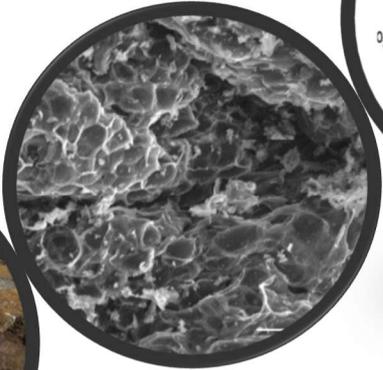
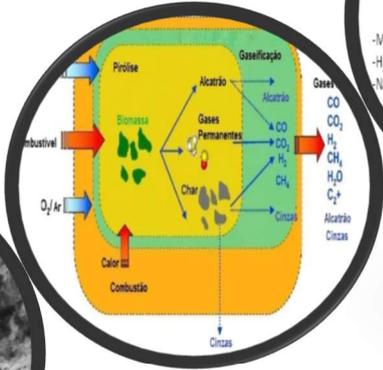
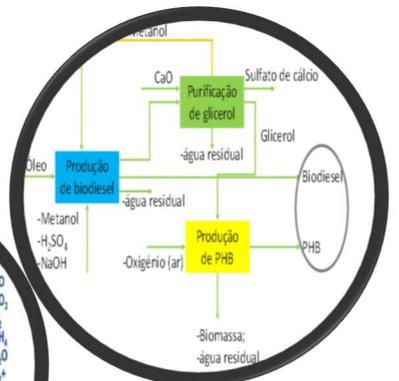


Biorrefinarias22





1º Workshop em Biorrefinarias22

20 de maio de 2022

Universidade de Évora

Évora, Portugal

Ficha técnica**Título:** Biorrefinarias22**Autores:** Inês Matos, Isabel Pestana da Paixão Cansado, Maria Bernardo, José Eduardo Castanheiro e Paulo Alexandre Mira Mourão**Edição:** Universidade de Évora**Editores:** José Eduardo Castanheiro, Paulo Alexandre Mira Mourão, Isabel Pestana da Paixão Cansado**Impressão:** Serviço de Reprografia e Publicações da Universidade de Évora

Maio 2022

ISBN DIGITAL: 978-972-778-267-3

Índice

Capítulo	Título	Página
1.	Valorização de biorresíduos numa perspetiva da economia circular.	1-14
2.	Conversão de resíduos da biomassa em materiais adsorventes.	15-22
3.	Processos termoquímicos de conversão de biomassa em energia e outros compostos.	23-30
4.	Biorrefinarias: uma solução para o futuro?	31-38

CAPÍTULO 2

Biorrefinarias - conversão de resíduos da biomassa em materiais adsorventes

P.A.M. Mourão^{1*}, J.E. Castanheiro¹, I.P.P. Cansado^{1,2}

¹MED, D.Q.B., ECT, Universidade de Évora, Portugal

²LAQV-REQUIMTE, D.Q.B., ECT, Universidade de Évora, Portugal

Email: pamm@uevora.pt

1. Introdução

A biomassa por definição é toda a matéria orgânica, quer seja de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada como fonte de energia [1]. No entanto, cada vez mais, a biomassa é vista como uma fonte de oportunidades para outros fins, que vão muito para lá da sua conversão em energia e, muito em particular, cada vez mais os subprodutos deste processo despertam o interesse do sector académico, tecnológico e industrial, pelo seu potencial.

É neste domínio que a conversão de resíduos de biomassa, em particular de origem vegetal, em adsorventes ganha relevo. Nesta classe de resíduos podemos incluir todos os desperdícios de biomassa destinados à transformação em biorrefinarias, assim como os que são gerados ao longo do processo de biorrefinação, como ilustrado na figura 1.

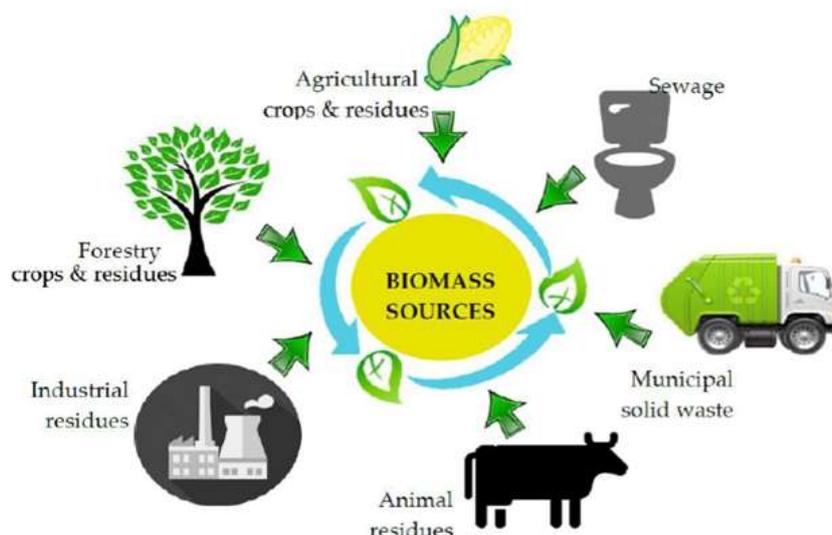


Figura 1. Diferentes tipos de matéria-prima de biomassa (adaptado da referência [2]).

Existe assim um conjunto de materiais, ricos em celulose, hemicelulose e lenhina, e, em cuja composição predomina o carbono, que se mostram propícios à sua transformação em adsorventes.

Por definição, os adsorventes são todos os materiais que podem ser utilizados em adsorção. Durante este processo ocorre um aumento da concentração de uma substância dissolvida, em resultado de interações de superfície, na interface entre uma fase condensada e uma fase líquida ou fase gasosa [3]. Entre os adsorventes mais comuns neste processo, associados aos subprodutos das refinarias, surgem o biochar e o carvão ativado.

Os materiais adsorventes são caracterizados por apresentarem na sua generalidade uma estrutura porosa bem desenvolvida, cujo exemplo se apresenta na figura 2.

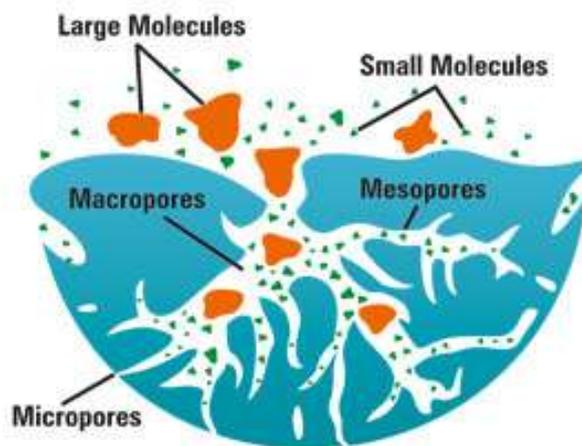


Figura 2. Estrutura geral de um adsorvente (adaptado da referência [4]).

2. Conversão de subprodutos em materiais adsorventes

Existem vários processos térmicos, por vezes associados a processos químicos, que permitem a conversão destes subprodutos em adsorventes. De forma muito resumida, os desperdícios de biomassa são submetidos a um condicionamento térmico, sob atmosfera controlada. Quando se pretende um adsorvente mais desenvolvido, entende-se aqui um adsorvente com uma maior porosidade ou uma química de superfície mais rica em certos grupos funcionais, adicionam-se alguns agentes químicos específicos (ex. ácidos, básicos, metais).

A produção destes adsorventes envolve, frequentemente, processos multietapa e que ocorrem em equipamentos que permitem: i) o condicionamento térmico, em condições controladas de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência a temperatura fixa; ii) uma atmosfera controlada em termos de composição (ex. atmosfera inerte, oxidante ou redutora); iii) adição de agentes químicos específicos que vão desencadear os processos de ativação. Os equipamentos mais comuns são as autoclaves e os fornos, ou ambos com configurações diversas.

2.1. Carbonização

A carbonização pode ser classificada como o processo mais simples para a conversão de biomassa em adsorventes. Durante este processo, ocorre normalmente um condicionamento térmico a mais reduzida temperatura, no caso do biochar, sem a necessidade de adição de agentes químicos, também no caso do carbonizado, embora para este último a temperatura máxima possa ser superior, como ilustrado na figura 3. Em termos de equipamentos, normalmente, o biochar é preparado em autoclave e o carbonizado em forno. A grande vantagem deste processo assenta nos seus elevados rendimentos, podendo alcançar valores na ordem dos 80% e de 50% para o biochar e carbonizado, respetivamente [5, 6]. A sua principal fragilidade resulta da obtenção de materiais com estrutura porosa muito pobre, em particular, um volume poroso muito reduzido e uma área superficial muito pequena. A área superficial é, normalmente, uma área externa, e de apenas alguns m^2/grama de adsorvente.

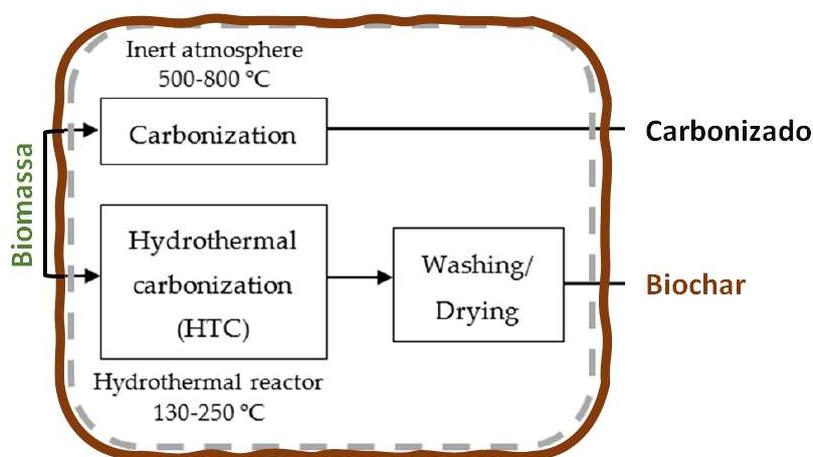


Figura 3. Esquema geral do processo de carbonização (adaptado da referência [2]).

2.2. Ativação Física

Os processos de ativação são utilizados para desenvolver e melhorar a estrutura porosa e a química de superfície dos adsorventes. Por esta via há normalmente um aumento do volume poroso, através da criação de porosidade de igual ou diferente tamanho de poro (micro, meso e/ou macroporosidade), e o enriquecimento em grupos superficiais específicos, determinados pelo agente ativante utilizado (ex. CO_2) e pela natureza do desperdício biomássico. O material produzido após gaseificação com o agente ativante escolhido, pode ser utilizado, frequentemente, sem qualquer etapa adicional (ex. lavagem), como ilustrado na figura 4. Entre as desvantagens mais significativas desta ativação temos os valores de rendimento reduzidos, na ordem dos 25%.

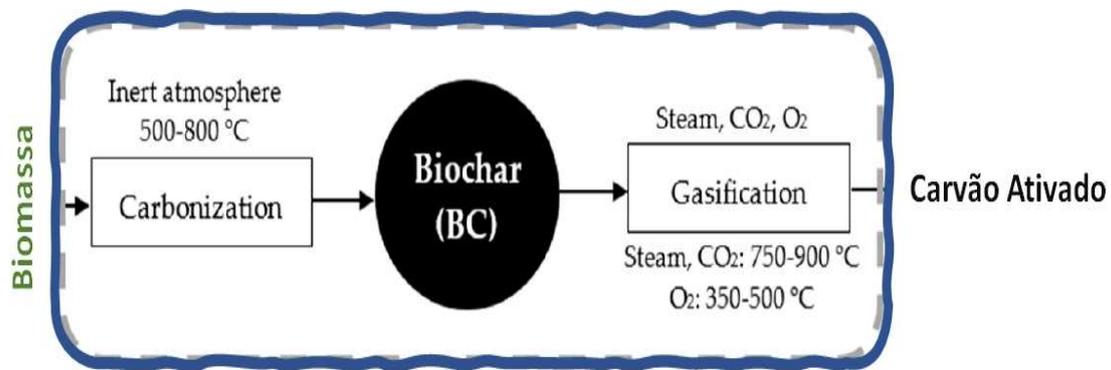


Figura 4. Esquema geral do processo de ativação física (adaptado da referência [2]).

2.3. Ativação Química

No caso da ativação química os objetivos continuam a ser o desenvolvimento da estrutura porosa e o enriquecimento da química superficial do material adsorvente. No entanto, neste caso a diferença, em relação à ativação física, está na possibilidade de realizar o processo em condições térmicas mais suaves (normalmente numa gama de temperatura mais baixa). No entanto, durante a ativação química é necessária a utilização de agentes químicos específicos (ex. H_3PO_4 , KOH) o que permitir definir de forma muito precisa o tipo de grupos químicos superficiais que vão cobrir a superfície do adsorvente, como ilustrado na figura 5. Este método de ativação permite também alcançar rendimentos superiores (facilmente na ordem dos 50%). Entre as desvantagens deste processo

identificam-se a utilização de agentes químicos, por vezes cuja perigosidade não é de somenos, e as etapas de lavagem e secagem finais.

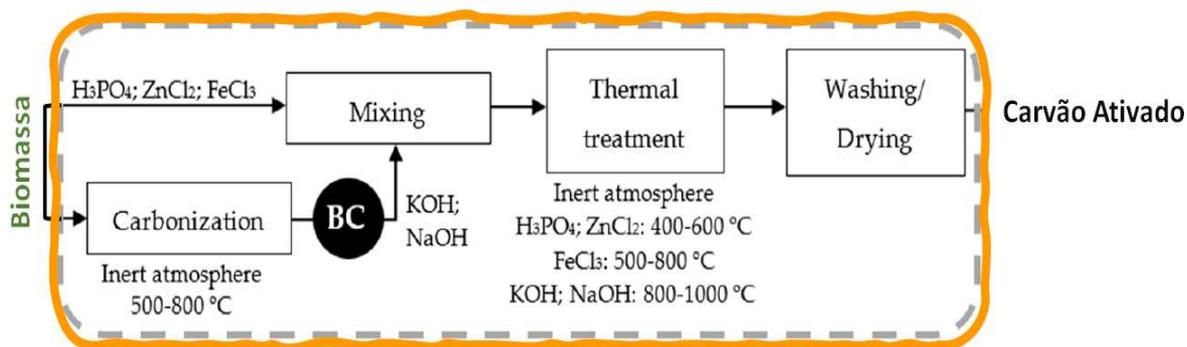


Figura 5. Esquema geral do processo de ativação química (adaptado da referência [2]).

A lavagem final é necessária para garantir que o agente químico ativante não consumido, durante o processo de ativação, possa ser recuperado e não vá contaminar o produto final. Este processo de ativação permite a obtenção, normalmente, dos adsorventes com uma porosidade mais desenvolvida e com um maior valor económico.

3. Aplicações dos materiais adsorventes

Estes materiais, resultado do balanço entre a sua capacidade adsorviva e o custo de produção, apresentam um enorme leque de aplicações. Entre estas destacam-se o tratamento de água residuais, água para consumo humano, remoção de poluentes (ex. pesticidas), aplicação na área farmacêutica (ex. purificação), purificação de alimentos e bebidas para consumo humano (ex. vinho), valorização de elementos e compostos específicos (ex. exploração mineira), no domínio da remediação ambiental (ex. desastres ambientais), purificação e separação de gases (ex. gases industriais), química laboratorial e industrial (ex. síntese química), indústria e tecnologia (ex. dispositivos para armazenamento de energia), medicina (ex. sobredosagem), equipamento para proteção pessoal (ex. máscaras), construção civil (ex. isolamento), entre muitas outras..., que se estendem desde as aplicações em fase líquida até à fase gasosa, como exemplos ilustrados na figura 6.

Estes materiais podem ser utilizados em grande escala, centenas de quilograma, para correção das características de solos para cultivo agrícola (ex. biochar), tratamento de águas residuais e água para consumo humano (ex. carbonizado e carvão ativado) e em

menor escala, dezenas de grama, para purificação de fármacos e proteção pessoal (ex. carvão ativado quimicamente).

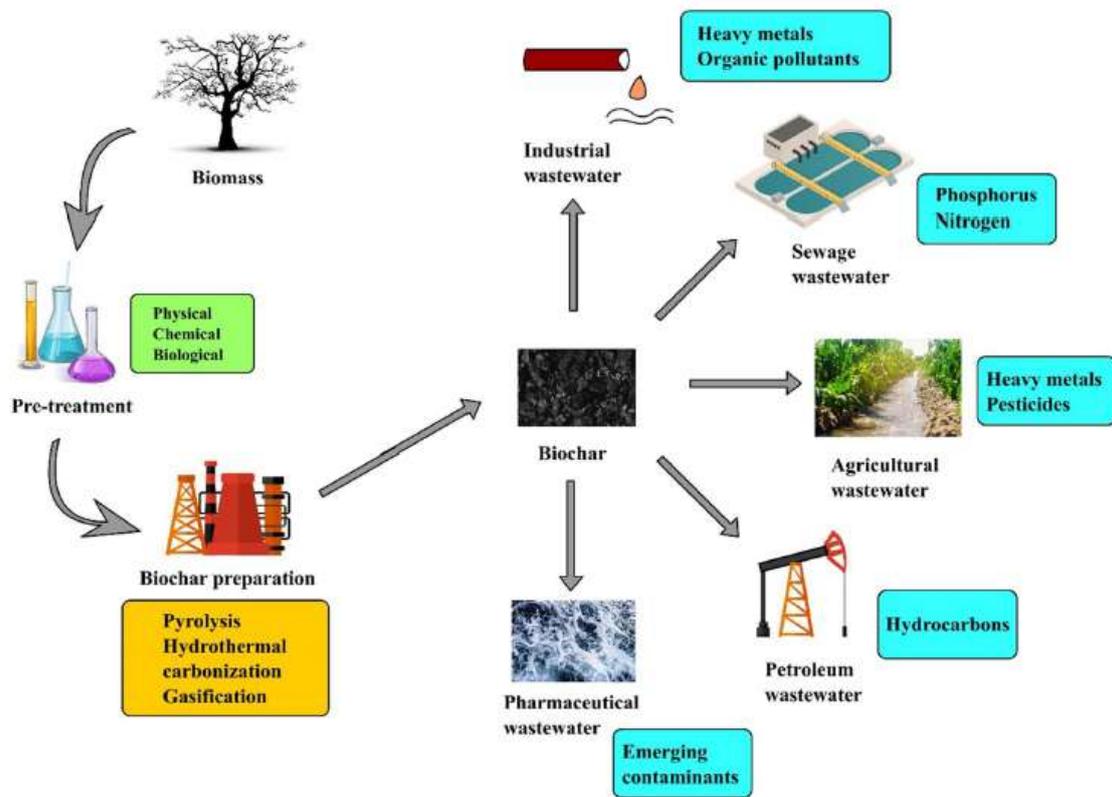


Figura 6. Esquema geral do processo de conversão de biomassa em adsorventes e domínios de aplicação (adaptado da referência [7]).

4. Mercado dos adsorventes

Um dos fatores que também ajuda a explicar a importância e o interesse crescente relativamente à conversão de biomassa em materiais adsorventes é o mercado, em concreto os valores económicos, associado ao domínio da adsorção e destes adsorventes em concreto. Entre os inúmeros estudos de mercado, com valores atuais e previsões para os próximos anos, o cenário comum mostra que este mercado dos materiais adsorventes vai continuar a crescer de uma forma consolidada.

Como exemplos, o mercado europeu do carvão ativado está avaliado em mais de 745 milhões de euros em 2021 e estima-se que registre uma taxa de crescimento anual composta ligeiramente superior a 5% durante o período 2022-2027, enquanto que o

mercado americano deverá crescer um pouco mais, quase 6%, e foi avaliado, em 2021, num montante de 340 milhões de euros [8]. Paralelamente, o mercado mundial de biochar apresenta-se ainda mais dinâmico e com uma taxa de crescimento de dois algarismos, cerca de 12%, passando de um valor de 153 milhões de euros, em 2021, para um montante de 340 milhões de euros em 2028 [9].

Um outro especto interessante foi o comportamento diferenciado destes mercados durante o período mais intenso da pandemia de COVID-19, que se materializou num maior consumo de carvão ativado, para utilização por exemplo em dispositivos de proteção e segurança pessoal e numa redução do consumo de biochar, devido por exemplo à diminuição de atividades agrícolas, industriais, etc. No entanto, nos últimos meses, com o incremento da vacinação e o retorno gradual à “normalidade” os consumos de ambos os produtos voltaram a taxas de crescimento muito interessantes para os investidores económicos.

5. Conclusão

A consciência de que uma gestão mais equilibrada e eficiente dos recursos naturais contribuirá para uma maior sustentabilidade do nosso planeta, enquanto exemplo de um sistema necessariamente dinâmico, cujo sucesso dependerá da forma como se faz a integração dos inúmeros subsistemas que o compõem, permite perceber a importância que a conversão de resíduos da biomassa, provenientes das biorrefinarias, em materiais de valor acrescentado, como os adsorventes, pode ter enquanto termo de uma equação que ajude na obtenção de uma solução sustentável.

Referências

- [1] <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/energias-renovaveis-e-sustentabilidade/biomassa/> (acedido em 27/05/2022).
- [2] Bedía, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodriguez, J.J., Belver, C. A. **2018**. Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water. *C.*, 4, 63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>
- [3] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. **1997**. Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [4] <http://www.capitalcarbon.in/mp.php> (acedido em 27/05/2022).
- [5] Yaashikaa, P.R., Senthil Kumar, P., Varjani, S., Saravanan, A. **2020**. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28, e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.
- [6] Ravichandran, P., Sugumaran, P., Seshadri, S., Basta, A.H. **2018**. Optimizing the route for production of activated carbon from Casuarina equisetifolia fruit waste. *R. Soc. open sci.* 5: 171578, 2018. <http://doi.org/10.1098/rsos.171578>
- [7] Gopinath, K.P., Vo, D.V.N.; Prakash, D.G., Joseph, A.A., Viswanathan, S., Arun, J. **2021**. Environmental applications of carbon-based materials: a review. *Environ Chem Lett.*, 19, 557–582. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01084-9>
- [8] <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-activated-carbon-market> (acedido em 27/05/2022).
- [9] <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/biochar-market-100750> (acedido em 27/05/2022).