera (N₂ e ar) durante um patamar isotérmico, após aquecimento em atmosfera inerte. Um exemplo gráfico da análise efectuada é apresentado pela Figura 3.3 e Figura 3.4. A Figura 3.3 representa a perda de massa em função da temperatura na fase de aquecimento, e a Figura 3.4 representa a fase do patamar isotérmico a 900 °C, em atmosfera de ar.

Como o comportamento dos restantes carbonizados são semelhantes aos apresentados nas Figura 3.3 e 3.4, apenas se irá fazer referência a um dos ensaios da análise imediata, nomeadamente ao ensaio do carbonizado à temperatura de 500 °C. As restantes figuras encontram-se no Anexo C do presente trabalho.

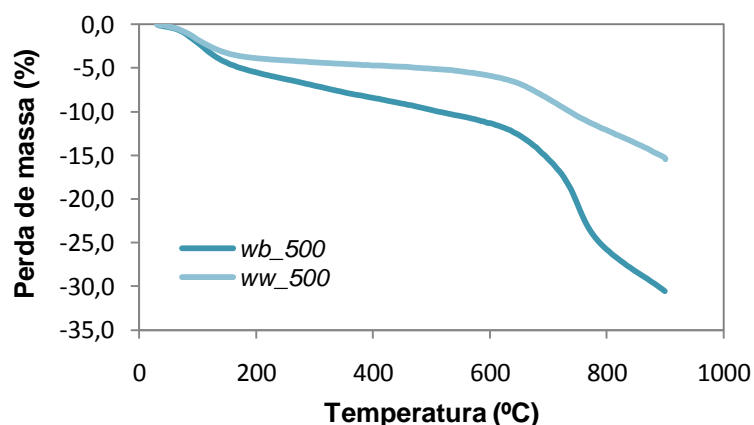


Figura 3.3. Evolução da perda de massa em atmosfera inerte dos precursores *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 500 °C.

Relativamente à Figura 3.3, à semelhança da Figura 3.1, na presença de N_2 observa-se uma perda de massa a aproximadamente 100 °C, correspondente à perda de humidade. No intervalo de temperaturas entre os 100 e os 900 °C a perda de massa verificada corresponde à libertação de voláteis, sendo essa libertação mais significativa para o carbonizado preparado a partir do resíduo *wet-blue*.

No entanto, o comportamento de perda de massa é distinto do comportamento anteriormente observado para os precursores. Isto dever-se-á ao facto de ao aplicar o tratamento térmico (carbonização), levar a alterações na estrutura dos precursores.

Na presença de ar, pela análise da Figura 3.4, e atendendo ao declive das rectas, observa-se que ambos os precursores gasificam aproximadamente do mesmo modo. No entanto verifica-se que o teor em carbono fixo é menor no caso do *wet-blue*.

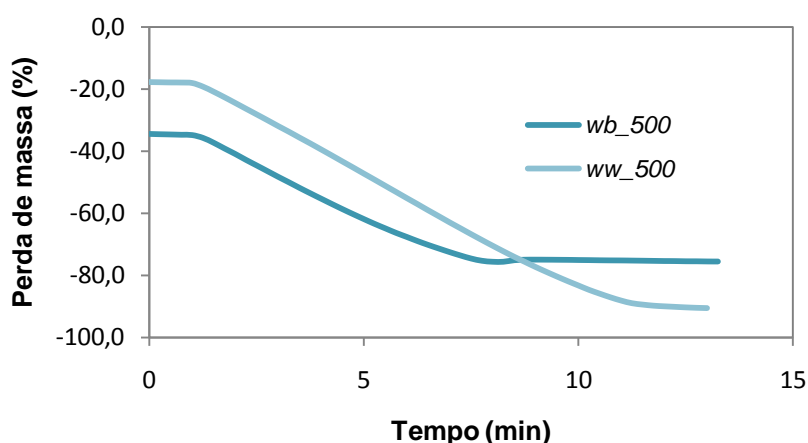


Figura 3.4. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos precursores *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 500 °C.

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores obtidos por análise imediata para os teores em voláteis, em carbono fixo (C_{fixo}) e em cinzas para os precursores carbonizados às temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, bem como o rendimento associado a cada carbonização efectuada.

Tabela 3.2. Resultados da análise imediata para os carbonizados a diferentes temperaturas dos precursores, *wet-blue* e *wet-white*.

Amostra	$T_{\text{carb.}}$ (°C)	η (%)	voláteis (% m/m)	C_{fixo} (% m/m)	Cinzas (% m/m)
<i>wb_500</i>	500	41	32,8	42,2	25,1
<i>wb_600</i>	600	37	28,1	53,3	18,9
<i>wb_700</i>	700	31	22,9	46,0	31,1
<i>wb_800</i>	800	32	20,6	44,4	35,1
<i>ww_500</i>	500	30	16,1	75,6	8,3
<i>ww_600</i>	600	28	12,1	74,5	13,4
<i>ww_700</i>	700	28	11,7	80,9	7,4
<i>ww_800</i>	800	25	8,8	80,6	10,6

Pela análise da Tabela 3.2, observa-se a influência do aumento da temperatura nos teores em voláteis, carbono fixo (C_{fixo}) e no teor em cinzas, bem como no rendimento em carbonizado, como já visto anteriormente. Verifica-se deste modo que com o aumento da temperatura de carbonização diminui o teor em voláteis nos carbonizados de ambos os resíduos. Tendo como base os valores da análise imediata obtidos para os precursores de *wet-blue* e *wet-white*, verifica-se um aumento significativo no teor em carbono fixo dos carbonizados. Segundo a literatura, o teor em carbono deve aumentar com o aumento da temperatura de carbonização. Para ambas as séries de carbonizados verifica-se, de uma forma geral, um aumento do teor em carbono fixo com o aumento da temperatura de carbonização.

De modo a caracterizar texturalmente os precursores carbonizados procedeu-se à determinação das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K. No entanto, não são apresentados quaisquer resultados, pelo facto de se ter verificado, para todos os carbonizados, uma baixa capacidade de adsorção para o N_2 a 77 K, o que permite concluir que estes materiais não possuem uma porosidade significativa.

3.3.1. Activação física com dióxido de carbono

Para a preparação de carvões activados pelo método de activação física, usando como agente activante o dióxido de carbono, utilizaram-se os precursores carbonizados à temperatura de 800 °C. A activação foi realizada à temperatura de 940 °C, durante a qual se

fez variar o tempo de activação. Para estudar a influência do tempo de activação nas propriedades texturais dos carvões activados procedeu-se à caracterização por adsorção de N_2 a 77 K. A representação gráfica das isotérmicas de adsorção dos activados a partir dos carbonizados de ambos os precursores é apresentada na Figura 3.5 e na Figura 3.6. A referência de cada série de carvões activados preparados inclui o tipo de precursor utilizado (wb ou ww), o tipo de agente activante (CO_2), e o tempo de activação em minutos (20", 40" e 60").

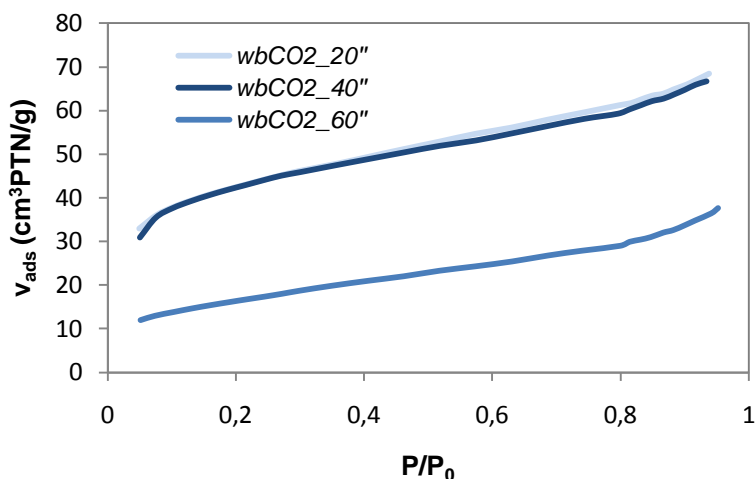


Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção N_2 , dos carvões activados obtidos a partir de carbonizado de *wet-blue* a diferentes tempos de activação.

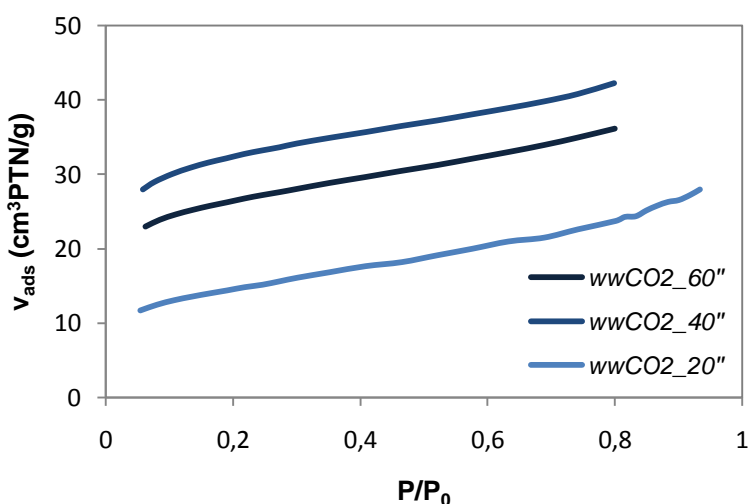


Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção em N_2 , dos carvões activados obtidos a partir de carbonizado de *wet-white* a diferentes tempos de activação.

Segundo a classificação da IUPAC, as isotérmicas obtidas para os carvões activados de *wet-blue* e *wet-white* são do tipo IV, característica de sólidos que possuem

predominantemente mesoporos e macroporos. Pela observação da forma das isotérmicas, verifica-se que o volume de microporos é baixo, e a inclinação da isotérmica para valores de pressão relativa superiores a 0,2 é devida à adsorção nos mesoporos e macroporos.

Para a série de activados preparados a partir dos carbonizados de *wet-blue*, Figura 3.5, o aumento do tempo de activação de 20 para 40 minutos não teve qualquer influência nas propriedades texturais dos carvões. Isto deve-se ao facto de apresentarem valores de queima bastante próximos que conduzem a carvões activados com valores de área superficial específica, volume de microporos e área superficial externa muito semelhantes, tal como se pode verificar na Tabela 3.3. No entanto, o carvão activado obtido para o tempo activação de 60 minutos, contrariamente ao esperado, apresenta um menor volume adsorvido. Tal facto poderá estar relacionado com o elevado grau de queima associado a este carvão, pois a queima excessiva do material leva a uma destruição da superfície. Salienta-se ainda a diferença existente entre as curvaturas das isotérmicas na gama de pressões relativas inferior a 0,2, de onde se poderá concluir que o carvão activado para o maior tempo de activação, maior grau de queima, apresenta um baixo volume de microporos e uma maior quantidade de mesoporos e macroporos, quando comparado com os restantes carvões da série *wet-blue*.

Para os carvões activados a partir do carbonizado de *wet-white*, Figura 3.6, verifica-se que com o aumento o tempo de activação de 20 para 40 minutos, um aumento da quantidade de N₂ adsorvida, devido a um maior desenvolvimento da estrutura porosa. Para o carvão activado obtido com um tempo de activação de 60 minutos, observa-se um decréscimo do volume de N₂ adsorvido. Tal como o sucedido para o wbCO₂ activado durante 60 minutos, o grau de queima (G.Q.) é bastante elevado, podendo ser a origem da deslocação da isotérmica para menores valores de volume de N₂ adsorvido.

Pela análise das isotérmicas de adsorção em N₂ a 77 K determinou-se a área superficial específica, por aplicação do método BET na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,25 (S_{BET}). Para pressões relativas elevadas, por aplicação do método-t, determinaram-se o volume de microporos (V_{micro}), a área superficial de microporos (S_{micro}), e área superficial externa (S_{ext}), sendo esta constituída por área relativa a mesoporos e macroporos. A Tabela 3.3 resume toda a informação referente às propriedades texturais dos carvões activados obtidos a partir dos resíduos de *wet-blue* e *wet-white*, preparados com diferentes tempos de activação.

Tabela 3.3. Caracterização textural obtida por adsorção de N₂ a 77 K dos carvões activados fisicamente com dióxido de carbono à temperatura de 940 °C, a partir dos precursores *wet-blue* e *wet-white*.

Amostra	Tempo de activação (min)	G.Q. (%)	Eq. em azul de metileno (g/100g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ext.} (m ² /g)
<i>wbCO₂_20''</i>	20	19	6	148	0,061	116	32
<i>wbCO₂_40''</i>	40	23	10	152	0,060	120	32
<i>wbCO₂_60''</i>	60	50	25	59	0,002	6	53
<i>wwCO₂_20''</i>	20	26	2	51	0,017	33	19
<i>wwCO₂_40''</i>	40	45	5	118	0,044	97	21
<i>wwCO₂_60''</i>	60	65	6	96	0,034	73	21

Pela análise da Tabela 3.3 pode-se verificar que um aumento do tempo de activação promove um aumento do grau de queima (G.Q.), e conseqüentemente uma diminuição do rendimento em carvão activado. Em termos dos valores equivalentes em azul de metileno, os carvões activados apresentam resultados semelhantes, à excepção do carvão activado resultante do tempo de activação de 60 minutos. O seu elevado valor significa que tem uma elevada capacidade de adsorção para moléculas de grande dimensão, característica de sólidos mesoporosos e macroporosos. Relativamente à área superficial específica, contrariamente ao esperado, para ambos os carvões activados preparados com o maior tempo de activação (60 minutos) não se verificou um aumento da área superficial específica. Tal facto poderá estar associado aos valores de grau queima obtidos, tal como já foi referido anteriormente. Comparando os resultados obtidos com as duas séries, a série de carvões activados preparados a partir do carbonizado de *wet-blue* exhibe melhores propriedades texturais.

À excepção do carvão activado *wbCO₂_60''*, o volume de microporos é superior no caso dos carvões activados a partir de *wet-blue* quando comparados com os carvões obtidos a partir do *wet-white*.

3.1.2. Activação química com o hidróxido de potássio

A activação química tem sido alvo de estudo por diversos autores devido a uma melhoria significativa das propriedades texturais face à activação física. Geralmente designa-se por activação química a impregnação do precursor com um agente activante, seguida da sua carbonização. No entanto, neste trabalho não só se preparam carvões activados por impregnação do precursor mas como também por impregnação do precursor carbonizado. O agente usado na impregnação foi o hidróxido de potássio, e o estudo incidiu

na variação da razão mássica hidróxido de potássio:precursor. As razões utilizadas foram 0,5:1 e 1:1 no caso dos precursores, e 0,5:1, 1:1 e 3:1 no caso dos precursores carbonizados. Os carbonizados usados para a impregnação foram obtidos à temperatura de 800 °C e activados à temperatura de 940 °C. De modo a caracterizar os carvões obtidos em termos de teor em voláteis, teor carbono fixo e teor em cinzas, procedeu-se à realização da análise imediata. Para a caracterização textural efectuou-se a determinação das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K.

É de salientar o facto de que usando o resíduo *wet-white* apenas se preparou carvão activado por activação química a partir da impregnação do precursor na razão 1:1. Nas Figuras 3.7 a 3.10 são apresentadas as curvas de TG da análise imediata para os carvões preparados com as razões 1:1 e 0,5:1, por impregnação dos precursores e dos precursores carbonizados a partir do *wet-blue*. Para os dois tipos de análises efectuadas, os carvões utilizados foram os carvões após a remoção do hidróxido de potássio.

Tal como o sucedido no item 3.3.1 relativo aos resultados da activação física, a apresentação das figuras relativas à análise imediata estão subdivididas para uma melhor compreensão das mesmas. A Figura 3.7 e a Figura 3.9 dizem respeito à perda de massa observada no aquecimento em atmosfera inerte dos carvões e a Figura 3.8 e a Figura 3.10 à perda de massa a temperatura constante numa atmosfera de ar. A designação de cada carvão compreende o tipo de precursor (wb) seguido da letra c no caso da impregnação ter sido efectuada no precursor já carbonizado, o tipo de agente utilizado (KOH) e a razão hidróxido de potássio: precursor.

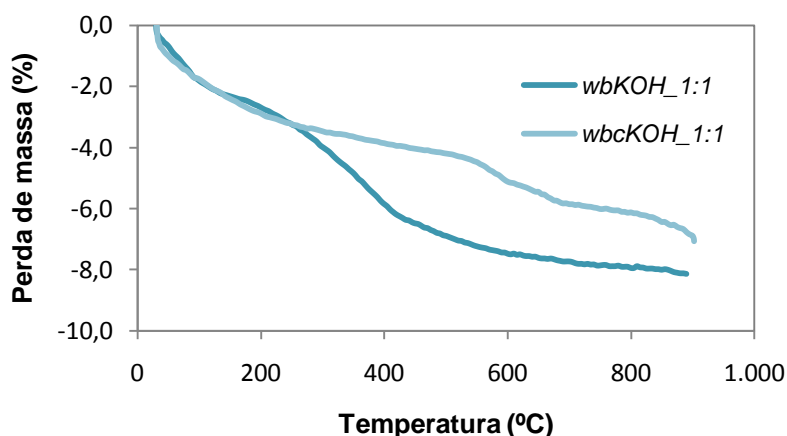


Figura 3.7. Evolução da perda de massa em atmosfera inerte, para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 1:1.

Na Figura 3.7, após a primeira perda de massa correspondente ao teor de humidade, verifica-se, a partir dos 300 °C até aos 900 °C, uma diferença na evolução de perda de

massa sofrida pelos carvões activados. Para esse intervalo de temperaturas, o carvão activado resultante da impregnação do carbonizado apresenta uma menor perda de massa. Tal é devido à estabilidade adquirida pelo material no pré-tratamento térmico efectuado (carbonização). A perda de massa neste intervalo de temperatura corresponde ao teor em voláteis das amostras.

Após o aquecimento, a amostra foi sujeita a uma atmosfera de ar a temperatura constante (900 °C), de modo a determinar o teor em carbono fixo e o teor em cinzas. A representação gráfica é dada pela Figura 3.8.

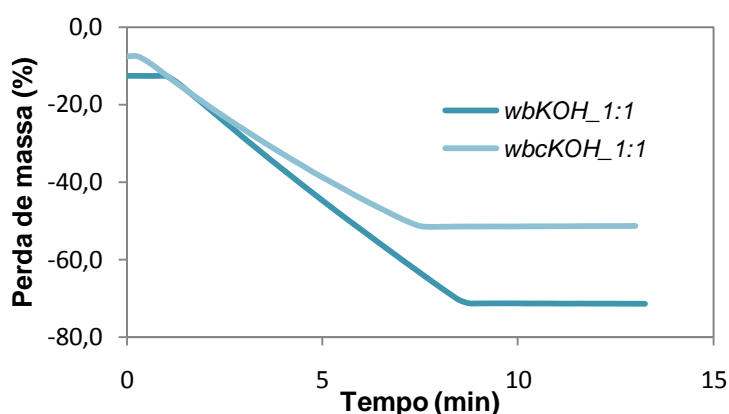


Figura 3.8. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 1:1.

Tal como o observado na Figura 3.7, a perda de massa do carvão preparado por impregnação do carbonizado é menor, mesmo quando este é exposto a uma atmosfera de ar. A justificação para tal acontecimento é devido à estabilidade da amostra conferida pela etapa de carbonização. Atendendo ao declive da recta, observa-se que a gasificação do carvão activado preparado por impregnação do precursor dá-se mais rapidamente.

Como já foi referido anteriormente, preparou-se uma série de carvões activados com diferentes razões de impregnação. A Figura 3.9 e Figura 3.10 são referentes à análise imediata dos carvões preparados com razão hidróxido de potássio:precursor de 0,5:1.

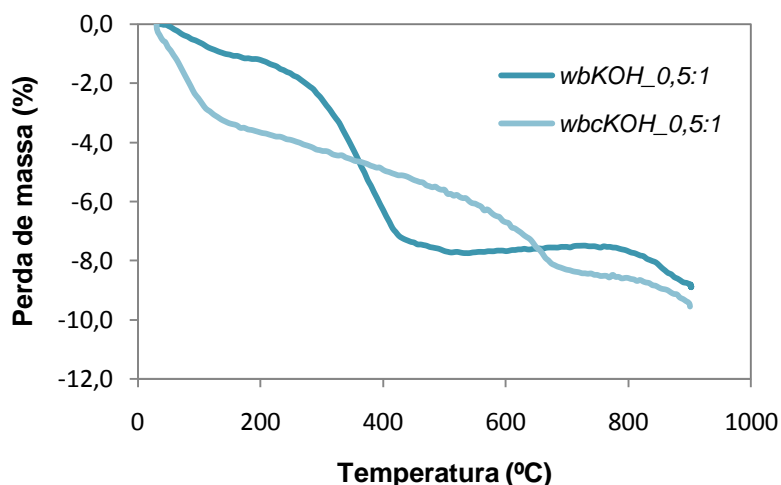


Figura 3.9. Evolução da perda de massa em atmosfera inerte para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 0,5:1.

Tal como o sucedido para carvão activado *wbcKOH_1:1*, verifica-se, para um dado intervalo de temperaturas (200 a 900 °C), que a perda de massa do carvão activado *wbcKOH_0,5:1* ocorre mais lentamente do que a do carvão activado por impregnação do precursor (*wbKOH_0,5:1*).

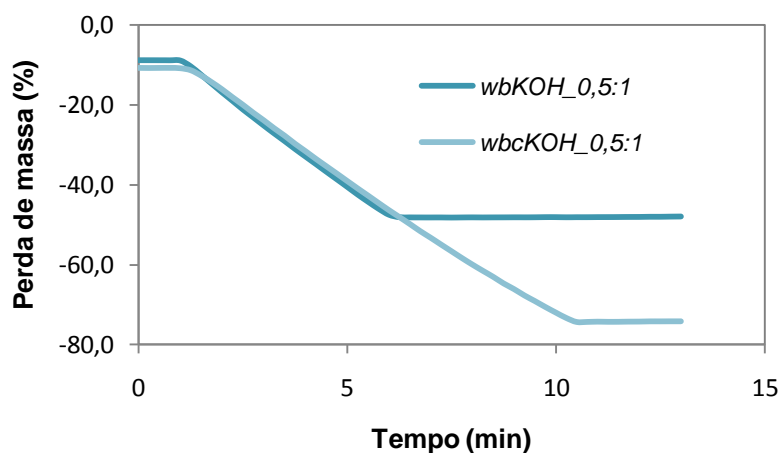


Figura 3.10. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar para os carvões activados preparados com a razão KOH:precursor de 0,5:1.

Quanto à perda de massa dos carvões quando submetidos a uma atmosfera de ar, verifica-se que ambos gasificam do mesmo modo, com a diferença de que ocorre uma maior perda de massa para o carvão obtido por impregnação do carbonizado, contrariamente ao observado pela Figura 3.8. Devido à não conformidade destes ensaios quando comparados com os obtidos para os carvões activados na razão de 1:1, haveria a necessidade de efectuar uma nova análise.

Na Tabela 3.4, estão resumidos os valores obtidos por análise imediata dos carvões activados preparados a diferentes razões de impregnação hidróxido de potássio:precursor.

Tabela 3.4. Resultados da análise imediata, bem como os valores do rendimento antes e após a lavagem para os carvões activados com diferentes razões de impregnação.

	η_{KOH} (%)	η (%)	Voláteis (% m/m)	C_{fixo} (% m/m)	Cinzas (% m/m)
<i>wbKOH_0,5:1</i>	29	12	8	39	53
<i>wbKOH_1:1</i>	25	10	11	60	29
<i>wbcKOH_0,5:1</i>	72	52	8	65	27
<i>wbcKOH_1:1</i>	64	36	6	44	50

Na Tabela 3.4 é apresentado o rendimento do processo de activação, antes e após remoção do agente activante por lavagem, designado respectivamente de η_{KOH} e η . Tendo em conta os valores obtidos, verifica-se que os rendimentos após a lavagem dos carvões são menores. Tal facto deve-se à remoção do hidróxido de potássio da estrutura porosa dos carvões. Por outro lado, observa-se que um aumento da razão de impregnação leva a uma diminuição do rendimento em carvão activado. Isto deve-se ao facto de o hidróxido de potássio permitir uma maior desobstrução dos poros do material, levando a uma maior perda de massa, nomeadamente de voláteis, tal como observado pela referida tabela.

Recorrendo novamente à adsorção de azoto a 77 K, procedeu-se à caracterização textural dos carvões activados.

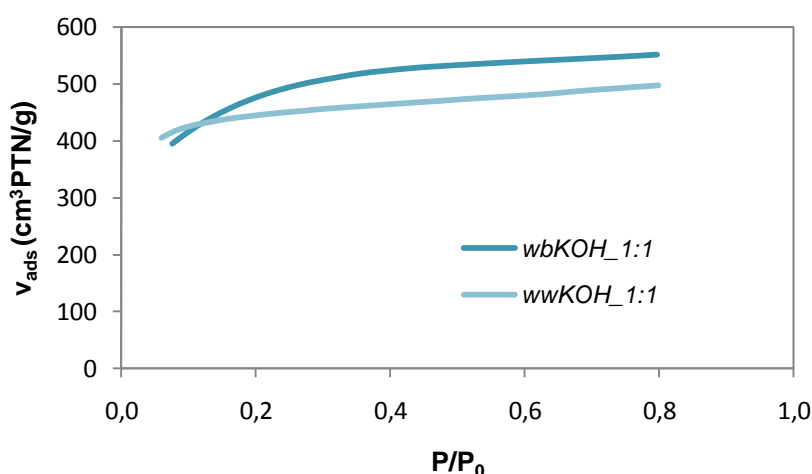


Figura 3.11. Isotérmicas de adsorção em N_2 a 77 K, para os carvões activados preparados por impregnação com KOH dos precursores *wet-blue* e *wet-white*.

Na Figura 3.11 são apresentadas as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K dos carvões activados quimicamente com KOH, razão de 1:1, a partir dos precursores *wet-blue* e *wet-white*. Verifica-se que as isotérmicas obtidas para os carvões activados são do tipo I, característica de materiais microporos. Para baixas pressões relativas a curvatura da isotérmica para o carvão activado *wwKOH_1:1* é mais fechada que a curvatura da isotérmica para o carvão activado *wbKOH_1:1*. A maior curvatura da isotérmica para baixas pressões relativas indica a existência de uma distribuição de tamanho de microporos mais larga, com microporos de dimensões perto dos mesoporos.

Para elevadas pressões relativas observa-se um aumento do volume adsorvido decorrente do preenchimento de mesoporos e macroporos traduzindo-se em termos gráficos numa recta com uma determinada inclinação.

Ainda pela análise da referida figura, observa-se que o volume adsorvido de N_2 pelo carvão activado preparado a partir de *wet-blue* é superior, significando assim uma maior capacidade de adsorção e uma maior área superficial específica. Atendendo à sua melhor capacidade de adsorção, procedeu-se apenas à preparação de novos carvões activados com diferentes razões de impregnação a partir deste precursor. Na Figura 3.12 são apresentadas as isotérmicas de adsorção para as razões de impregnação 0,5:1 e 1:1.

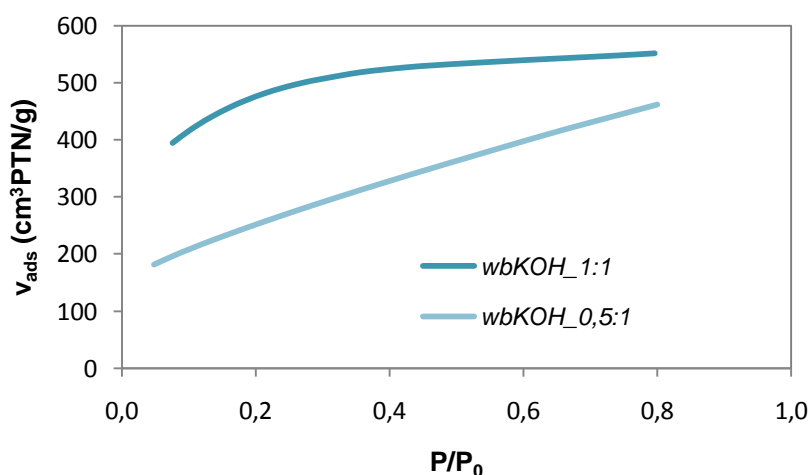


Figura 3.12. Isotérmicas de adsorção em N_2 a 77 K para os carvões preparados a partir da impregnação dos precursores.

Pela observação da Figura 3.12 verifica-se que, aumentando a razão de impregnação no precursor, a capacidade de adsorção do carvão activado obtido aumenta. Observa-se também a influência da razão de impregnação na forma das isotérmicas, aumentando a curvatura da isotérmica na gama de pressões relativas inferior a 0,2. Aumentando a razão de impregnação ocorre um maior desenvolvimento da estrutura porosa. No caso do carvão activado de menor razão de impregnação (*wbKOH_0,5:1*), a isotérmica é do tipo IV. A

inclinação da isotérmica é maior do que a do carvão de maior razão de impregnação, indicando que o carvão activado possui uma distribuição de tamanho de mesoporos mais larga e heterogénea. Para os carvões activados de maior razão *wbKOH_1:1*, a isotérmica é do tipo I, característica de sólidos microporosos.

Como já foi referido anteriormente, na preparação de carvões activados por activação química procedeu-se não só à impregnação dos precursores mas também à impregnação dos precursores carbonizados à temperatura de 800 °C. Deste modo, na Figura 3.13 são apresentadas as isotérmicas de adsorção em N₂ a 77 K para os carvões activados preparados a partir da impregnação dos precursores carbonizados com as razões de KOH:precursor de 0,5:1, 1:1, e 3:1.

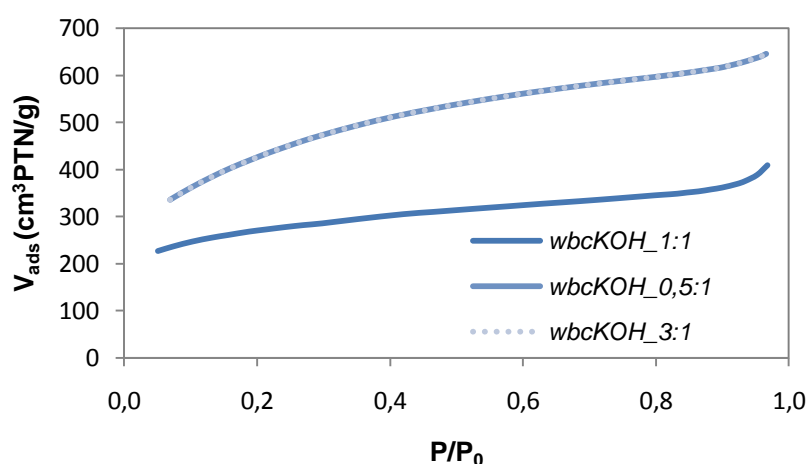


Figura 3.13. Isotérmicas de adsorção em N₂ a 77 K para a série de carvões preparados a partir dos carbonizados impregnados.

Como é possível observar há uma coincidência das isotérmicas referentes aos carvões activados para a maior e menor razão, apresentando uma maior capacidade de adsorção do que o carvão preparado na razão de 1:1. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotérmicas apresentadas são do tipo IV. Para baixas pressões relativas ocorre o preenchimento de microporos verificando-se que os carvões activados preparados com a razão 0,5:1 e 3:1 apresentam uma distribuição de tamanho de microporos mais heterogénea. Para pressões relativas elevadas ocorre um aumento do volume de N₂ adsorvido, devido ao preenchimento dos poros de maior dimensão, mesoporos e macroporos, levando ao aparecimento de uma recta de determinada inclinação.

Pela análise das isotérmicas por aplicação dos métodos BET e t, procedeu-se à determinação da área superficial específica, do volume de microporos, da área superficial de microporos e da área superficial externa. Na Tabela 3.5. estão compilados todos os valores obtidos para os vários carvões activados preparados.

Tabela 3.5. Caracterização textural obtida por adsorção de N₂ a 77 K dos carvões activados quimicamente com hidróxido de potássio à temperatura de 940 °C, a partir dos precursores impregnados e dos precursores carbonizados impregnados.

Amostra	η_{KOH} (%)	η (%)	Eq. azul de metileno (g/100g)	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)
<i>wbKOH_0,5:1</i>	29	12	- ²	894	0,182	314	580
<i>wbKOH_1:1</i>	25	10	29	1696	0,776	1618	78
<i>wwKOH_1:1</i>	18	3	29	1665	0,663	1560	106
<i>wbcKOH_0,5:1</i>	72	52	26	1504	0,598	1129	375
<i>wbcKOH_1:1</i>	64	36	20	1145	0,507	1095	51
<i>wbcKOH_3:1</i>	41	28	- ²	1507	0,596	1130	377

Atendendo aos valores registados na Tabela 3.5, verifica-se que o aumento da razão de impregnação conduz a uma diminuição do rendimento η_{KOH} . Na activação química o agente activante é incorporado nas partículas de precursor e reage com os produtos resultantes da sua decomposição térmica, reduzindo a evolução de matéria volátil e inibindo o encolhimento das partículas. No entanto, para elevadas concentrações de agente activante pode ocorrer a destruição da matriz carbonada, tendo como consequência uma diminuição do rendimento.

Do mesmo modo, observa-se uma diminuição do rendimento após a lavagem do carbonizado quando comparado com o rendimento obtido tendo em consideração o hidróxido de potássio no carvão activado. Tal acontecimento deve-se ao facto de se remover o hidróxido de potássio da estrutura porosa dos carvões na etapa de lavagem.

Aumentando a razão do agente activante nos precursores e nos precursores carbonizados, observa-se um incremento da área superficial específica. Os carvões activados preparados com a razão de 1:1, apesar de apresentarem uma área superficial específica menor, a contribuição dos microporos para a área superficial específica é de cerca de ~ 95 % no caso do *wbKOH_1:1* e ~ 96 % no caso do *wbcKOH_1:1*.

Relativamente à capacidade de adsorção dos carvões activados em equivalentes de azul de metileno, todos apresentam valores elevados, independentemente do tipo de precursor utilizado e da razão mássica de impregnação. No entanto, o carvão activado *wbcKOH_1:1* apresenta um valor elevado mas mais baixo que os restantes carvões. Este carvão activado apresenta uma menor área superficial específica e uma elevada

² Não apresenta valor em equivalentes em azul de metileno por não ser possível a realização do teste por falta de massa em carvão activado.

percentagem de área superficial devida a microporos, o que resulta numa menor capacidade para remoção de moléculas de grande dimensão, tal como se pode observar na Tabela 3.5.

Após a preparação de carvões activados por ambos os métodos (activação física e química), e tendo como base os resultados apresentados no presente item e no item 3.3.2, constatou-se que a activação química origina carvões essencialmente microporosos com áreas superficiais específicas mais desenvolvidas. Verificou-se um aumento do volume de microporos dos carvões activados preparados por activação química com KOH.

3.4. Remoção de cor

Atendendo às boas propriedades texturais que os carvões activados apresentam, estes são amplamente aplicados em processos de adsorção, nomeadamente na remoção da cor de efluentes ou na remoção selectiva de um componente de uma corrente gasosa. Deste modo, na tentativa de efectuar um ensaio preliminar de adsorção, seleccionaram-se dois carvões activados preparados no decorrer deste trabalho, *wbKOH_1:1* e o *wbcKOH_0,5:1*. Na selecção teve-se em conta as propriedades texturais dos carvões activados preparados bem como, no caso dos carvões preparados pelo método de activação química, a razão hidróxido:precursor usada na impregnação.

O carvão activado *wbKOH_1:1* foi utilizado na remoção da cor de um efluente da indústria de curtumes. O efluente usado consiste numa mistura de efluentes resultantes da lavagem, neutralização, recurtume e engorduramento da pele tendo sido sujeito a um pré tratamento físico/químico (coagulação/floculação). O carvão activado foi colocado em contacto com o efluente durante 64 horas, tendo-se conseguido uma remoção de cor de 96 %. Para além da remoção de cor, o carvão activado ainda conseguiu uma remoção da CQO de 33 %.

Relativamente ao carvão activado *wbcKOH_0,5:1*, este foi utilizado na remoção de cor de uma solução corada de Acid Black 1 de 30 ppm. Após contacto do carvão com a referida solução durante 64 horas alcançou-se uma percentagem de remoção de 99 %.

Apesar dos bons resultados obtidos na remoção de cor, os carvões activados poderão ser também bons adsorventes para a remoção selectiva de um gás de uma corrente gasosa.

4. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Este trabalho consistiu em estudar a viabilidade de produção de carvão activado usando como precursores dois tipos de resíduos sólidos da indústria de curtumes, nomeadamente *wet-blue* e *wet-white*. Para tal, efectuou-se uma análise prévia da decomposição térmica do material, análise termogravimétrica. Tendo como base os resultados obtidos, chegou-se à conclusão que o *wet-blue* apresenta uma maior estabilidade térmica, conferida talvez pela presença de crómio. É de salientar, que através desta análise observou-se também que os precursores *wet-blue* e *wet-white* deixam de apresentar perda de massa aproximadamente por volta dos 870 °C e 550 °C, respectivamente. Deste modo, chegou-se à conclusão que a etapa de carbonização teria que ser efectuada a uma temperatura superior para garantir a carbonização completa dos materiais. Para complementar e corroborar a informação obtida pela análise termogravimétrica, várias amostras de *wet-blue* e *wet-white* foram carbonizadas sob uma atmosfera inerte às temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C. Para além do estudo, da influência da temperatura na etapa de carbonização, poder-se-iam variar outros parâmetros tais como, a velocidade de aquecimento e o caudal de gás de arraste, para um estudo mais completo e aprofundado da referida etapa. Inclusive, para complementar o estudo efectuado, que incidiu unicamente no rendimento em carbonizado, poder-se-ia estudar o rendimento dos restantes produtos da decomposição térmica e analisar possíveis valorizações dos mesmos.

Para a preparação de carvões activados recorreu-se a dois tipos de metodologias: activação física e activação química. Na activação física utilizou-se como agente activante o dióxido de carbono enquanto que para a activação química recorreu-se ao hidróxido de potássio como agente activante para a impregnação dos precursores e dos precursores carbonizados.

Relativamente à activação física, procedeu-se à preparação de carvões activados para vários tempos de activação, 20 40 e 60 minutos. Deste modo concluiu-se que o aumento do tempo de activação promove um aumento do grau de queima. Por sua vez, contrariamente ao esperado, não ocorre sempre um acréscimo da área superficial específica. Desta forma, haveria a necessidade de efectuar um maior número de réplicas para confirmar os resultados obtidos. No entanto, recorrendo à análise das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K por aplicação do método BET e método t para baixas e altas pressões relativas, respectivamente, chegou-se à conclusão que os carvões activados obtidos a partir do resíduo *wet-blue* apresentam melhores propriedades texturais quando comparadas com as dos carvões activados obtidos a partir do resíduo *wet-white*.

Na activação química procedeu-se ao estudo do efeito da razão da impregnação nas características texturais finais dos carvões activados. As razões mássicas de impregnação hidróxido de potássio:precursor foram 0,5:1, 1:1 e 3:1. Para a impregnação dos precursores apenas se usaram as razões de 0,5:1 e 1:1.

Tendo como base os resultados obtidos chegou-se à conclusão que no caso dos carvões activados preparados pela impregnação do precursor, o aumento da razão de impregnação leva a uma diminuição do rendimento em carvão activado. Após a lavagem dos carvões activados o rendimento sofre uma diminuição devido à remoção do hidróxido de potássio da estrutura porosa dos carvões. É de salientar que a impregnação do agente activante nos precursores origina carvões activados com maior área superficial específica quando comparados, para a mesma razão de impregnação, com os carvões activados preparados por impregnação dos precursores carbonizados (exemplo: $S_{BET} \text{ } wbKOH_1:1$ é de 1696 m²/g e $S_{BET} \text{ } wbcKOH_1:1$ é de 1145 m²/g). No entanto, a preparação do carvão *wbcKOH_1:1*, atendendo aos valores obtidos de área superficial específica para a gama de carvões preparados por impregnação dos precursores, teria que ser repetida para a confirmação dos resultados obtidos. O precursor *wet-white* foi apenas utilizado na preparação de carvão activado por impregnação do precursor na razão de 1:1.

De entre os vários carvões activados preparados por ambos os métodos utilizados chegou-se à conclusão que o método de activação química permite um maior desenvolvimento da estrutura porosa dos materiais, e conseqüentemente a melhores propriedades texturais. A melhor área superficial obtida pelo método de activação física foi $S_{BET} = 152 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondente à amostra *wbCO₂_40* e pelo método de activação química foi $S_{BET} = 1696 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondente à amostra *wbKOH_1:1*.

Concluiu-se também que os carvões preparados por activação química são essencialmente microporos. O carvão activado obtido pela impregnação do precursor na razão de 1:1, em termos de área superficial específica, foi o melhor carvão activado preparado.

Tendo em conta a incoerência de alguns valores obtidos em ensaios efectuados, nomeadamente na análise imediata do *wbKOH_05:1*, haveria a necessidade de os repetir para verificar a (não) conformidade dos mesmos. Devido à dificuldade encontrada na impregnação dos precursores para elevadas razões de impregnação poder-se-ia efectuar uma análise do efeito do tempo e da temperatura de activação, nas características texturais dos carvões activados.

Para a realização de ensaios de adsorção, devido à quantidade disponível de material e atendendo às características texturais dos existentes, usaram-se os carvões *wbKOH_1:1* e *wbcKOH_0,5:1*. O carvão activado *wbKOH_1:1* foi utilizado para a remoção da cor de um efluente da indústria de curtumes e o *wbcKOH_0,5:1* para a remoção de cor de uma solução de corante Acid Black 1. Após 64 horas de contacto dos carvões com as referidas soluções

alcançaram-se cerca de 96 % de remoção da cor do efluente da indústria de curtumes, e cerca de 99 % na remoção da cor de uma solução de corante Acid Black 1. No caso do efluente da indústria de curtumes, para além da remoção da cor, conseguiu-se uma remoção de aproximadamente 33 % da CQO.

O estudo de adsorção efectuado consistiu somente em ensaios preliminares de remoção de cor pelo que, em trabalhos futuros, era conveniente realizar um estudo mais detalhado.

Com o trabalho efectuado conclui-se que por activação química com KOH dos resíduos de *wet-blue* e *wet-white* se obtêm carvões activados com boas propriedades texturais, elevadas áreas superficiais específicas e elevado volume de microporos, quando comparadas com as dos carvões activados resultantes da activação física. Verificou-se que ambos os resíduos são bons precursores para a produção de carvão activado, mais propriamente recorrendo à activação química, reduzindo assim o volume de resíduos da indústria de curtumes destinados ao aterro.

Lista de referências bibliográficas

Agência Portuguesa do Ambiente. "APA - Instrumentos - Licenciamento Ambiental (PCIP) - Documentos de Referência (BREF)"

<http://www.apambiente.pt/Instrumentos/LicenciamentoAmbienta/BREF/Paginas/default.aspx> (acedido em 25 de Agosto de 2010)

Ahmadpour, A. D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation . *Carbon*, volume 34, Issue 4 , pp. 471-479.

Alves, C., 2009. *Tratamento de águas de abastecimento*. Porto: Publindustria.

Aquim, P.M.; Guterres, M.; Tessaro, I. Setembro de 2004. Indústria do couro – análises químicas da pele e do banho nos processos de ribeira e de curtimento. Porto Alegre, Rio grande do sul: COBEQ. (versão PDF descarregada em 6 de Abril de 2010)

Adzet, J., "Tecnología del cuero, Volume IV", 1995, Estidios Cícero, Barcelona.

Bansal, R. D., 1988. *Active carbon*. New York: Ed. Marcel Dekker.

Chand Bansal, M. G., 2005. *Activated Carbon adsorption*. 1 Edition, CRC Press.

Dawson, E. A., 2003. An investigation of the porosity of carbons prepared by constant rate activation in air . *Carbon, Volume 41, Issue 3* , pp. 571-578.

Figueiredo, J. L, Pereira, N. F. R, Freitas, M. M. A., Órfão, J. J. M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon, volume 37, Issue 9* pp 1379-1389.

Gil, R.R, Girón, R. P, Ruiz B., Lozano, M. S., Martinm M.J, Fuente, E. Novembro de 2009. (Valorization of solid wastes from the leather industry: preparation of activated carbon by thermochemical process. Madrid, Espanha. (versão PDF do documento descarregada a 2 de Abril de 2010).

European Commission Environment.

http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm (acedido em 17 de Março de 2010)

Gnam, D. H. *Fabricación de curtidos*. Barcelona: Gustavo Gil, S.A.

Jornal Oficial da União Europeia. 15 de Janeiro de 2008. DIRECTIVA 2008/1/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. (versão PDF do documento descarregada em 17 de Março 2010)

- Kantarli, I. C., 2010. Activated carbon from leather shaving wastes and application in removal of toxic materials . *Journal of Hazardous Materials*, volume 179, Issues 1-3 , pp. 348-356.
- Leofanti, G. P., 1998. *Catalysis Today*. Volume 41, Issues 1-3 , pp. 207-219.
- Maciá-Agulló, J. A.-A.-S., 2004. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs chemical activation. *Carbon*, volume 42, Issue 7 , pp. 1367-1370.
- Molina-Sabio, M. G.-R.-E., 1996. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, volume 34, Issue 4 , pp. 505-509.
- Montané, D., Torné-Fernández, V., Fierro, V., 2005. Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chem. Eng. J.* 106, pp 1–12.
- Morais, Leonilde Cristina de Pinho, 2005. Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica. (versão PDF descarregada em 28 de Maio de 2010)
- Nogueira, C. A., 2000. *Guia técnico do sector de curtumes* . Lisboa: INETI.
- Oliveira, L. C., 2008. Preparation of activated carbon from leather waste: Anew material containing small particle of chromium oxide. *Letters*, Volume 62, Issues 21-22 , pp. 3710-3712.
- Özçimen, D. E.-M., 2008. A study on the carbonization of grapessed and chestnut shell. *Fuel Processing Technology*, volume 89, Issue 11 , pp. 1041-1046.
- Park, S.-J. J.-Y., 2002. Preparation of activated carbons derived from KOH-impregnated resin. *Carbon*, Volume 40, Issue 11 , pp. 2021-2022.
- R. Lide, David, 1991-1992, “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, 72nd Edition, Special Student Edition (falta local)
- Rodriguez-Reinoso, F. a.-S., 1988. “*Chemistry and Physics of Carbon*”. New York: P.A. Thower, Marcel Dekker.
- Rodriguez-Reinoso, F. M.-S., 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in colloid and interface Science*, volumes 76-77 , pp. 271-294.
- Sangeeth, M. G., Saravanakumar, M. P., Porchelvan, P., 2009. Pollution potencial of chrome shaving generated in tanning process. *Journal of applied sciences in environmental sanitation*, volume 5, pp 11-15.

Sierras, T., Martínez, M. A., Orgilés, A. C., Ferrer, J., Morales, G., Otero, J., Dezembro de 1993. Recuperación de cromo y energía a partir de residuos de piel curtida. *MECANIPEL*, pg, 29 a 33.

Yilmaz, O. K., 2007. Conversion of leather wastes to useful products. *Resources, Conservation and Recycling*, volume 49, Issue 4 , pp. 436-448.

Anexos

A. Métodos

A.1. Determinação dos teores em crómio, humidade, matéria orgânica e mineral.

Na determinação do teor em crómio dos precursores, de acordo com a norma BS 1309:1974, determinaram-se simultaneamente os teores em humidade e os teores em matéria orgânica e mineral. A metodologia para a sua determinação é seguidamente apresentada.

Reagentes

- Ácido sulfúrico concentrado 98 % (Panreac)
(m/m) (36 N)
- Ácido perclórico 60-70 % (m/m) (Pro Analyti)
- Ácido ortofosfórico 90 % (m/m) (48 N) (Panreac)
- Solução de iodeto de potássio, recém preparada, 100 g/L (99,91 %, Analytical Reagent Grade)
- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N (0,2 M, Panreac)
- Indicador de amido, 10 g/L (100 %, Riedel – de Haën)

Material

- Matraz de 250 mL, com tampa de vidro esmerilada
- Bureta, 50 mL
- Cadinho ou cápsula de porcelana, platina ou quartzo.

Modo de proceder

- 1 Depois da amostra seca a 150 °C e calcinada a 600 °C durante 3 h, pesar rigorosamente uma determinada quantidade de cinzas para um matraz. No caso de couro curtido ao crómio pesar 2,0 g.
- 2 Adicionar 5 mL de ácido sulfúrico e 10,0 mL de ácido perclórico e aquecer à ebulição sobre uma rede metálica com chama moderada.
- 3 Colocar um funil pequeno na abertura do matraz de modo a que a água se possa evaporar sem perdas por salpicos.
- 4 Logo que a cor da mistura comece a mudar para alaranjado, baixar a chama.
- 5 Depois da mudança total de cor, aquecer suavemente durante mais dois minutos, arrefecer ao ar durante um curto espaço de tempo e depois rapidamente arrefecer em água fria e diluir o conteúdo a 200 mL aproximadamente.
- 6 Eliminar o cloro criado até este momento, fervendo durante aproximadamente 1 min.

- 7 Depois de tornar a arrefecer adicionar 15,0 mL de ácido ortofosfórico para mascarar o ferro presente e de seguida 20,0 mL de iodeto de potássio; tapar o matraz e deixar durante 10 min, ao abrigo da luz.
- 8 Depois titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, até que a solução do matraz seja de cor verde clara, usando como indicador 5 mL de solução de amido (ou uma quantidade pequena de amido em pó solúvel), adicionado perto do fim da titulação. Para a determinação do teor de crómio recorre-se à Equação A.1.

$$\text{óxido de crómio (\% em massa)} = \frac{v_1 \times 0,00253 \times 100}{m_0} \quad \text{Equação A.1}$$

em que v_1 corresponde ao volume de tiosulfato de sódio consumido em mililitros na titulação, e m_0 a massa, em gramas, de amostra de couro original.

Através da secagem e da calcinação da amostra, de acordo com o passo 1 da metodologia, determinam-se os teores em humidade e matéria orgânica/mineral, respectivamente.

$$\text{Humidade (\% em massa)} = \frac{(m_{as} - m_{ah})}{m_{ah}} \times 100 \quad \text{Equação A.2}$$

$$\text{Sólidos fixos (\% em massa)} = \frac{(m_{as} - m_{ac})}{m_{as}} \times 100 \quad \text{Equação A.3}$$

$$\text{Sólidos voláteis (\% em massa)} = \frac{m_{ac}}{m_{as}} \times 100 \quad \text{Equação A.4}$$

As abreviaturas utilizadas desde a equação A.2 à A.4, têm a seguinte designação:

m_{as} – massa da amostra seca (g)

m_{ah} – massa da amostra húmida (g)

m_{ac} – massa de amostra calcinada (g)

A.2. Número de Azul de Metileno

Para a determinação prévia da capacidade de adsorção dos precursores carbonizados e dos carvões activados, recorreu-se ao teste de azul de metileno, usando como referência a norma ASTM – C837.

Reagentes

- Azul de Metileno (100%, Fluka AG Buchs SG)
- Ácido acético (100%, Pronalab)

Modo de proceder

- 1 Pesar 100,0 mg de carvão seco, finamente dividido, num matraz de 100,0 mL.
- 2 Adicionar 25,0 mL de uma solução de azul de metileno (1,20 g/L de azul de metileno, em 5 % em volume de ácido acético).
- 3 Agitar mecanicamente durante 30 min e filtrar através de papel whatman n.º 44, rejeitando os primeiros 5,0 mL de filtrado.
- 4 Diluir rigorosamente 1:100 com uma solução 0,25 % em volume de ácido acético e medir a absorvância a 620 nm num espectrofotómetro UV-VIS da marca SHIMADZU 160A.
- 5 Determinar a quantidade absorvida, em valores equivalentes de azul de metileno, a partir da curva de calibração.

Construção da curva de calibração

Preparar as seguintes soluções de azul de metileno, com uma concentração final em ácido acético de 0,25 % em volume. Posteriormente, ler a respectiva absorvância a 620 nm e representar graficamente a absorvância em função dos valores equivalentes em azul de metileno.

Diluição	Valores equivalentes de azul de metileno
1:600	25 g/100 g
1:300	20 g/100 g
1:150	10 g/100 g
1:120	5 g/100 g

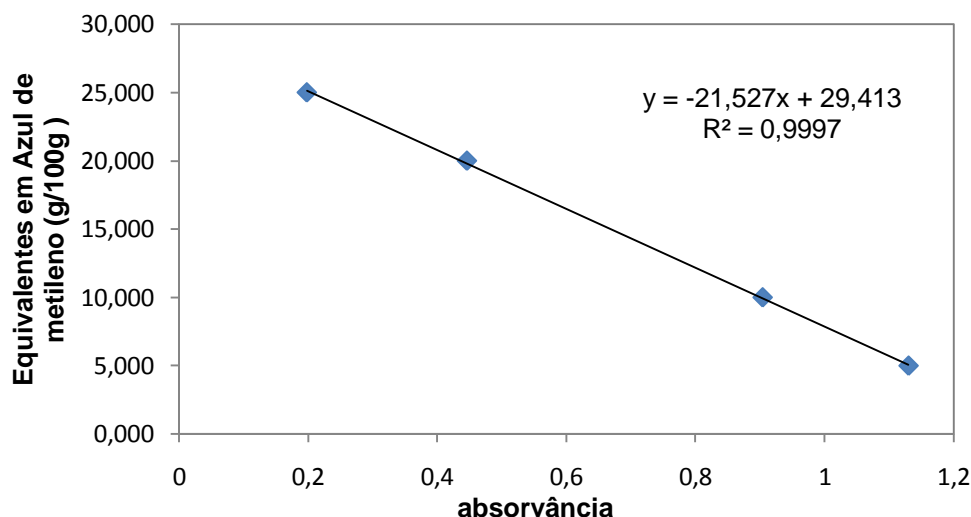


Figura A.1. Representação gráfica dos equivalentes em azul de metileno em função da absorvância dos vários padrões.

Tabela A.1. Registo da absorvância dos vários padrões.

Padrão	Equivalentes em azul de metileno (g/100g)	Absorvância
1:600	25	0,198
1:300	20	0,446
1:150	10	0,904
1:120	5	1,130

A.3. Determinação da carência química de oxigénio, CQO

- 1 Aquecer o reactor previamente da marca VELP a 150 °C durante 10 min, premindo duas vezes a tecla START. Visualizou-se então, a temperatura de operação e o tempo de digestão (120 min).
- 2 Homogeneizar a amostra e pipetar 2,50 mL de amostra para o interior de um tubo de ensaio já contendo solução digestora (1,5 mL) e solução catalisadora (3,5 mL).
- 3 Tapar o tubo rapidamente, homogeneizar e limpar cuidadosamente o seu exterior.
- 4 Repetir o procedimento com outro tubo de ensaio igual, substituindo a amostra por igual volume de água (ensaio em branco).
- 5 Colocar os tubos (branco e amostra), no reactor e deixar digerir as amostras durante 2 horas a 150 °C.

- 6 Findo este período de tempo homogeneizar bem as amostras enquanto quentes e deixar arrefecer até +/-120 °C, colocando-se então num gobelé com água fria até atingirem a temperatura ambiente.
- 7 Medir a CQO pelo método colorimétrico usando o colorímetro DR – 2000.

A.4. Determinação da cor

Para a determinação da cor real do efluente filtrou-se previamente a água desionizada (branco) e o efluente. Posteriormente colocou-se cerca de 25 mL de filtrado em duas células e determinou-se a cor pelo método colorimétrico, usando o colorímetro DR – 2000.

A.5. Determinação sólidos suspensos totais, SST

A determinação dos sólidos suspensos totais do efluente, foi efectuada pelo método colorimétrico, usando o colorímetro DR – 2000, sendo a metodologia semelhante à da determinação da cor à excepção do passo da filtração da água desionizada e do efluente.

A.6. Tratamento Coagulação/Floculação

O efluente antes de ser submetido aos ensaios de adsorção com os carvões activados preparados foi sujeito a um pré-tratamento físico-químico coagulação/floculação. Para tal, utilizou-se como agente floculante o hidróxido de cálcio (100 g/L), o qual foi adicionado a aproximadamente 400 mL de efluente, até se verificar a formação de flocos. Posteriormente, recorreu-se ao Floc Tester da marca AQUA LYTIC em que se promoveu a agitação da mistura resultante durante um minuto. Findado o tempo de agitação, deixou-se repousar durante aproximadamente 5 h, e de seguida filtrou-se o sobrenadante, o qual foi caracterizado e utilizado nos ensaios de adsorção.

B. Perfis de temperatura

O presente anexo, mostra a metodologia executada para a obtenção dos perfis de temperaturas (Anexo B1), bem como os resultados experimentais/calculados, e dos respectivos perfis (Anexo B2). Previamente, procedeu-se à limpeza do tubo do forno de pirólise, a qual foi feita com o tubo do forno de pirólise “aberto” para a atmosfera e uma temperatura de 900 °C.

O objectivo da determinação dos perfis de temperatura, consistiu em verificar se a amostra está a carbonizar à temperatura imposta na unidade de controlo.

B.1. Metodologia

1. Ligar o termopar ao multímetro em leitura contínua (estável – 29,4 mv).
2. Verificar o centro do forno (aproximadamente 22,25 cm), e marcar no termopar o ponto correspondente ao centro (ponto de referência) (marcou-se 49 cm a partir da extremidade do termopar).
3. Marcar no termopar de dois em dois centímetros para cima e para baixo a partir do ponto de referência.
4. Tirar o o'ring e colocar o termopar no ponto em que se insere o arame. Após estabilização da temperatura, efectuar as leituras do sinal do termopar para as várias temperaturas de set point (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C).
5. Colocar um termómetro na zona de junção fria onde se colocam os terminais univolt, e registar a temperatura.

B.2. Perfis de temperatura

Para a obtenção dos perfis de temperatura, os sinais registados pelo termopar, foram corrigidos e convertidos, de acordo com a Equação B.1 e a Tabela B.1, presente na literatura, tendo em conta o tipo de elemento sensível do termopar utilizado (Chromel – alumel) (R. Lide, 1991-1992).

$$E_T = E_{T-T_c} + E_{T_c}$$

Equação B.1

em que E_t corresponde ao valor da diferença de potencial corrigido, E_{t-t_c} à diferença de potencial lida pelo multímetro e E_{t_c} corresponde ao valor da diferença de potencial da junção fria.

Tabela B.1. Força electromotriz (mv) para as várias temperaturas (°C) tendo como referência a temperatura da junção fria 0 °C, para o termopar do tipo K (Cromel/Alumel³).

°C										°C											
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Millivolts										Millivolts											
-190	-5.60	-5.62	-5.63	-5.65	-5.67	-5.68	-5.70	-5.71	-5.73	-5.74	580	24.06	24.10	24.14	24.18	24.23	24.27	24.31	24.36	24.40	24.44
-180	-5.43	-5.45	-5.46	-5.48	-5.50	-5.52	-5.53	-5.55	-5.57	-5.58	590	24.49	24.53	24.57	24.61	25.65	24.70	24.74	24.78	24.83	24.87
-170	-5.24	-5.26	-5.28	-5.30	-5.32	-5.34	-5.35	-5.37	-5.39	-5.41	600	24.91	24.95	25.00	25.04	25.08	25.12	25.17	25.21	25.25	25.29
-160	-5.03	-5.05	-5.08	-5.10	-5.12	-5.14	-5.16	-5.18	-5.20	-5.22	610	25.34	25.38	25.42	25.47	25.51	25.55	25.59	25.64	25.68	25.72
-150	-4.81	-4.84	-4.86	-4.88	-4.90	-4.92	-4.95	-4.97	-4.99	-5.01	620	25.76	25.81	25.85	25.89	25.93	25.98	26.02	26.06	26.10	26.15
-140	-4.58	-4.60	-4.62	-4.65	-4.67	-4.70	-4.72	-4.74	-4.77	-4.79	630	26.19	26.23	26.27	26.32	26.36	26.40	26.44	26.48	26.53	26.57
-130	-4.32	-4.35	-4.37	-4.40	-4.42	-4.45	-4.48	-4.50	-4.52	-4.55	640	26.61	26.65	26.70	26.74	26.78	26.82	26.86	26.91	26.95	26.99
-120	-4.06	-4.08	-4.11	-4.14	-4.16	-4.19	-4.22	-4.24	-4.27	-4.30	650	27.03	27.07	27.12	27.16	27.20	27.24	27.28	27.33	27.37	27.41
-110	-3.78	-3.81	-3.84	-3.86	-3.89	-3.92	-3.95	-3.98	-4.00	-4.03	660	27.45	27.49	27.54	27.58	27.62	27.66	27.71	27.75	27.79	27.83
-100	-3.49	-3.52	-3.55	-3.58	-3.61	-3.64	-3.66	-3.69	-3.72	-3.75	670	27.87	27.92	27.96	28.00	28.04	28.08	28.13	28.17	28.21	28.25
-90	-3.19	-3.22	-3.25	-3.28	-3.31	-3.34	-3.37	-3.40	-3.43	-3.46	680	28.29	28.34	28.38	28.42	28.46	28.50	28.55	28.59	28.63	28.67
-80	-2.87	-2.90	-2.93	-2.96	-3.00	-3.03	-3.06	-3.09	-3.12	-3.16	690	28.72	28.76	28.80	28.84	28.88	28.93	28.97	29.01	29.05	29.10
-70	-2.54	-2.57	-2.61	-2.64	-2.67	-2.71	-2.74	-2.77	-2.80	-2.84	700	29.14	29.18	29.22	29.26	29.30	29.35	29.39	29.43	29.47	29.52
-60	-2.29	-2.24	-2.27	-2.30	-2.34	-2.37	-2.41	-2.43	-2.47	-2.51	710	29.56	29.60	29.64	29.68	29.72	29.77	29.81	29.85	29.89	29.93
-50	-1.86	-1.89	-1.93	-1.96	-2.00	-2.03	-2.07	-2.10	-2.13	-2.17	720	29.97	30.02	30.06	30.10	30.14	30.18	30.23	30.27	30.31	30.35
-40	-1.50	-1.54	-1.57	-1.61	-1.64	-1.68	-1.72	-1.75	-1.79	-1.82	730	30.39	30.44	30.48	30.52	30.56	30.60	30.65	30.69	30.73	30.77
-30	-1.14	-1.17	-1.21	-1.25	-1.28	-1.32	-1.36	-1.39	-1.43	-1.37	740	30.81	30.85	30.90	30.94	30.98	31.02	31.06	31.10	31.15	31.19
-20	-0.77	-0.80	-0.84	-0.88	-0.92	-0.95	-0.99	-1.03	-1.06	-1.10	750	31.23	31.27	31.31	31.35	31.40	31.44	31.48	31.52	31.56	31.60
-10	-0.39	-0.42	-0.46	-0.50	-0.54	-0.58	-0.62	-0.66	-0.69	-0.73	760	31.65	31.69	31.73	31.77	31.81	31.85	31.90	31.94	31.98	32.02
(-) 0	0.00	0.04	0.08	0.12	0.16	0.19	0.23	0.27	0.31	0.35	770	32.06	32.10	32.15	32.19	32.23	32.27	32.31	32.35	32.39	32.43
(+) 0	0.00	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28	0.32	0.36	780	32.48	32.52	32.56	32.60	32.64	32.68	32.72	32.76	32.81	32.85
10	0.40	0.44	0.48	0.52	0.56	0.60	0.64	0.68	0.72	0.76	790	32.89	32.93	32.97	33.01	33.05	33.09	33.13	33.18	33.22	33.26
20	0.80	0.84	0.88	0.92	0.96	1.00	1.04	1.08	1.12	1.16	800	33.30	33.34	33.38	33.42	33.46	33.50	33.54	33.59	33.63	33.67
30	1.20	1.24	1.28	1.32	1.36	1.40	1.44	1.49	1.53	1.57	810	33.71	33.75	33.79	33.83	33.87	33.91	33.95	33.99	34.04	34.08
40	1.61	1.65	1.69	1.73	1.77	1.81	1.85	1.90	1.94	1.98	820	34.12	34.16	34.20	34.24	34.28	34.32	34.36	34.40	34.44	34.48
50	2.02	2.06	2.10	2.14	2.18	2.23	2.27	2.31	2.35	2.39	830	34.53	34.57	34.61	34.65	34.69	34.73	34.77	34.81	34.85	34.89
60	2.43	2.47	2.51	2.56	2.60	2.64	2.68	2.72	2.76	2.80	840	34.93	34.97	35.02	35.06	35.10	35.14	35.18	35.22	35.26	35.30
70	2.85	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05	3.10	3.14	3.18	3.22	850	35.34	35.38	35.42	35.46	35.50	35.54	35.58	35.63	35.67	35.71
80	3.26	3.30	3.35	3.39	3.43	3.47	3.51	3.56	3.60	3.63	860	35.75	35.79	35.83	35.87	35.91	35.95	35.99	36.03	36.07	36.11
90	3.68	3.72	3.76	3.81	3.85	3.89	3.93	3.97	4.01	4.06	870	36.15	36.19	36.23	36.27	36.31	36.35	36.39	36.43	36.47	36.51
100	4.10	4.14	4.18	4.22	4.26	4.31	4.35	4.39	4.43	4.47	880	36.55	36.59	36.63	36.67	36.72	36.76	36.80	36.84	36.88	36.92
110	4.51	4.55	4.60	4.64	4.68	4.72	4.76	4.80	4.84	4.88	890	36.96	37.00	37.04	37.08	37.12	37.16	37.20	37.24	37.28	37.32
120	4.92	4.96	5.01	5.05	5.09	5.13	5.17	5.21	5.25	5.29	900	37.36	37.40	37.44	37.48	37.52	37.56	37.60	37.64	37.68	37.72
130	5.33	5.37	5.41	5.45	5.49	5.53	5.57	5.61	5.65	5.69	910	37.76	37.80	37.84	37.88	37.92	37.96	38.00	38.04	38.08	38.12
140	5.73	5.77	5.81	5.85	5.89	5.93	5.97	6.01	6.05	6.09	920	38.16	38.20	38.24	38.28	38.32	38.36	38.40	38.44	38.48	38.52
150	6.13	6.17	6.21	6.25	6.29	6.33	6.37	6.41	6.45	6.49	930	38.56	38.60	38.64	38.68	38.72	38.76	38.80	38.84	38.88	38.92
160	6.53	6.57	6.61	6.65	6.69	6.73	6.77	6.81	6.85	6.89	940	38.95	38.99	39.03	39.07	39.11	39.15	39.19	39.23	39.27	39.31
170	6.93	6.97	7.01	7.05	7.09	7.13	7.17	7.21	7.25	7.29	950	39.35	39.39	39.43	39.47	39.51	39.55	39.59	39.63	39.67	39.71
180	7.33	7.37	7.41	7.45	7.49	7.53	7.57	7.61	7.65	7.69	960	39.75	39.79	39.83	39.87	39.90	39.94	39.98	40.02	40.06	40.10
190	7.73	7.77	7.81	7.85	7.89	7.93	7.97	8.01	8.05	8.09	970	40.14	40.18	40.22	40.26	40.30	40.34	40.38	40.41	40.45	40.49
200	8.13	8.17	8.21	8.25	8.29	8.33	8.37	8.41	8.46	8.50	980	40.53	40.57	40.61	40.65	40.69	40.73	40.77	40.81	40.85	40.89
210	8.54	8.58	8.62	8.66	8.70	8.74	8.78	8.82	8.86	8.90	990	40.92	40.96	41.00	41.04	41.08	41.12	41.16	41.20	41.24	41.28
220	8.94	8.98	9.02	9.06	9.10	9.14	9.18	9.22	9.26	9.30	1000	41.31	41.35	41.39	41.43	41.47	41.51	41.55	41.59	41.63	41.67
230	9.34	9.38	9.42	9.46	9.50	9.54	9.59	9.63	9.67	9.71	1010	41.70	41.74	41.78	41.82	41.86	41.90	41.94	41.98	42.02	42.06
240	9.75	9.79	9.83	9.87	9.91	9.95	9.99	10.03	10.07	10.11	1020	42.09	42.13	42.17	42.21	42.25	42.29	42.33	42.36	42.40	42.44
250	10.16	10.20	10.24	10.28	10.32	10.36	10.40	10.44	10.48	10.52	1030	42.48	42.52	42.56	42.60	42.63	42.67	42.71	42.75	42.79	42.83
260	10.57	10.61	10.65	10.69	10.73	10.77	10.81	10.85	10.89	10.93	1040	42.87	42.90	42.94	42.98	43.02	43.06	43.10	43.14	43.17	43.21
270	10.98	11.02	11.06	11.10	11.14	11.18	11.22	11.26	11.30	11.34	1050	43.25	43.29	43.33	43.37	43.41	43.44	43.48	43.52	43.56	43.60
280	11.39	11.43	11.47	11.51	11.55	11.59	11.63	11.67	11.72	11.76	1060	43.63	43.67	43.71	43.75	43.79	43.83	43.87	43.90	43.94	43.98
290	11.80	11.84	11.88	11.92	11.96	12.01	12.05	12.09	12.13	12.17	1070	44.02	44.06	44.10	44.13	44.17	44.21	44.25	44.29	44.33	44.36
300	12.21	12.25	12.29	12.34	12.38	12.42	12.46	12.50	12.54	12.58	1080	44.40	44.44	44.48	44.52	44.55	44.59	44.63	44.67	44.71	44.74
310	12.63	12.67	12.71	12.75	12.79	12.83	12.88	12.92	12.96	13.00	1090	44.78	44.82	44.86	44.90	44.93	44.97	45.01	45.05	45.09	45.12
320	13.04	13.08	13.12	13.17	13.21	13.25	13.29	13.33	13.37	13.42	1100	45.16	45.20	45.24	45.27	45.31	45.35	45.39	45.43	45.46	45.50
330	13.46	13.50	13.54	13.58	13.62	13.67	13.71	13.75	13.79	13.83	1110	45.54	45.58	45.62	45.65	45.69	45.73	45.77	45.80	45.84	45.88
340	13.88	13.92	13.96	14.00	14.04	14.09	14.13	14.17	14.21	14.25	1120	45.92	45.96	45.99	46.03	46.07	46.11	46.14	46.18	46.22	46.26
350	14.29	14.34	14.38	14.42	14.46	14.50	14.55	14.59	14.63	14.67	1130	46.29	46.33	46.37	46.41	46.44	46.48	46.52	46.56	46.59	46.63
360	14.71	14.76	14.80	14.84	14.88	14.92	14.97	15.01	15.05	15.09	1140										

Tabela B.2. Registo dos valores da temperatura real para os respectivos valores de sinal medidos no sensor de temperatura correspondentes às seguintes temperaturas da unidade: 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Posição	400 °C			500 °C			600 °C		
	Sinal lido (mv)	Sinal corrigido (mv)	Temperatura corrigida (°C)	Sinal lido (mv)	Sinal corrigido (mv)	Temperatura corrigida (°C)	Sinal lido (mv)	Sinal corrigido (mv)	Temperatura corrigida (°C)
0	17,2	18,0	438,0	21,6	22,4	541,5	25,7	26,5	637,5
2	17,3	18,1	440,5	21,7	22,5	543,5	25,7	26,5	637,5
4	17,3	18,1	440,5	21,7	22,5	543,5	25,6	26,4	635,0
6	17,0	17,8	433,0	21,5	22,3	538,5	25,4	26,2	630,5
8	16,4	17,2	419,0	21,0	21,8	527,0	24,9	25,7	618,5
0	17,2	18,0	438,0	21,6	22,4	541,5	25,6	26,4	635,0
-2	17,1	17,9	435,5	21,5	22,3	538,5	25,4	26,2	630,5
-4	16,8	17,6	428,5	21,2	22,0	531,5	25,1	25,9	623,5
-6	16,5	17,3	421,5	20,9	21,7	524,5	24,8	25,6	616,5
-8	16,2	17,0	414,5	20,3	21,1	510,5	24,2	25,0	602,0

Tabela B.3. Registo dos valores da temperatura real para os respectivos valores de sinal medidos no sensor de temperatura correspondentes às seguintes temperaturas da unidade: 700 °C, 800 °C e 900 °C.

Posição	700 °C			800 °C			900 °C		
	Sinal lido (mv)	Sinal corrigido (mv)	Temperatura corrigida (°C)	Sinal lido (mv)	Sinal corrigido (mv)	Temperatura corrigida (°C)	Sinal lido (mv)	Sinal corrigido (mv)	Temperatura corrigida (°C)
0	29,7	30,5	732,5	33,9	34,7	834,5	37,2	38,0	916,0
2	29,8	30,6	735,0	34,0	34,8	836,5	37,3	38,1	918,5
4	29,8	30,6	735,0	34,0	34,8	836,5	37,3	38,1	918,5
6	29,5	30,3	727,5	33,8	34,6	831,5	37,0	37,8	911,0
8	29,0	29,8	715,5	33,4	34,2	822,0	36,6	37,4	901,0
0	29,7	30,5	732,5	33,9	34,7	834,5	37,2	38,0	916,0
-2	29,5	30,3	727,5	33,6	34,4	827,0	37,1	37,9	913,5
-4	29,2	30,0	720,5	33,3	34,1	819,5	36,9	37,7	908,5
-6	28,9	29,7	713,5	32,9	33,7	809,5	36,6	37,4	901,0
-8	28,4	29,2	701,5	32,4	33,2	797,5	36,2	37,0	891,0

Perfis de temperaturas

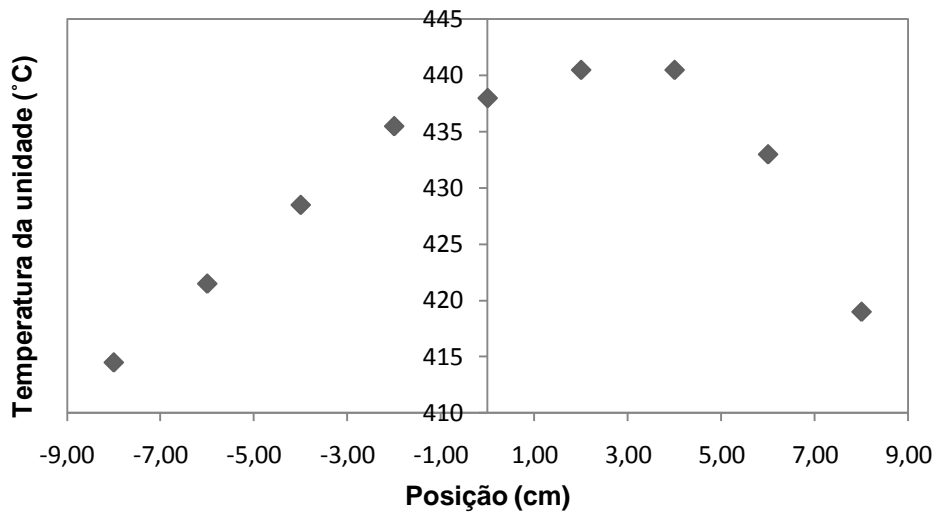


Figura B.1. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controle de 400 °C

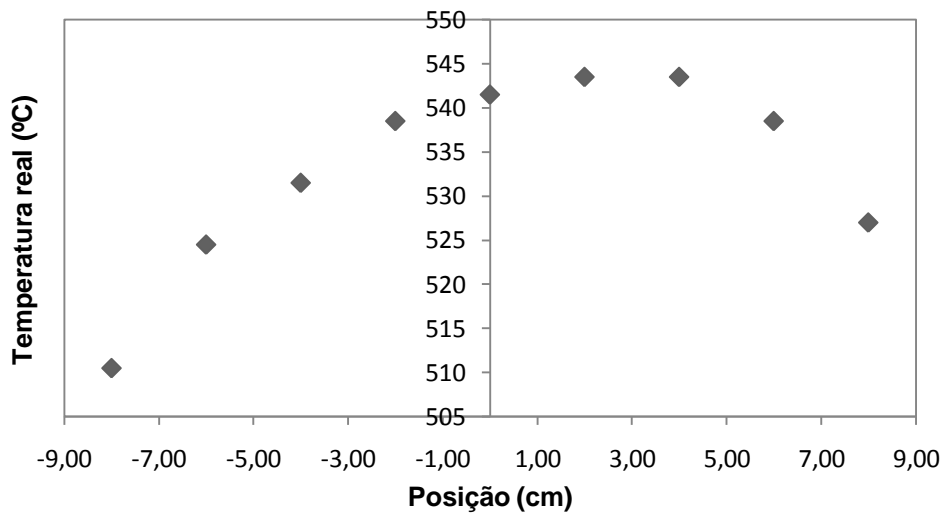


Figura B.2. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controle de 500 °C

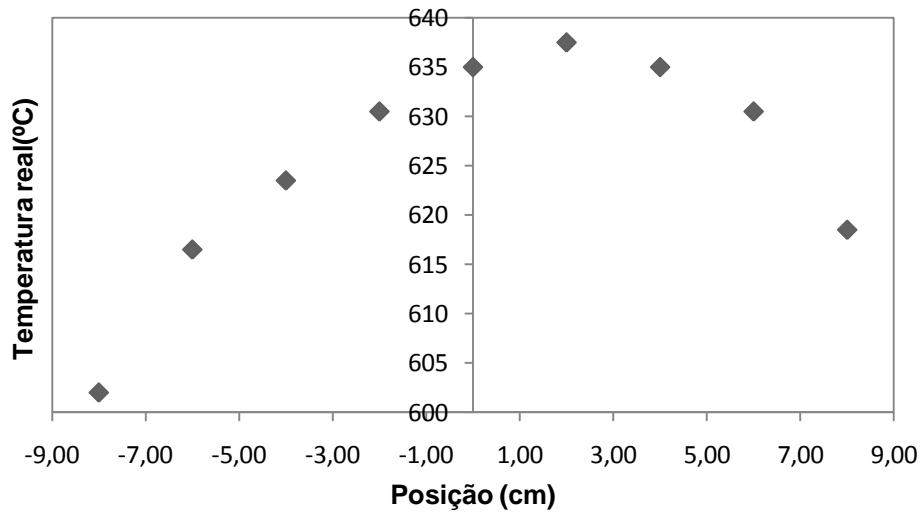


Figura B.3. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controle de 600 °C

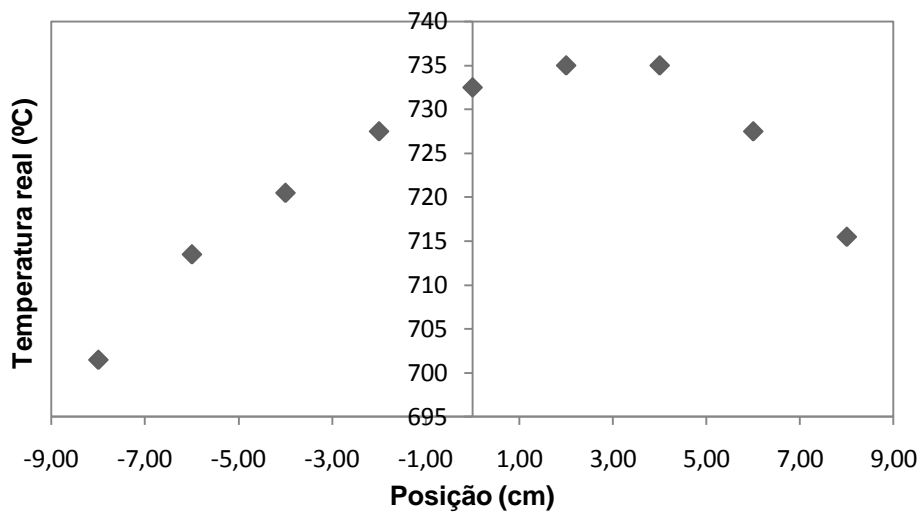


Figura B.4. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controle de 700 °C

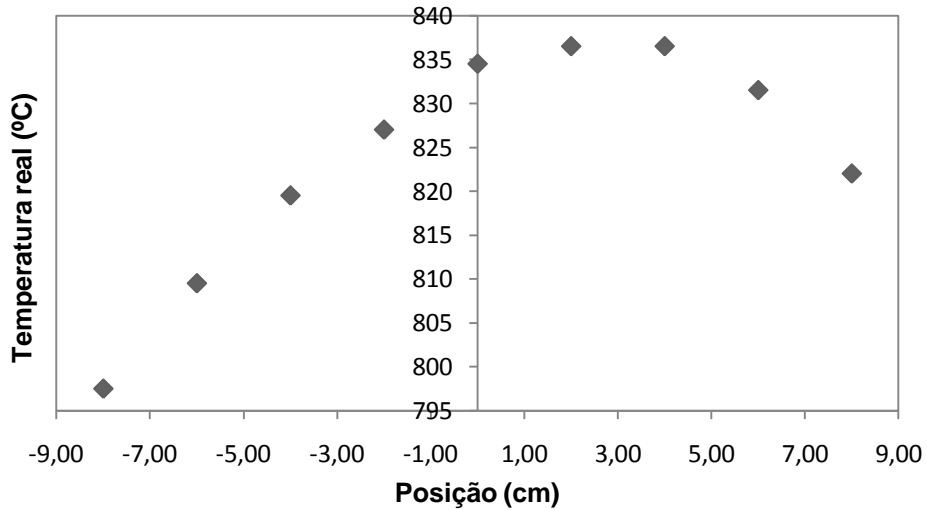


Figura B.5. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente à temperatura na unidade de controlo de 800 °C

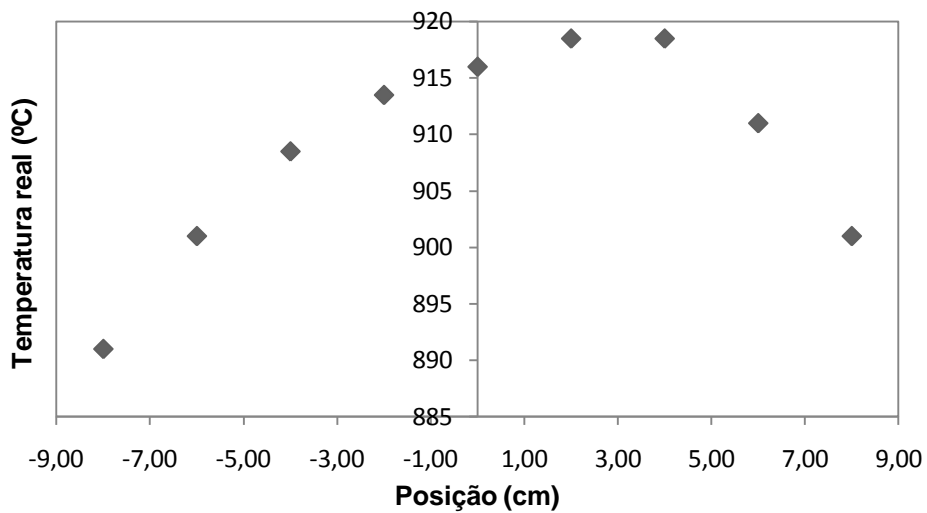


Figura B.6. Perfil de temperatura no tubo de pirólise correspondente a 900 °C

De modo a relacionar a temperatura lida na unidade e a temperatura real do forno, construiu-se um gráfico Temperatura real vs Temperatura da unidade, o qual é representado pela Figura B.7. Para a realização deste gráfico utilizou-se o valor de temperatura para a posição 2 cm.

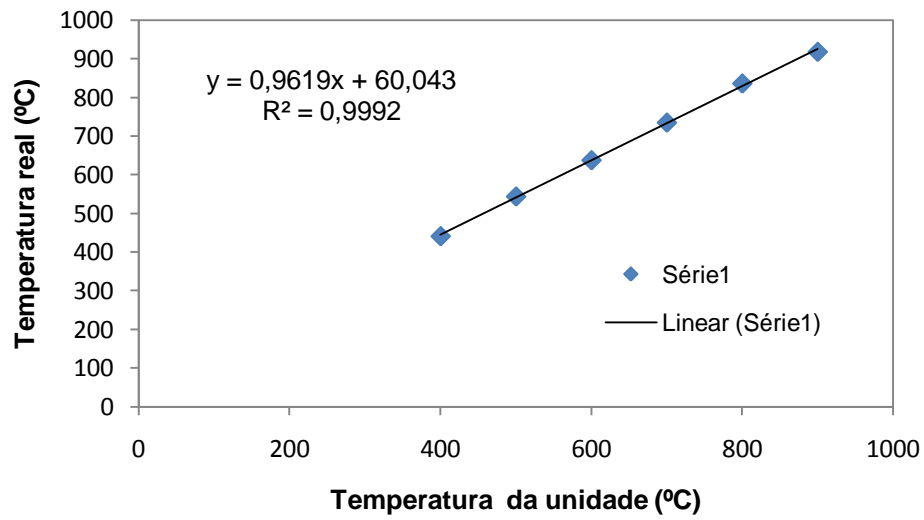


Figura B.7. Relação entre a temperatura lida na unidade e a temperatura real do forno de pirólise.

C. Análise imediata

O presente anexo destina-se a apresentar um exemplo de cálculo para a determinação dos teores em humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas decorrentes do ensaio da análise imediata. Por sua vez serão também apresentados os termogramas referentes aos precursores carbonizados às temperaturas de 600, 700, e 800 °C.

Teor de água – corresponde à fracção de massa perdida durante a análise até 100°C.

$$\%H_2O = \frac{|m_{T=100^\circ C}|}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação C.1}$$

Teor de voláteis – corresponde à fracção de massa perdida pela amostra no aquecimento até 900 °C, em atmosfera de N₂, descontada a água.

$$\%voláteis = \frac{|m_{t=7 \text{ min em } N_2}| - |m_{T=100^\circ C}|}{m_i - |m_{T=100^\circ C}|} \times 100 \quad \text{Equação C.2}$$

Teor em carbono fixo - corresponde à fracção de massa perdida pela amostra à temperatura de 900 °C após a entrada de ar.

$$\%C_{fixo} = \frac{|m_{t=13 \text{ min em ar}}| - |m_{t=7 \text{ min em } N_2}|}{m_i - |m_{T=100^\circ C}|} \times 100 \quad \text{Equação C.3}$$

Teor em cinzas – corresponde à fracção de massa final, calculada a partir da diferença entre a massa inicial e a massa perdida durante a análise.

$$\%cinzas = \frac{m_i - |m_{t=13 \text{ min em ar}}|}{m_i - |m_{T=100^\circ C}|} \times 100 \quad \text{Equação C.4}$$

Em seguida são apresentadas as representações gráficas da análise imediata dos precursores carbonizados a diferentes temperaturas.

O aquecimento em atmosfera de N₂ até à temperatura de 900°C é apresentado nas Figuras C.1, C.3, C.5 e o tratamento isotérmico a 900°C, com a mudança de atmosfera inerte para atmosfera de ar é apresentado nas figuras C.2, C.4 e C.6.

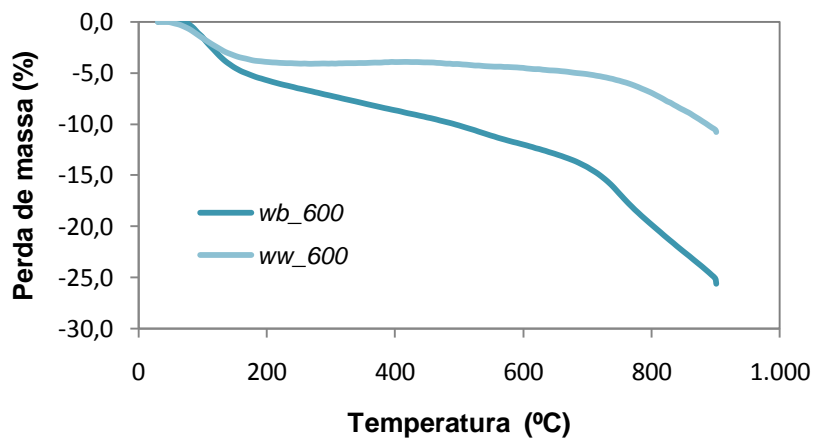


Figura C.1. Evolução da perda de massa em atmosfera de N₂ para os resíduos *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 600 °C.

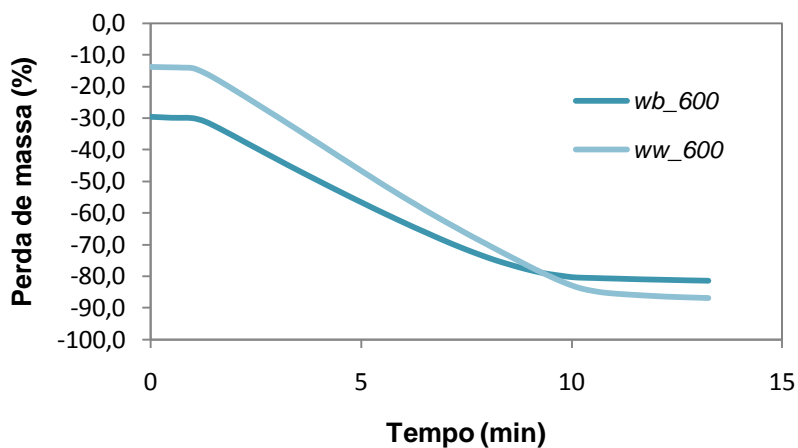


Figura C.2. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos resíduos *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 600 °C.

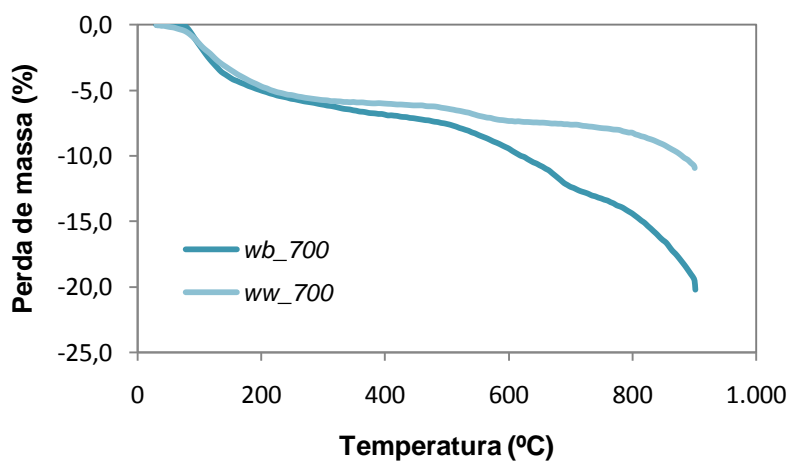


Figura C.3. Evolução da perda de massa em atmosfera de N₂ para os resíduos *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 700 °C.

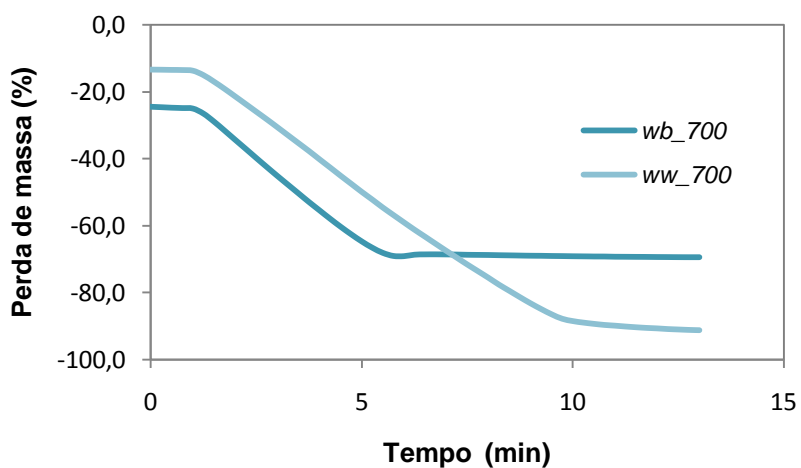


Figura C.4. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos resíduos *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 700 °C.

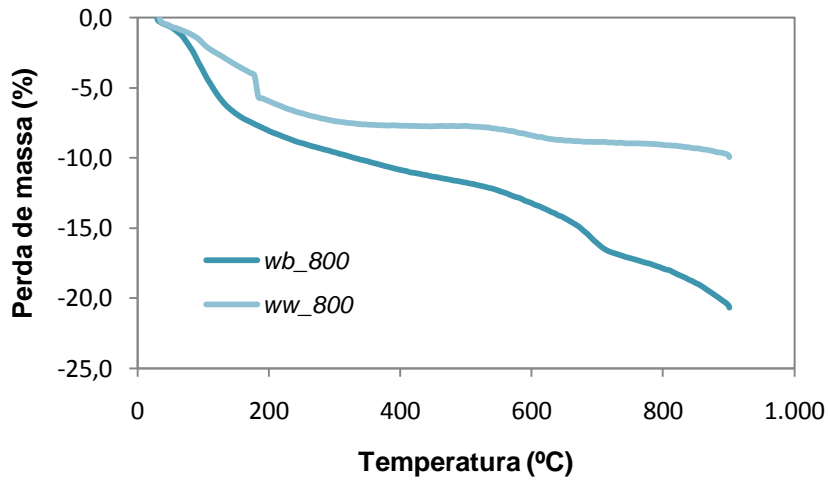


Figura C.5. Evolução da perda de massa em atmosfera de N₂ para os resíduos *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 800 °C.

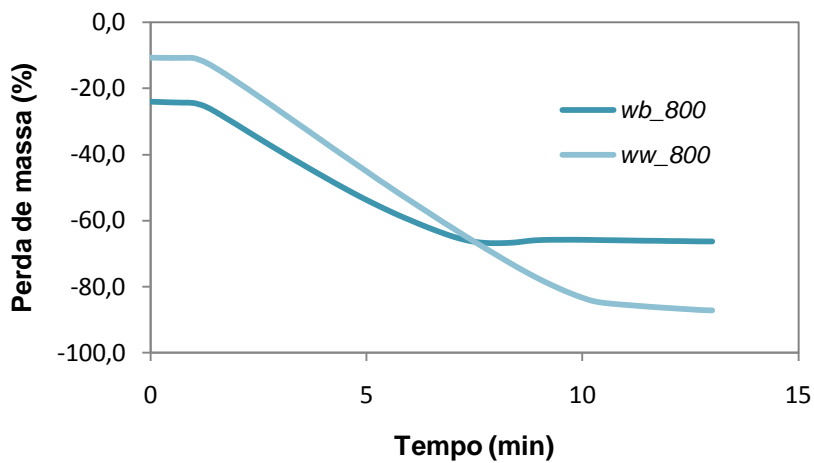


Figura C.6. Evolução da perda de massa em atmosfera de ar dos resíduos *wet-blue* e *wet-white* carbonizados à temperatura de 800 °C.