

**Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia**

**Mestrado em Química**

Área de especialização | Química de Materiais

Dissertação

**Valorização de materiais de carbono provenientes de processos termoquímicos na adsorção de moléculas modelo**

**Ana Carolina Mouco Assis**

Orientador(es) | Paulo Alexandre Mourão  
Paulo Sérgio Duque de Brito  
Roberta Panizio

Évora 2022

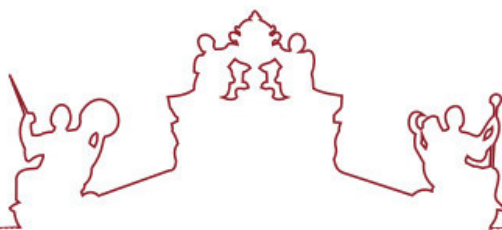
---

---

---

---

---



**Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia**

**Mestrado em Química**

Área de especialização | Química de Materiais

Dissertação

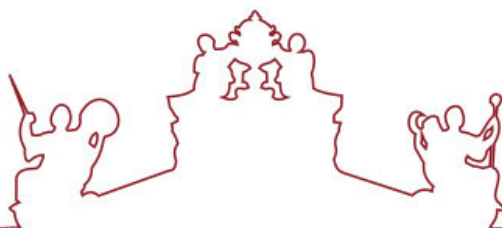
**Valorização de materiais de carbono provenientes de processos termoquímicos na adsorção de moléculas modelo**

Ana Carolina Mouco Assis

Orientador(es) | Paulo Alexandre Mourão  
Paulo Sérgio Duque de Brito  
Roberta Panizio

Évora 2022





A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

Presidente | Paulo J. Mendes (Universidade de Évora)

Vogais | José Eduardo Castanheiro (Universidade de Évora) (Arguente)  
Paulo Alexandre Mourão (Universidade de Évora) (Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

Os meus agradecimentos são para um conjunto de instituições e pessoas que contribuíram, de alguma forma, para a execução deste trabalho, mas também pelo apoio emocional necessário para a conclusão desta etapa tão importante para a minha vida profissional e pessoal.

Em primeiro lugar agradeço, aos meus orientadores principais, Professor Doutor Paulo Mira Mourão e Professor Doutor Paulo Brito, por me terem incentivado trabalhar neste tema, e também pela confiança e apoio que me deram ao longo deste tempo.

À minha coorientadora, Mestre Roberta Panizio, pela orientação, apoio e força durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os Professores do Departamento de Química e funcionários que contribuíram para a minha formação ao longo destes anos na Universidade de Évora, um especial agradecimento, bem como à Universidade de Évora. A todos os Professores e funcionários do Instituto Politécnico de Portalegre com quem tive o privilégio de trabalhar ao longo deste tempo, bem como ao Instituto Politécnico de Portalegre.

Por fim agradecer ao projeto AmbWTE, no qual fui bolsista durante os trabalhos, e a todos os parceiros deste projeto pelo crescimento e experiência que me proporcionou.

Aos meus colegas de trabalho ao longo deste tempo, Mestre Luís Calado e Doutora Catarina Nobre.

À colega e amiga que sempre me acompanhou durante este percurso nos bons e maus momentos, Daniela Fonseca.

Agradeço à minha família e amigos, todo o apoio. Em particular aos meus pais, Zulmira e Humberto Assis.

Obrigado, do fundo do coração, a todos os que contribuíram, de alguma forma, para a conclusão desta dissertação.

"In fact, the world needs more nerds." (*Ben Bernanke*)

# **RESUMO- VALORIZAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO PROVENIENTES DE PROCESSOS TERMOQUÍMICOS NA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS MODELO**

Este trabalho pretende avaliar a possibilidade de valorizar os subprodutos, resultantes da gaseificação e pirólise de resíduos de natureza polimérica, naturais e sintéticos, através da sua aplicação em processos de adsorção em fase líquida. Os resíduos selecionados e os subprodutos de carbono resultantes da sua conversão termoquímica, por processos de gaseificação e pirólise, após a sua caracterização física e química, serão alvo de processos de ativação física e química, com o objetivo de melhorar as suas propriedades estruturais e químicas, com vista à sua aplicação em processos de adsorção em fase líquida. Os subprodutos e os materiais ativados, deles resultantes, serão testados em processos de adsorção de moléculas modelo a partir de fase líquida aquosa.

A caracterização dos materiais e amostras preparadas neste trabalho envolverão uma diversidade de técnicas, que poderão incluir TGA, FTIR-ATR, XRF, AE (CHNS-O), Adsorção de Azoto a 77K, UV-Vis, entre outras.

**Palavras chave:** Materiais; Carbono; Termoquímica; Ativação; Adsorção.

# **ABSTRACT- VALORIZATION OF CARBON MATERIALS FROM THERMOCHEMICAL PROCESSES IN THE ADSORPTION OF PROBE MOLECULES**

This work aims to evaluate the possibility of valorization of by-products, resulting from gasification and pyrolysis of polymeric, natural and synthetic residues, through their application in adsorption processes in liquid phase. The selected residues and carbon by-products resulting from their thermochemical conversion, by gasification and pyrolysis processes, after their physical and chemical characterization, will be modified through physical and chemical activation processes, with the objective of improving their structural and chemical properties, with a view to their application in adsorption processes in liquid phase. The resulting by-products and activated materials will be tested in model molecule adsorption processes in aqueous liquid phase.

The characterization of the materials and samples prepared in this work will involve a diversity of techniques, which may include TGA, FTIR-ATR, XRF, AE (CHNS-O), Nitrogen Adsorption at 77K, UV-Vis, among others

**Keywords:** Materials; Carbon; Thermochemistry; Activation; Adsorption.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	Considerações iniciais .....	19
1.2	Processos de valorização .....	19
1.2.1	Carbonização .....	21
1.2.2	Gaseificação .....	22
1.2.3	Comparação dos sistemas de gaseificação .....	25
1.3	Técnicas analíticas em processos e resíduos de valorização térmica .....	27
1.3.1	Poder calorífico superior .....	27
1.3.2	Análise termogravimétrica - TGA.....	27
1.3.3	Fluorescência de raios X - XRF.....	28
1.3.4	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR) .....	28
1.3.5	Análise Elementar de CHNS-O - AE-CHNS-O.....	29
1.3.6	Adsorção de nitrogénio a 77K - N <sub>2</sub> -77K.....	29
1.4	Resíduos.....	32
1.4.1	Combustíveis derivados de resíduos (CDR) .....	32
1.5	Biomassa.....	32
1.6	Carvões ativados.....	34
1.6.1	Processos de produção de carvão ativado .....	35
1.6.2	Estado da arte sobre ativação de carvões .....	37
1.6.3	Enquadramento legal produção e aplicação de Carvões Ativados.....	39
1.7	Adsorção a partir de fase líquida .....	40
1.7.1	Método de Langmuir .....	42

1.7.2	Método de <i>Freundlich</i> .....	43
1.8	Adsorção de moléculas modelo a partir de fase líquida .....	43
<b>2</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>47</b>
2.1	Materiais precursores.....	47
2.2	Técnicas analíticas de caracterização .....	48
2.2.1	Poder Calorífico Superior- PCS .....	48
2.2.2	Análise Termogravimétrica - TGA .....	48
2.2.3	Fluorescência de raios X - XRF .....	49
2.2.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	49
2.2.5	Análise Elementar de CHNS-O - AE-CHNS-O.....	49
2.2.6	Adsorção de nitrogénio a 77 K - N <sub>2</sub> -77 K.....	50
2.2.7	Determinação do ponto de carga zero pcz .....	51
2.3	Modificação dos materiais precursores .....	51
2.3.1	Carbonização.....	51
2.3.2	Gaseificação .....	51
2.4	Preparação dos adsorventes.....	52
2.5	Ensaio de adsorção de moléculas sonda a partir de fase líquida.....	53
2.6	Doseamento dos compostos em estudo .....	53
<b>3</b>	<b>ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
3.1	Poder calorífico superior -PCS .....	55
3.2	Análise Elementar de CHNS-O -AE-CHNS .....	56
3.3	Fluorescência de raios X - XRF.....	58
3.4	Análise Termogravimétrica dos precursores .....	60
3.5	Adsorção de N <sub>2</sub> a 77K .....	65
3.6	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier -FTIR .....	67
3.7	Pontos de carga zero das amostras.....	72
3.8	Adsorção em fase líquida de moléculas alvo.....	73
3.8.1	Cinética de adsorção.....	73
3.8.2	Curvas de calibração .....	75
3.8.3	Adsorção em fase líquida dos adsorventes em estudo .....	77

3.8.4	Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida.....	83
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>89</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Aspeto das amostras utilizadas, antes de ativadas. Podas de Oliveira Bruto, Carbonizado Podas de Oliveira (100%) e Podas de Oliveira + CDR Carbonizado (90-10%).	47
Figura 2: Aspeto das amostras utilizadas, antes de ativadas. CMC bruto, CMC carbonizado (100%) e CMC+CDR carbonizado (90-10%).	47
Figura 3: Gráfico da composição mineral das amostras de matéria-prima obtida por XRF.	59
Figura 4: Gráfico da composição mineral das amostras ativadas e gaseificadas obtida por XRF.	60
Figura 5: Gráfico da análise por TGA para a amostra de Podas de Oliveira bruto.	61
Figura 6: Gráfico da análise por TGA para a amostra de CMC bruto.	62
Figura 7: Gráfico da análise por TGA para a amostra de CDR bruto.	62
Figura 8: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizado CMC (100%).	63
Figura 9: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizado CMC Podas de Oliveira (100%).	63
Figura 10: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizado CDR (100%).	64
Figura 11: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizada CMC + CDR (90-10%).	64
Figura 12: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizada Podas de Oliveira + CDR (90-10%).	65
Figura 13: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Podas de Oliveira bruto, Podas de Oliveira carbonizado, Carbonizado Podas de Oliveira + CDR (90-10%) e Carbonizado D H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	68
Figura 14: Gráfico de análise por FTIR para a amostra CMC bruto, CMC carbonizado, Carbonizado CMC+ CDR (90-10%) e Carbonizado E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	69
Figura 15: Gráfico de análise por FTIR para a amostra CDR bruto, CDR carbonizado e Carbonizado C H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	69
Figura 16: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Carbonizado Podas de Oliveira+ CDR (90-10%), Carbonizado A H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Carbonizado A NaOH, Carbonizado A N <sub>2</sub> e Carbonizado A Ar.	70
Figura 17: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Carbonizado CMC+ CDR (90-10%), Carbonizado B H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Carbonizado B NaOH, Carbonizado B N <sub>2</sub> e Carbonizado B Ar.	70
Figura 18: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Gaseificação CMC, Gaseificação NaOH CMC e Gaseificação H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CMC.	71
Figura 19: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Gaseificação CMC+CDR, Gaseificação NaOH CMC + CDR e Gaseificação H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CMC+ CDR.	72

Figura 20: Gráfico de cinética de adsorção da amostra A $H_3PO_4$ com a concentração inicial de 2 mmol de <i>p</i> -nitrofenol.....	74
Figura 21: Gráfico de cinética de adsorção da amostra A Ar com a concentração inicial de 2 mmol de <i>p</i> -nitrofenol.....	74
Figura 22: Reta de calibração UV-Vis para o PNF para o comprimento de onda característico (401 nm). .....	75
Figura 23: Reta de calibração UV-Vis para o Fenol para o comprimento de onda característico (270 nm). .....	76
Figura 24: Reta de calibração UV-Vis para o Naftaleno para o comprimento de onda característico (284nm). .....	76
Figura 25: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto Fenol para as amostras ativadas quimicamente.....	77
Figura 26: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto Fenol para as amostras ativadas fisicamente. ....	78
Figura 27: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto Fenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente. ....	79
Figura 28: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto <i>p</i> -nitrofenol para as amostras ativadas quimicamente.....	80
Figura 29: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto <i>p</i> -nitrofenol para as amostras ativadas fisicamente. ....	80
Figura 30: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto <i>p</i> -nitrofenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente. ....	81
Figura 31: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto naftaleno para as amostras ativadas quimicamente.....	82
Figura 32: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto naftaleno para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente. ....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 : Estado da arte da ativação de carvões.....	37
Tabela 2 – Características físico-químicas do fenol. Informação adaptada de (PubChem, n.d.).....	44
Tabela 3 - Características físico-químicas do p-nitrofenol. Informação adaptada de (PubChem, n.d.).....	45
Tabela 4 – Características físico-químicas do naftaleno. Informação adaptada de (PubChem, n.d.)....	46
Tabela 5- Identificação das amostras.....	48
Tabela 6: Valores poder calorífico superior (PCS) obtidos para cada uma das amostras estudadas.....	55
Tabela 7: Valores obtidos da análise elementar (CHNS) para as matérias-primas em estudo.....	56
Tabela 8: Valores obtidos da análise elementar (CHNS) para as amostras ativadas em estudo.....	57
Tabela 9: Valores obtidos da análise elementar (CHNS) para as amostras gaseificadas em estudo.....	58
Tabela 10: Valores obtidos da análise BET para as amostras carbonizadas e ativadas.....	66
Tabela 11: Valores obtidos da análise BET para as amostras gaseificadas.....	67
Tabela 12: Ponto de carga zero das amostras representativas.....	73
Tabela 13: Comprimentos de onda característico de Fenol, PNF e Naftaleno e o meio em que foram obtidos.....	75
Tabela 14: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> as isotérmicas de adsorção em fase líquida das amostras gaseificadas ativadas quimicamente para a molécula p-nitrofenol (capacidade da monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de <i>Langmuir</i> ( $K_L$ ), constante de <i>Freundlich</i> ( $K_F$ ) e expoente de <i>Freundlich</i> ( $n_F$ )).....	84
Tabela 15: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> as isotérmicas de adsorção em fase líquida das amostras gaseificadas ativadas quimicamente para a molécula fenol (capacidade da monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de <i>Langmuir</i> ( $K_L$ ), constante de <i>Freundlich</i> ( $K_F$ ) e expoente de <i>Freundlich</i> ( $n_F$ )).....	85



## ABREVIATURAS

**AE-CHNS-O**- Análise Elementar de CHNS-O.

**A<sub>ext</sub>**- Área específica externa.

**a<sub>m</sub>** -Área ocupada por uma molécula na monocamada.

**A<sub>s</sub>** - Área de superficial específica.

**BET**- Método *Brunauer, Emmett e Teller*.

**C<sub>equilíbrio</sub>**- Concentração de equilíbrio.

**C<sub>inicial</sub>**- Concentração da solução inicial.

**CDR** - Combustíveis derivados de resíduos.

**CLP**- *Classification, Labelling e Packaging*.

**CMC**- Biomassa derivada pinheiro com uma pequena parte dos resíduos de plástico.

**DTG** - Derivada da análise termogravimétrica.

**ECHA** - *European Chemicals Agency*.

**FTIR** - Espetroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*.

**IAPMEI** - Agência para a Competitividade e Inovação.

**IGCC** - Sistemas de ciclo combinado de gaseificação integrada.

**K<sub>F</sub>** - Constante de adsorção *Freundlich*.

**K<sub>L</sub>** - Contante de adsorção de *Langmuir*.

**m<sub>s</sub>** -Massa de adsorvente.

**N<sub>A</sub>** - Número de *Avogadro*.

**n<sub>ads</sub>** - Quantidade de gás adsorvido.

**n<sub>F</sub>** - Expoente de *Freundlich*.

**n<sub>mL</sub>** - Capacidade da monocamada.

**p/p<sup>o</sup>** - Pressão relativa.

**PAH**- Hidrocarboneto aromático policíclico.

**PCI**- Poder calorífico inferior.

**PCS** - Poder calorífico superior.

**pcz** - Ponto de carga zero.

**PNF**- *p*-nitrofenol ou 4-nitrofenol.

**Q<sub>ads</sub>**- Quantidade adsorvida.

**q<sub>e</sub>** - Concentração de equilíbrio.

**q<sub>max</sub>** - Capacidade máxima de adsorção.

**r<sub>p</sub>**- Raio de poro hidráulico.

**TCD** - Detetor de condutividade térmica.

**TGA**- Análise termogravimétrica.

**V<sub>p</sub>**- Volume poroso.

**V<sub>solução</sub>**- Volume da solução.

**XRF** - Fluorescência de raios X.

# INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações iniciais

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade da valorização dos subprodutos, resultantes da gaseificação e carbonização de resíduos poliméricos e biomassa lignocelulósica, através de aplicações em processos de adsorção. As amostras obtidas de toda a matéria-prima, matérias-primas carbonizadas e misturas selecionadas foram alvo de caracterização por um conjunto de técnicas de caracterização. Assim, contribuindo para a economia circular destes processos termoquímicos.

## 1.2 Processos de valorização

Atualmente, existe um leque de tecnologias que permitem a valorização de resíduos no sentido do seu aproveitamento, energético e produção de materiais, em particular, biocombustíveis, que podem ser classificadas em duas categorias principais: i) processos termoquímicos como a incineração, gaseificação e pirólise e ii) processos biológicos que incluem a digestão anaeróbica e a fermentação. Os processos termoquímicos são adequados quando se pretende um alto desempenho em termos de decomposição de vários tipos de resíduos, enquanto os tratamentos biológicos têm capacidade limitada para decompor resíduos que não são biodegradáveis. Em termos de eficiência energética, as tecnologias de conversão térmica têm o potencial para produzir uma grande quantidade de energia elétrica (Chanthakett et al., 2021).

Dentre estes processos de conversão, a termoquímica é promissora, nomeadamente, incineração, gaseificação, pirólise e carbonização. Estas tecnologias podem ser classificadas pelo tipo de produto (gás, líquido ou sólido), agente oxidante (parcial ou anaeróbio) e o tipo de matéria-prima a ser utilizado (Lee et al., 2017 ; You et al., 2017; Kim et al., 2022). No processo de pirólise ocorre degradação térmica da matéria orgânica. Esta degradação acontece na

ausência de oxigênio. Este processo dá-se numa faixa de temperatura entre aproximadamente 400 a 600 °C. No entanto, estas temperaturas e a introdução de oxigênio no meio reacional podem ser modificadas consoante o pretendido (Nunes et al., 2018).

O processo de pirólise ainda é muito utilizado, em áreas rurais em todo mundo, para produzir carvão vegetal. É considerado pouco eficiente e não se tem em conta a recolha do gás produzido. Para além disso, este processo ainda liberta grandes quantidades de gases que contribuem para o efeito de estufa, como por exemplo grandes quantidades de CO<sub>2</sub> (Nunes et al., 2018).

Para que ocorra o processo de pirólise, a matéria-prima utilizada não deverá ter mais de 10% de humidade na sua composição. Assim, geralmente são utilizadas matérias-primas secas para este tipo de processos. Este processo normalmente utiliza tempos de reação mais longos e temperaturas relativamente baixas para que seja possível maximizar o rendimento da reação (Nunes et al., 2018).

Na pirólise tradicional os produtos obtidos são normalmente cerca de 35% de produtos gasosos, e a percentagem de carvão obtida varia entre os 20 e 40%. Com o intuito de aumentar os produtos de reação líquidos foi criado o conceito de pirólise rápida. No entanto, a pirólise rápida requer que a matéria-prima tenha um tamanho de partícula adequado, para que seja possível controlar as temperaturas de reação, próximas dos 500 °C (Nunes et al., 2018).

Ao longo do processo de pirólise, a celulose e a hemicelulose formam facilmente produtos voláteis, enquanto o mesmo não acontece com a lignina, devido à sua grande estabilidade e às suas características de degradação térmica. A celulose degrada-se entre os 240 e 350 °C. A hemicelulose é termoquimicamente menos estável do que a celulose e decompõe-se a temperaturas entre os 200 e 260 °C. Enquanto a lignina decompõe-se a temperaturas entre os 280 e 500 °C (Nunes et al., 2018).

Quanto maior for a quantidade de sólidos voláteis inicialmente presente na matéria-prima, maior será o rendimento de reação. Por outro lado, se o teor de cinzas for elevado, o rendimento da reação diminuirá. Assim, pode-se afirmar que uma matéria-prima ideal para a pirólise contém um alto teor volátil e um baixo teor de cinzas. O processo de pirólise obtém geralmente rendimentos totais de reação de 70 e os 75 % (Nunes et al., 2018).

O processo de torrefação utiliza temperaturas entre 200 e 350 °C. A torrefação é utilizada sobretudo para melhorar as propriedades intrínsecas do material. Tipicamente, o processo aumenta o PCI do material, resistência à água, friabilidade e mobilidade. Posteriormente, os produtos torrefeitos podem ser densificados em *pellets* ou briquetes para que seja possível alcançar uma maior densidade energética, dependendo da utilização final pretendida. A torrefação é um processo normalmente utilizado como pré-tratamento de matérias-primas. Este

reduz consideravelmente os custos de moagem, armazenamento, transporte e outros custos associados à logística (Nunes et al., 2018).

O processo de combustão dá-se quando se utilizam temperaturas altas e na presença de oxigénio. Esta é uma das tecnologias de conversão termoquímica mais comuns. Durante a combustão, o carbono e o hidrogénio provenientes da matéria-prima reagem com o oxigénio para formar CO<sub>2</sub> e vapor de água, fazendo com que ocorra a libertação de energia térmica (Nunes et al., 2018).

Para que seja considerada uma combustão completa é necessário que sejam utilizadas temperaturas elevadas, entre os 800 e 1000 °C. Para além das temperaturas elevadas, a matéria-prima utilizada para este processo deve estar seca, uma vez que para que este processo ocorra a matéria-prima não poder ter mais de 50 % de teor de humidade na sua composição (Nunes et al., 2018).

As propriedades da matéria-prima que podem ter influência na combustão, podem ser divididas em físicas, químicas ou térmicas. Nas propriedades físicas destaca-se a densidade, a porosidade e a superfície das partículas. Nas propriedades químicas realça-se o PCS e a análise elementar. No que diz respeito às características térmicas que podem afetar a combustão, são o calor, a condutividade e a humidade (Nunes et al., 2018).

Em relação ao processo de gaseificação, este poderá gerar gás de síntese, que pode ser reaproveitado de diversas formas e em diferentes indústrias. Um ponto importante da gaseificação é a produção de eletricidade, que também tem um potencial bastante grande. Na atualidade, a gaseificação tem vindo a ser investigada do ponto de vista da produção de energia, e a partir de resíduos sólidos, bem como do seu potencial económico e do ponto de vista da sustentabilidade. Trata-se de um processo exotérmico e endotérmico que transforma matérias-primas à base de carbono em gás de síntese, através de um conjunto de reações químicas a altas temperaturas e em atmosfera oxidativa (Chanthakett et al., 2021).

Nas últimas décadas, o mais variado tipo de gaseificadores têm vindo a ser desenvolvidos, e existem inúmeras pesquisas e estudos em andamento que são focados sobretudo em possíveis avanços nas tecnologias de gaseificação.

### **1.2.1 Carbonização**

Como referido anteriormente, existem vários tipos de processos termoquímicos. A carbonização tem ênfase no presente documento.

Esta técnica, utiliza temperaturas mais baixas que o processo de pirólise. Existem dois tipos principais de processo de carbonização: a carbonização pirolítica e a carbonização hidrotérmica. Trata-se de uma das principais tecnologias de pré-tratamento de matéria-prima (Poudel et al., 2015).

O processo de carbonização pirolítica pode ser considerado uma pirólise realizada a baixas temperaturas. Fazendo assim com que a matéria-prima presente seja convertida, numa atmosfera livre de oxigênio, em carvão (Pahla et al., 2020). O processo de carbonização hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica que é utilizado para converter matéria-prima, na presença de água, em biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Este processo é vantajoso, sobretudo, quando a matéria-prima tem na sua composição um alto teor de umidade (Czerwińska et al., 2022). As vantagens da carbonização hidrotérmica são a rapidez do processo relativamente rápido, e é passível de ocorrer a temperaturas mais baixas (180-250 °C) (Medick et al., 2018).

## 1.2.2 Gaseificação

As atuais tecnologias de gaseificação disponíveis comercialmente são classificadas de acordo com vários parâmetros, incluindo o método de fornecimento de calor, o agente de gaseificação usado e o tipo do reator (Heidenreich, Muller & Fosolo, 2016). Quanto à concessão do gaseificador, tipicamente, enquadram-se em três categorias principais: leito fixo (coocorrente, contracorrente e corrente cruzada), leito fluidizado (borbulhante e circulante), leito fluidizado arrastado (Chanthakett et al., 2021; Kumar, Jones & Hanna, 2009; Ramos et al., 2018; Mazaheri et al., 2019), forno rotativo e através de plasma. Todos estes reatores apresentam vantagens e desvantagens e a seleção depende da escala de operação, das características da matéria-prima e da aplicação do gás produto desejado (Pio & Tarelho, 2021).

### 1.2.2.1 Gaseificador de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo é a tecnologia de gaseificação mais simples que ocorre através de um sistema lento. Estes Gaseificadores utilizam agentes oxidantes, e a gaseificação dá-se ao longo do tempo aproximadamente 900–1800 segundos a alta pressão (Materazzi et al., 2013). Os sistemas de leito fixo têm um espaço em forma de cilindro onde a matéria-prima é introduzida no topo do reator, enquanto o agente de gaseificação é adicionado na parte inferior. O reator está a altas pressões entre 1 e 100 bar ,e a temperatura em torno de 500-1200 °C, resultando, assim, numa alta conversão de carbono (Chanthakett et al., 2021).

Gaseificadores de leito fixo incluem os reatores de *updraft* e de *downdraft*, onde a diferença entre estes está na configuração do reator. Na gaseificação convencional ou um gaseificador de *updraft*, a matéria-prima é inserida na parte superior do gaseificador enquanto os agentes oxidantes são introduzidos na lateral ou na parte inferior do reator. A produção de gás de síntese dá-se ao longo do reator e a saída deste gás dá-se no nível superior do leito, enquanto as cinzas são depositadas no fundo do reator. No reator *downdraft*, a matéria-prima entra no topo do reator, no entanto, os agentes de gaseificação entram na lateral ou na parte

superior do gaseificador. Assim, a saída do gás de síntese dá-se na parte inferior do leito. Vários estudos reconheceram que reatores de leito fixo podem ser usados em vários tipos de resíduos com alta taxa de conversão de carbono e baixa emissão de cinzas. No entanto, este tipo de gaseificadores não são normalmente utilizados em grandes escalas devido ao baixo teor de humidade exigido na matéria-prima, o que é umas das limitações para a utilização dos resíduos sólidos municipais (Chanthakett et al., 2021).

### **1.2.2.2 Gaseificador de leito fluidizado**

Neste tipo de gaseificadores a matéria-prima é introduzida no reator e é injetado o meio de fluidização, ar, juntamente com areia e à temperatura de operação de cerca de 800-900 °C. Estes reatores podem manter uma faixa de temperaturas entre os 700 e 1000 °C. Os resíduos sólidos podem permanecer mais tempo a reagir, o que resulta numa maior transferência de calor e origina uma conversão de carbono mais alta. Os gaseificadores de leito fluidizados podem ser de dois tipos principais, leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante (Chanthakett et al., 2021).

Os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante são projetados para operar sob condições de baixa velocidade de gás entre 1 e 3 m/s e temperaturas de operação entre 800 e 1000 °C. As partículas são movidas com o gás e são divididas por um ciclone, de tal modo que o gás de síntese bruto flua para o próximo estágio, enquanto as partículas caem no fundo do reator (Chanthakett et al., 2021).

Num gaseificador de leito fluidificado circulante, a gaseificação é feita em dois passos. Num dos passos existe uma câmara de leito fluidizado borbulhante que reage com os resíduos sólidos e gera gás de síntese, em seguida, no segundo passo, é introduzida uma velocidade mais alta de gás, geralmente entre os 3 e 10 m/s, para arrastar o sólido. Por fim, o ciclone permite que partículas sólidas se separem e recirculem na câmara de leito fluidizado. Os gaseificadores de leito fluidizados são bastante utilizados para resíduos sólidos em grande escala, devido ao seu bom desempenho (Chanthakett et al., 2021).

Uma das discussões atuais mais significativas em gaseificação de resíduos é a produção de energia. A eficiência energética é um bom indicador de performance e pode identificar o tipo de gaseificadores a serem considerados para os resíduos. O teor de energia produzido por um gaseificador de leito fluidizado é normalmente entre 12 e 14 MJ/Nm<sup>3</sup> e também apresenta um alto volume de monóxido de carbono (CO) em torno de 25-30 % e hidrogénio (H<sub>2</sub>) em 35-40 %. Por estas razões, é de esperar que estes reatores sejam o ideal para utilizar em indústrias

de combustível e hidrogénio (Chanthakett et al., 2021). A eficiência energética varia entre reatores de gaseificação e depende de vários parâmetros, como a composição da matéria-prima, temperatura de gaseificação, tempo de permanência dos resíduos no reator e as propriedades dos reatores. O processo de gaseificação de resíduos pode libertar cinzas e resíduos para o meio ambiente, causando riscos à saúde e à segurança. Em relação aos reatores de leito fluidizado borbulhante e fluidizado circulantes, ambos os reatores libertam emissões relativamente altas, resultando em 25 % de base seca e partículas, e ainda uma grande quantidade de resíduos (Chanthakett et al., 2021).

#### **1.2.2.3 Gaseificador de leito fluidizado arrastado**

Esta tecnologia normalmente é utilizada em escala comercial para sistemas de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) e indústrias químicas. O conceito deste reator combina a matéria-prima com água, com a finalidade de aumentar a eficiência energética. Em geral, estes gaseificadores são operados a altas temperaturas entre 1200-1500 °C, e altas pressões, entre 20 e 80 bar, no entanto, algumas partículas permanecem no leito durante tempo de permanência no reator (Chanthakett et al., 2021).

#### **1.2.2.4 Gaseificador de forno rotativo**

O reator de forno rotativo é bastante utilizado em aplicações comerciais, em particular na incineração de resíduos. Este reator contém uma câmara em forma de cilíndrico de aço, que se move lentamente e com uma temperatura de operação de aproximadamente de 450 °C. O gaseificador de forno rotativo opera lentamente e com uma inclinação descendente em relação à extremidade de saída, assim a matéria-prima passa através do reator para que ocorra a gaseificação. A matéria-prima é introduzida no topo do reator, enquanto o agente de gaseificação é injetado na parte inferior do forno (Chanthakett et al., 2021).

#### **1.2.2.5 Gaseificador de plasma**

Gaseificação plasmática é uma tecnologia relativamente nova que utiliza gás ionizado eletricamente a aproximadamente 1000 °C, através de tochas de plasma com pressões entre 1 e 3 bar, para que seja possível a quebra da matéria-prima em gás de síntese. No reator de plasma, a tecnologia é ligeiramente diferente de outras tecnologias de gaseificação. A matéria-prima é introduzida no topo da câmara, enquanto o agente gaseificante é introduzido na lateral do reator. As tochas de plasma são a tecnologia significativa no gaseificador de plasma. Além disso, os

materiais inorgânicos podem ser transformados em *slag* inerte e vitrificados. Neste caso, a alta temperatura pode quebrar os materiais orgânicos resultando em gás de síntese limpo. Em contraste, a necessidade de alta temperatura pode aumentar o custo operacional do reator. O sistema do reator de plasma requer uma quantidade muito grande de eletricidade, aproximadamente 1200-2500 MJ/tonelada de matéria-prima e, por isso, é uma desvantagem do ponto de vista da gaseificação comercial (Chanthakett et al., 2021).

### **1.2.3 Comparação dos sistemas de gaseificação**

Os reatores de gaseificação apresentam vantagens e desvantagens e a seleção depende da escala de operação, das características da matéria-prima e da aplicação do gás produto desejado. Na Tabela 1, do Anexo 1, irá proceder-se a uma comparação mais detalhada do desempenho das diferentes tecnologias de gaseificação para resíduos sólidos municipais em termos de desempenho tecnológico, produção de energia, aspeto ambiental e perspectivas económicas. Um dos parâmetros mais significativos da gaseificação, na atualidade, é a produção de energia. A eficiência energética indica o desempenho de cada tecnologia de gaseificação e pode identificar o tipo de gaseificadores a serem considerados para os diferentes tipos de resíduos do ponto de vista energético (Chanthakett et al., 2021). Uma comparação mais detalhada da quantidade de energia produzida, das emissões e custo de cada tipo de tecnologia de gaseificação é apresentada na Tabela 2, do Anexo 1.

A gaseificação plasmática produz a maior quantidade de energia, enquanto o gaseificador de leito fluidizado arrastado produz o mínimo. Quando se atenta no aspeto da eficiência energética, os reatores de leito fluidizado têm um alto desempenho no que diz respeito ao conteúdo energético, enquanto os gaseificadores de leito fluidizado arrastado e gaseificadores de plasma têm alta eficiência na produção de uma grande quantidade de gás de síntese (Chanthakett et al., 2021).

O desempenho económico é outro dos parâmetros mais importantes para a implementação de tecnologias energéticas de gestão de resíduos, por isso é de extrema importância saber o custo global de cada sistema. Em relação aos gaseificadores de leito fluidizado, o leito fluidizado borbulhante é de moderado custo em investimento e manutenção devido à aplicação simples. Enquanto, o gaseificador de leito fluidizado circulante tem um custo de investimento maior, operacional e de manutenção (Chanthakett et al., 2021). Na Tabela 3,

do Anexo 1 são mostrados os valores da avaliação económica de cada tipo de gaseificador. Para gaseificadores de leito fixo, os reatores *downdraft* são mais lucrativos que os reatores *updraft*.

Em relação aos reatores de leito fluidizado, o sistema de leito fluidizado borbulhante apresenta maior custo de capital, operação e manutenção. No entanto, os gaseificadores de leito fixo geram menos cinzas e resíduos devido ao tempo de residência no reator. Além disso, o investimento operacional e custo inicial do sistema é mais baixo. Mas, devido à exigência de pré-tratamento e problemas de superaquecimento no reator, a gaseificação de leito fixo é considerada sobretudo adequada apenas para aplicações de pequena escala (Chanthakett et al., 2021). Como tecnologia promissora, reatores de leito fluidizado geram gás de síntese de alto desempenho, devido à flexibilidade em relação à matéria-prima, consistência a altas temperaturas, e aquecimento rápido no reator. Os gaseificadores de leito fluidizados são recomendados sobretudo para sistemas em grande escala. O sistema de leito fluidizado borbulhante tem taxa de conversão de carbono menor do que sistemas de leito fluidizado circulante. Por outro lado, gaseificadores de leito fluidizado circulante são mais caros do que os leito fluidizado borbulhante, tanto no capital quanto no custo operacional (Chanthakett et al., 2021).

No que diz respeito ao reator de leito fluidizado arrastado, o sistema tem alta eficiência com um baixo nível de *slag* e alta taxa de conversão de carbono. No entanto, essa tecnologia não é adequada para conversão de resíduos devido ao curto tempo de residência no reator, a exigência do tamanho mínimo da matéria-prima e a perspectiva económica (Chanthakett et al., 2021). Até agora, existe pouca pesquisa para gaseificadores de leito fluidizado arrastado com vista o tratamento de resíduos. Existem também muito poucos estudos sobre gaseificação de forno rotativo para tratamento de resíduos sólidos municipais, devido ao seu alto custo e problemas técnicos. Este gaseificador tem vários contras como alto custo de manutenção, operacional e o controle de temperatura.

Em relação ao gaseificador de plasma para tratamento de resíduos, o sistema de plasma pode ser controlado mais facilmente (Chanthakett et al., 2021). Além disso, a alta qualidade de gás de síntese e poucos resíduos de carvão são grandes vantagens para este tipo gaseificador. No entanto, esta tecnologia de gaseificação através de plasma é a aplicação mais cara, especialmente em relação ao custo do processo operacional. No entanto, pode ser uma tecnologia de gaseificação adequada para tratamento de resíduos sólidos municipais (Chanthakett et al., 2021).

## **1.3 Técnicas analíticas em processos e resíduos de valorização térmica**

### **1.3.1 Poder calorífico superior**

O poder calorífico define-se pela quantidade de energia libertada pela combustão de uma quantidade unitária de combustível. O poder calorífico superior (PCS) pode ser estabelecido como a quantidade de calor libertado pela massa da amostra de combustível (inicialmente a 25 °C), que posteriormente é completamente oxidado. O PCS é um indicador útil quando se trata de processo termoquímicos e depende da composição elementar, teor de humidade e teor de cinzas do precursor (Montes et al., 2011).

O PCS pode ser determinado experimentalmente através de uma bomba calorimétrica. As diferenças entre os poderes caloríficos são devidas, principalmente, ao conteúdo de carbono e ao teor inorgânico presente em cada combustível (Patel, 2012).

### **1.3.2 Análise termogravimétrica - TGA**

Os métodos gravimétricos estão entre os mais vastamente aplicados dentre todos os métodos analíticos existentes. Os métodos gravimétricos são métodos quantitativos e baseiam-se na determinação da massa de um composto puro, ao qual o analito está quimicamente relacionado. Os métodos gravimétricos de análise baseiam-se em medidas de massa efetuadas com recurso a uma balança analítica, um aparelho que fornece dados altamente exatos e precisos (Skoog et al., 2013).

O processo de registo de curvas de decomposição térmica é denominado análise termogravimétrica, e é uma curva da massa vs temperatura que se chama, usualmente, termograma (Skoog et al., 2013). A derivada da análise termogravimétrica (DTG) é derivada da análise termogravimétrica (TGA), fornece a perda de peso e a taxa de perda de peso na amostra com o aumento nas temperaturas térmicas e voláteis (analisadas usando análise termogravimétrica) (Yusuf & Inambao, 2020).

O teor de humidade é uma das informações retiradas através de análise aproximada, em que é possível, também, determinar a matéria volátil, carbono fixo e teor de cinzas de uma amostra. Tipicamente através de análises termogravimétricas (TGA), seguindo as normas para a realização análises a biomassa (Dayton & Foust, 2020).

### **1.3.3 Fluorescência de raios X - XRF**

A fluorescência de raios X, XRF, é uma técnica analítica não destrutiva, usada para determinar a constituição elementar de amostras. Os analisadores de XRF determinam os elementos químicos presentes numa amostra, medindo os raios X fluorescentes emitidos pela amostra, quando esta é excitada por uma fonte de raios X primária, de alta energia. Cada um dos elementos presentes numa amostra gera um conjunto de raios X fluorescentes característicos, "uma *fingerprint*", que é específica de cada elemento. Este é o principal motivo pelo qual o XRF é uma excelente tecnologia para análise qualitativa e quantitativa da composição de uma amostra sólida ou líquida (*Scientific, n.d.*).

Existem vários tipos de XRF, de bancada, e portáteis. Neste caso, coloca-se em evidencia o XRF portátil. Apesar de os XRF de bancada serem mais precisos e mais exatos, nos últimos anos tem-se vindo a utilizar cada vez mais os XRF portáteis.

### **1.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – (FTIR)**

Desde a primeira vez que apareceram no mercado, 1970, os espectrômetros FTIR tiveram uma grande evolução, até aos utilizados atualmente, chamados FTIR de bancada, os mais utilizados atualmente. Os instrumentos de espectroscopia de infravermelho, com transformada de Fourier, não utilizam elemento dispersante, e são medidos e detectados todos os comprimentos de onda simultaneamente, têm uma velocidade e sensibilidade maior e comprimentos de onda mais precisos. Em vez de um monocromador, um interferómetro é usado para produzir padrões de interferência que contêm informações do espectro infravermelho. Normalmente, o interferómetro de *Michelson*. Para separar comprimentos de onda, é necessário modular o sinal de origem e fazê-lo passar através da amostra de forma a que seja possível ser registrado como um interferograma. O interferograma é posteriormente decodificado pela transformação de Fourier, uma operação matemática que é realizada pelo computador, que é uma parte integrante de todos os espectrômetros. São utilizados para FTIR os mesmos tipos de fontes utilizadas em instrumentos dispersivos (*Skoog et al., 2013*).

Podem ter uma resolução de aproximadamente  $0,10\text{ cm}^{-1}$  e pode chegar a ter uma relação sinal-ruído de 50.000, ou mais, para um intervalo de medição de um minuto. Espectrômetros de nível de investigação podem ter intervalos de comprimento de onda ( $27000$  a  $15\text{ cm}^{-1}$ ) e uma gama de velocidades de varredura. Têm alta precisão no que diz respeito ao comprimento de

onda (cerca de  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ ). Estes equipamentos conseguem analisar diversos tipos de amostra, como sólidos, gases, líquidos, polímeros, entre outros. (Skoog *et al.*, 2013).

*Software* e bancos de dados de espectros podem ser instalados e usados para processar dados espectrais e combinar espectros obtidos com espectros conhecidos em banco de dados (Skoog *et al.*, 2013).

### **1.3.5 Análise Elementar de CHNS-O - AE-CHNS-O**

Este tipo de análises dá-nos a fração de massa de carbono (C), hidrogénio (H), nitrogénio (N), enxofre (S) e oxigénio (O), daí a referência a esta técnica ser usualmente CHNS.

As amostras são oxidadas a alta temperatura (aproximadamente  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), num forno, e os produtos de combustão, como por exemplo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{SO}_2$ , são separados numa coluna e analisados por um detetor de condutividade térmica (TCD). No caso da determinação do oxigénio, as amostras são pirolisadas no forno para formar  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , no entanto é possível fazer a análise do O por diferença entre os restantes elementos. O  $\text{CO}$  é então separado de outros gases, e os gases e líquidos são analisados pelo detetor de TCD (Dayton & Foust, 2020).

### **1.3.6 Adsorção de nitrogénio a 77 K ( $-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) - $\text{N}_2$ -77 K**

Através e métodos de adsorção em fase gasosa, é possível retirar informação acerca das propriedades estruturais dos materiais em estudo, como: i), área específica superficial total,  $A_s$ ; ii) área específica externa,  $A_{\text{ext}}$ ; iii) volume poroso,  $V_p$ ; iv) raio de poro hidráulico,  $r_p$  (Galacho, 2005).

Considera-se que o processo de adsorção advém de forças de interação entre as moléculas de gás, adsorvivo, e os átomos ou iões que constituem a superfície do material sólido, adsorvente. Estas interações podem ser de natureza física ou química levando, respetivamente, a adsorção física ou química. A pressão de equilíbrio, a temperatura e a natureza do adsorvivo e do adsorvente são fatores que influenciam a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de sólido (Galacho, 2005).

Então, para um sistema gás-sólido a uma temperatura  $T$ , constante e inferior à temperatura crítica do adsorvivo, a relação entre a quantidade de gás adsorvido,  $n_{\text{ads}}$ , por massa de adsorvente,  $m_s$ , e a pressão relativa,  $p/p^0$ , constitui a forma gráfica intitulada isotérmica de adsorção a qual é traduzida pela equação (1) (Galacho, 2005):

$$\frac{n_{ads}}{m_s} = f(p/p^0)_T \quad (1)$$

Estes gráficos são passíveis de classificação, segundo a IUPAC existem seis tipos principais de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido. As classificações encontram-se detalhadamente na Figura 1, do Anexo 2.

A equação baseada na teoria desenvolvida em 1938 por *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) ainda é o método, atualmente, mais usado para determinação da área superficial de amostras (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

O modelo relativo à equação BET pode ser resumido através dos seguintes pressupostos: considera uma superfície não porosa e que é energeticamente uniforme, compreendendo locais onde a adsorção na primeira camada ocorre; as moléculas na primeira camada atuam como locais de adsorção de moléculas adicionais que levam à formação de multicamadas que podem formar antes da primeira camada estar concluída; Interações "laterais" adsorvente-adsorvato são consideradas insignificante; em pressões de equilíbrio, as quantidades adsorvidas são constantes em cada camada, originando taxas iguais de adsorção e desadsorção para cada uma das camadas; a segunda camada e camadas subsequentes são analisadas igualmente, no entanto diferentes da primeira, ou seja, a energia de adsorção é considerada a mesma que a energia molar de condensação do adsorvato; o número de camadas é considerado infinito em  $p/p^0=1$  (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

Com base nisso a equação BET deduzida, é aplicada sob a forma da equação (2):

$$\frac{p/p^0}{n_{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (2)$$

onde  $n_m$  é a capacidade da monocamada, esta é estabelecida como a quantidade de adsorvato necessário para cobrir a superfície do material numa única camada completa, e  $C$  é um parâmetro relacionado com a energia molar de adsorção na primeira camada (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

Se  $(p/p^0)/[n_{ads} (1-p/p^0)]$  vs  $p/p^0$  for linear, os valores de  $n_m$ ,  $C$  e  $b$  podem ser obtidos através das equações (3) e (4):

$$n_m = \frac{1}{(s+b)} \quad (3)$$

$$C = \frac{s}{b+1} \quad (4)$$

Através do dígito C não é possível calcular a energia de adsorção da primeira camada, este só nos dá uma indicação qualitativa. Quanto maior for a energia de adsorção da primeira camada, maior é o valor C. Atendendo á definição de  $n_m$ , é possível transformar este valor na área superficial específica,  $A_s$ , utilizando a equação (5):

$$A_s = n_m a_m N_A \quad (5)$$

onde  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula na monocamada e  $N_A$  é o número de Avogadro. Há, então, dois parâmetros dos quais a área superficial está dependente: a forma apropriada de obter  $n_m$  e a verificação do seu significado físico, e a validez do valor de  $a_m$  utilizado (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

A região linear está sempre restrita a uma faixa de baixas pressões relativas. Normalmente, não é inferior a um  $p/p^0$  de 0,01 nem superior a 0,3, mas a faixa exata de linearidade depende do sistema gás-sólido. Por conseguinte, o método BET não deverá ser aplicado imprudentemente, mas sim escolhido adequadamente. Foram então propostos critérios para uma escolha adequada da região linear para a gama de BET (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

O valor de  $A_s$  corresponderá a uma área superficial total, que poderá incluir a área das paredes dos poros e a área de superfície externa. Uma aplicação do método BET é a validação de o valor  $n_m$  (e também de  $A_s$  devido a  $a_m$ ), encontrado quando o valor C está na faixa entre aproximadamente 50 a 150. Isso é geralmente conseguido com nitrogénio em 77 K, em muitas amostras, e é um dos razões o nitrogénio ser recomendado para a determinação da área superficial (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

Sempre que o preenchimento primário de microporos está presente, o "A<sub>s</sub>" não será uma área superficial. Portanto, este número apenas poderá ser utilizado para fins de comparação entre vários materiais, mas geralmente é referido como uma área de superficial aparente. Indicação da presença de preenchimento primário dos microporos é, normalmente, dada por valores muito altos de C (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008). O C correspondente aos valores muito baixos, discorrendo de interações adsorvato -adsorvente muito fracas (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

Para absorção gás-sólido, o adsorvente que aparenta ser o mais adequado tem sido nitrogénio em 77 K, e o valor correspondente  $a_m$  é 0,162 nm<sup>2</sup>. Contudo, mesmo para este adsorvente tão conhecido, ainda permanece alguma incerteza em alguns sistemas (M. M. L. Ribeiro Carrott, 2008).

## **1.4 Resíduos**

A gestão de resíduos sólidos é um problema mundial. A gestão de resíduos urbanos tem um custo elevado e em todo o mundo são gerados 2010 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano (Kaza et al., 2018). Futuramente, espera-se que os resíduos cresçam mundialmente para 3400 milhões de toneladas, até ao ano de 2050. A nível Global, a maioria dos resíduos são atualmente despejados ou eliminados em aterro sanitário (Kaza et al., 2018).

A produção total de resíduos urbanos em Portugal continental foi, no ano de 2020, de aproximadamente 5,28 megatoneladas, o que corresponde a uma capitação anual de 512,6 kg/(hab/ano), ou seja, uma produção diária de resíduos sólidos de 1,4 kg por habitante. Estes valores confirmam a predisposição para o crescimento na produção de resíduos sólidos que se verifica desde 2014 (Portal do Estado do Ambiente, 2022).

Assim, torna-se imperativo encontrar soluções para a valorização de resíduos.

### **1.4.1 Combustíveis derivados de resíduos (CDR)**

Um dos métodos mais utilizados na atualidade para a recuperação de energia a partir de resíduos é a transformação de resíduos brutos, para obter um combustível derivado de resíduos (CDR) apropriado para processos termoquímicos. O CDR é um combustível sólido com uma distribuição mais uniforme do tamanho das partículas e uma densidade energética mais elevada do que os resíduos sólidos não tratados (Nobre et al., 2019).

Por ser derivado de resíduos sólidos urbanos, os CDR abrangem uma grande variedade de materiais, como por exemplo cartão, têxteis, o mais variado tipo de plástico, resíduos orgânicos e também vários tipos de componentes não identificáveis. Esta heterogeneidade pode ter bastante influência nas propriedades do CDR, como na densidade, no PCI, no teor de humidade, cinzas e cloro. Estas propriedades podem acabar por limitar a aplicação de CDR como matéria-prima nos processos de conversão termoquímica (Nobre et al., 2019).

## 1.5 Biomassa

O que é biomassa? A resposta a esta pergunta depende de quem responde. No que diz respeito ao panorama energético, a matéria orgânica, especialmente a matéria vegetal, poderá ser convertida em combustível, assim sendo, é considerada uma fonte de energia em potencial (Dayton & Foust, 2020).

Se pensarmos em biomassa como uma fonte de energia, em tal caso a biomassa pode ser definida como matéria orgânica que captura a luz solar para converter CO<sub>2</sub> e água, através de fotossíntese, em energia química armazenada para crescimento. O CO<sub>2</sub> que é convertido em carbono fixo em biomassa é indiferenciado de fontes renováveis ou derivadas de combustíveis fósseis, no entanto, a biomassa é considerada um recurso renovável porque é cultivado, usado e cresce novamente em uma escala de tempo relativamente curta e em grandes quantidades (Dayton & Foust, 2020).

Do ponto de vista mundial, existem dois grandes grupos de biomassa: terrestre e aquática. Existem quantidades quase iguais de biomassa terrestre e aquática disponíveis, mas a terrestre tem uma maior concentração de carbono. A categoria aquática consiste em microalgas (fitoplâncton) e macroalga (algas e outras plantas). A categoria terrestre é distinguida como derivado da madeira (madeiras e madeiras macias) e herbáceos (gramíneas e culturas agrícolas). Alimentos, ração, fibras e produtos florestais são os principais usos para a maioria dos recursos de biomassa terrestre, pois tem uma maior produção de energia. Grãos (milho, trigo, arroz, cevada, etc.) e oleosas (soja, canola, amendoim, etc.) são culturas alimentares para consumo humano e animal. Gramíneas (*Switchgrass*, *miscanthus*, bermudas, centeio, alfafa, etc.) e resíduos da produção de culturas alimentares são normalmente usados como ração animal (Dayton & Foust, 2020).

Os resíduos da biomassa bruta primária também podem ser considerados recursos de biomassa e podem ser utilizados para a produção de bioenergia. Os resíduos de biomassa amadeirada incluem resíduos de operações florestais, resíduos de serraria da produção madeireira e resíduos da produção de celulose e papel (Dayton & Foust, 2020).

Outras cadeias de resíduos derivados de biomassa estão ao dispor para bioenergia. Estes envolvem resíduos sólidos municipais que contêm papel, papelão e alimentos descartados; resíduos de construção e demolição (madeira); estrume animal; lamas de tratamento de águas residuais (bio-sólidos); e biogás (gases de digestão aeróbica ricos em metano) (Dayton & Foust, 2020).

Com uma vasta diversidade, a resposta para "O que é biomassa?" poderá depender do uso final. O grau de pormenor para caracterizar biomassa pode variar de uma medição básica a uma análise química completa dos constituintes orgânicos e inorgânicos representativos e não representativos numa determinada matéria-prima. Apesar do nível de detalhe, a caracterização da biomassa é essencial para perceber o que é um recurso e, mais relevante, como maximizar o rendimento da utilização. A aplicação de bioenergia mais simples é a combustão de biomassa para que seja possível fazer a recuperação da energia armazenada. Os biocombustíveis requerem uma caracterização química muito mais detalhada para otimizar a deposição térmica, química ou biológica para produzir intermediários que são convertidos em biocombustíveis e bio-produtos. A caracterização química detalhada é essencial para a evolução de novas tecnologias. São necessárias análises abrangentes para ser possível entender novos processos químicas e otimizá-los (Dayton & Foust, 2020).

## 1.6 Carvões ativados

Não existe uma definição precisa de um "*active carbon*", mas normalmente é considerado um material carbonáceo com uma área superficial específica apreciável. Para ser considerado um adsorvente eficaz, deve ter uma área superficial de pelo menos 5 m<sup>2</sup>/g. No entanto, para estes serem utilizados como adsorventes industriais devem apresentar áreas BET mais elevadas, que podem chegar a ser superiores de 2000 m<sup>2</sup>/g (F. Rouquerol et al., 1999). De acordo com esta definição ampla, um *active carbon* pode ser poroso ou não poroso. O termo "*activated carbon*" é um conceito mais específico, porém, é apenas utilizado para um carvão altamente poroso, produzido a partir de um material abundante em carbono, que é sujeito a alguma forma de ativação química ou física (F. Rouquerol et al., 1999). O carvão ativado é um adsorvente rico em carbono e é caracterizado pelas suas propriedades como a estrutura porosa, ampla área superficial, propriedades hidrofóbicas, termoestabilidade, alta capacidade de adsorção e uma produção pouco dispendiosa, que o torna um adsorvente adequado para separar compostos químicos. O carvão ativado pode ser obtido através de uma abundância de matérias-primas (Valencia et al., 2021).

Ainda, segundo a IUPAC, um carvão ativado é "*A porous carbon material, a char which has been subjected to reaction with gases, sometimes with the addition of chemicals, e.g. ZnCl<sub>2</sub>, before, during or after carbonization in order to increase its adsorptive properties. Activated carbons have a large adsorption capacity, preferably for small molecules, and are used for*

*purification of liquids and gases. By controlling the process of carbonization and activation, a variety of active carbons having different Porosity can be obtained. Activated carbons are used mainly in granular and powdered forms, but can also be produced in textile form by controlled carbonization and activation of textile fibers.”*

A utilização de resíduos vegetais para produzir carvão ativado, por exemplo, com a finalidade de tratamento de efluentes, que contém na sua composição produtos da indústria farmacêutica, enquadra-se no conceito de economia circular (Georgin et al., 2021). A utilização de resíduos orgânicos tem vindo a ser considerada apropriada, no sentido de diminuir os custos associados às matérias-primas e no que diz respeito a questões ambientais. A utilização de adsorventes obtidos através de resíduos industriais é uma solução atraente para valorização e para minimizar a poluição hídrica associada a corantes e outros poluentes presentes na água. Assim podem ser utilizados os mais variados tipos de matéria prima como casca de noz-pecã, casca de castanha, casca de araucária, cacutus de palma, casca de arroz, maçaroca de milho, trigo, *pith* de coco, bagaço de beterraba e bagaço de azeitona entre outros (Fadzail et al., 2021; Pang et al., 2019; Limousy et al., 2017). Além disso, as características dos resíduos agrícolas exibem propriedades lignocelulósicas, sendo que, nos processos de adsorção, os carvões que apresentam melhores mecanismos de adsorção são de origem lignocelulósicas (Fadzail et al., 2021).

### **1.6.1 Processos de produção de carvão ativado**

Para a produção de um carvão ativado, é necessário considerar o precursor (composição química do precursor) e o impacto que as condições de preparação terão na influência das características estruturais e de superfície do material obtido (estrutura de poros, distribuição do tamanho dos poros, volume de poros, área superficial e grupos funcionais superficiais), composição química, qualidade e viabilidade económica (Valencia et al., 2021).

Existem bastantes métodos de fabrico de carvão ativado com origem em resíduos orgânicos, com a finalidade de produzir materiais porosos com química superficial distinta. Estes métodos normalmente consistem em dois estágios principais; o primeiro estágio é a carbonização do precursor em atmosfera inerte ou redutora, a uma temperatura moderada, entre 600 a 800 °C; em segundo lugar a ativação do carvão obtido, podendo ser esta ativação física ou química. A ativação física consiste em gaseificar parcialmente o carvão a uma temperatura mais alta entre os 800 e 1000 °C com gases oxidantes como ar, vapor de água, dióxido de

carbono ou ainda misturas para produzir carvões ativados com porosidade interna acessível (P.González-García, 2018; Valencia et al., 2021). A ativação química consiste na impregnação do precursor ,ou carvão, com agentes químicos, antes ou depois da carbonização. Seja para desidratar o precursor e promover a formação de uma estrutura interligada, ou para remover o piche presente dentro dos poros do carvão. A ativação química pode ter mais benefícios do que a ativação física, sendo estes a baixa temperatura de ativação, menor tempo de ativação, maior rendimento e incorporação de grupos funcionais na superfície. Poderá ainda ,também, originar maior porosidade e maior área superficial (Valencia et al., 2021).

Para um determinado precursor, as propriedades do carvão ativado resultante dependem de uma série de fatores, que incluem o tipo de impregnação, a temperatura, o fluxo utilizado na pirólise, e o grau de impregnação (Carrott et al., 2006). Os compostos químicos ajudam a desenvolver a porosidade, por meio da desidratação e degradação da estrutura da biomassa, especialmente quando o agente de ativação é muito alcalino. É preciso mencionar que a distribuição do tamanho dos poros e a área superficial são determinadas pela razão entre o agente químico e o precursor (P.González-García, 2018). A ativação química de precursores lignocelúsicos com ácido fosfórico pode levar a carvões ativados com um total de volume de poros superior a 1 cm<sup>3</sup>/g.

As diferentes conjunções de processos de carbonização, ativação física e química dão-nos diferentes opções para a preparação do carvão ativado, originando adsorventes com diferentes características físicos e químicas. Os carvões ativados produzidos pela carbonização e ativação física numa só etapa, podem não ter um desempenho considerado adequado para serem utilizados como adsorventes. No entanto, os carvões ativados obtidos por ativação química (antes ou depois da etapa de carbonização) podem ter uma área superficial elevada, uma distribuição de microporos razoável e alta capacidade de adsorção. Igualmente, uma ativação química do precursor, seguida de carbonização e ativação física numa só etapa, permite obter carvões ativados com melhores características. Porém, a elaboração de carvões ativados com a capacidade de adsorção seletiva para um determinado composto ainda apresenta algumas adversidades, uma vez que a seletividade depende das características físicas da superfície do material e de sua composição química (Valencia et al., 2021). A modificação do surfactante é uma abordagem simples e eficaz para melhorar as propriedades de adsorção de carvões ativados à base de biomassa. Sendo que um método de baixo custo e simples de impregnação pode aumentar a hidrofiliabilidade e dispersividade do carvão ativado em solução aquosa. As

características de carga superficial do carvão ativado são fundamentais para alcançar uma adsorção seletiva de moléculas corantes (Xue et al., 2022).

### 1.6.2 Estado da arte sobre ativação de carvões

A adsorção é um dos métodos mais importante na atualidade, simples e consoante os poluentes, um método relativamente simples de aplicar para a remoção de poluentes em fase aquosa. O adsorvente, normalmente, escolhido para este fim é o carvão ativado.

Tabela 1 : Estado da arte da ativação de carvões

Precursor	Finalidade	Ativação	Autor
Casca de coco	Produção de carvões ativados de baixo custo para separar benzeno e ciclohexano	Variação do tipo e concentração do agente químico, a proporção de massa do precursor/volume do agente químico e o tempo de ativação física.	(Valencia et al., 2021)
Casca de fruta <i>plinia cauliflora</i>	Remoção de poluentes emergentes, em concreto o <i>Naproxen</i>	Ativação física com $ZnCl_2$	(Georgin et al., 2021)
Madeira, resíduos agrícolas e florestais, conchas de crustáceos, casca de coco e bambu.	Avaliação do potencial para remoção de poluentes (azul de metileno)	Ativação física com $ZnCl_2$	(Xue et al., 2022)
Casca de arroz, resíduos de uva, fibras de coqueiro e ouriço da castanha	Remoção de corantes	-	(Pang et al., 2019)
Casca de arroz, maçaroca de milho, trigo, pitch de coco e bagaço de beterraba.	Avaliar o melhor processo de adsorção	Ativação química com ácido fosfórico	(Fadzail et al., 2021)
Bagaço de azeitona	Remoção de contaminantes farmacêuticos, e em particular amoxicilina	Ativação química com ácido fosfórico	(Limousy et al., 2017)

<i>Dillenia Indica</i>	Processo de adsorção de Naproxeno	Ativação química com ácido fosfórico	(Fadzail et al., 2021)
Caule de uva	Otimização das condições de produção de carvão ativado	Ativação química com ZnCl <sub>2</sub>	(Ozdemir et al., 2014).
Espiga de milho	Uso em potencial como adsorvente de CO <sub>2</sub> .	Ativação física com vapor e ativação química com KOH	(Song et al., 2013).
Madeira Paulownia	Influência de diferentes condições na preparação de carvões ativados	Ativação química com ZnCl <sub>2</sub>	(Yorgun et al., 2009).
Serragem de freixo	Carvões ativados como catalisadores de formação de biodiesel	Ativação física com CO <sub>2</sub>	(Rechnia-Goraçy et al., 2018).
Caroços de cereja	Comparação de métodos de carbonização do precursor	Ativação física com ar	(Olivares-Marín et al., 2012).
Resíduos de palmeira de tâmara	Águas residuais	Diferentes métodos de ativação	(Ahmed, M. J. 2016)
Óleo de palma	Adsorção de metano	Ativação química e física	(Arami-Niya et al., 2011).
Resíduos de casca de arroz	Método alternativo para produção de carvão ativado	Ativação química com NaOH	(Sharath et al., 2017).
Pinhas de pinheiro Iraniano	Remoção de Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio	Ativação química com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(Valizadeh et al., 2018).
Serragem	Remoção de Naftaleno de soluções aquosas	Ativação química com ácido fosfórico	(Kumar & Gupta, 2020)
Caroços de cereja	-	Ativação física	(Olivares-Marín et al., 2012)

A tabela 1 têm como objetivo o estado da arte acerca do tema, ativação de carvões. Relaciona-se na mesma o tipo de precursor utilizado em cada estudo, com a finalidade do mesmo e ainda os tipos de ativação utilizados.

### **1.6.3 Enquadramento legal produção e aplicação de Carvões Ativados**

No que diz respeito ao enquadramento legal os carvões ativados, tratando-se de substâncias químicas, estão sujeitos aos critérios do REACH, que é o regulamento CE nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, publicado a 18 de Dezembro de 2006, relativo ao Registo, Avaliação, Autorização e Restrição dos produtos químicos. Este regulamento aplica-se a todas as substâncias químicas. O seu objetivo é assegurar um elevado nível de proteção da saúde humana e do ambiente e garantir a livre circulação das substâncias no mercado (APA, 2021). Do ponto de vista das empresas, estas devem identificar e gerir os riscos associados às substâncias que fabricam e comercializam na EU, e demonstrar que a essa mesma substância pode ser utilizada de forma segura. Tem ainda obrigação de ainda comunicar aos utilizadores informação sobre os perigos e riscos associados, bem como as medidas de gestão de riscos apropriadas (APA, 2021). Assim, o REACH define um conjunto de processos e obrigações, nomeadamente o registo, a avaliação, a autorização e a restrição, que tencionam garantir a existência de informação adequada e de qualidade sobre as substâncias colocadas no mercado, a avaliação e gestão do risco dessas substâncias, bem como a identificação de substâncias que levantam preocupação, ou cujo fabrico/utilização tem um risco acrescido para a saúde humana ou para o ambiente. Foi criada ainda a Agência Europeia dos Produtos Químicos (*ECHA – European Chemicals Agency*), entidade central responsável pela gestão dos aspetos técnicos, científicos e administrativos do regulamento (APA, 2021).

Os carvões ativados estão ainda sujeitos ao regulamento CLP, *Classification, Labelling and Packaging*, que se trata do regulamento da União Europeia relativo à Classificação, Rotulagem e Embalagem de substâncias e misturas. Este tem como objetivos garantir um elevado nível de proteção da saúde humana e do ambiente, garantir a livre circulação das substâncias, permitir às empresas a determinação das propriedades das substâncias e misturas que deverão conduzir à sua classificação como perigosas. O regulamento CLP aplica-se a substâncias e misturas, independentemente das quantidades colocadas no mercado da União

Europeia, impondo obrigações ao longo de toda a cadeia de abastecimento. Este regulamento é aplicável a substâncias químicas, misturas e artigos explosivos (APA, 2021).

A União Europeia, desenvolveu um quadro legislativo liderado pelos Regulamentos REACH e CLP, e constituída por uma agregação de legislações específicas associadas a cada tipo de uso. A APA é autoridade que implementa os Regulamentos REACH e CLP, em conjunto com o IAPMEI - Agência para a Competitividade e Inovação e com a Direção Geral da Saúde (DGS) (APA, 2021).

## **1.7 Adsorção a partir de fase líquida**

A adsorção a partir da fase líquida é um instrumento indispensável para a caracterização de carvões ativados (Jesus, 2014).

A adsorção a partir da fase líquida é, habitualmente, bastante mais complexa do que a adsorção feita a partir da fase gasosa. Na adsorção a partir de fase líquida, as variáveis implicadas aumentam substancialmente, pois além do sólido adsorvente e da molécula de adsorvido, é necessário considerar a presença de um solvente que, poderá competir com o adsorvido para ocupar a superfície do material poroso. O entendimento das interações, dos componentes do sistema, é essencial para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais com uma grande capacidade adsorvida, para um determinado sistema (Gomes, 2017). Assim impõe-se desafios á adsorção em fase líquida.

O primeiro desafio, normalmente encontrado, no processo de adsorção em fase líquida, é a possibilidade de interações inesperadas. Podendo estas incluir reações químicas, reações com impurezas, e o efeito do adsorvente no meio de reação (Cherkasov, 2020). O outro desafio encontrado advém da utilização da diferença de concentração, o que pode induzir drasticamente os erros de medição (Cherkasov, 2020).

Quando consideramos sistemas com carvão ativado, as características físico-químicas do carvão ativado são extremamente importantes para a adsorção. Elementos como a natureza química da superfície do adsorvente, a área superficial, o tamanho médio de poro e a distribuição do tamanho dos poros, são essenciais para determinar a aplicabilidade dos materiais nos sistemas em estudo (Gomes, 2017).

Os ensaios de adsorção são normalmente baseados em estudos que visam condições de equilíbrio. Um adsorvente é exposto à solução, adsorvido, com uma concentração conhecida. A concentração de adsorvido diminui no seio da solução ( $V_{\text{solução}}$ ) e a adsorção ( $q_e$ ) é calculada

através da diferença entre a concentração da solução inicial ( $C_{inicial}$ ) e das concentrações restantes ( $C_{equilíbrio}$ ) com base na Eq. (6). A concentração de equilíbrio é frequentemente normalizada pela massa do adsorvente (Cherkasov, 2020).

$$q_e = V_{solução}(C_{inicial} - C_{equilíbrio}) \quad (6)$$

As isotérmicas de adsorção, são fundamentais para descrever certos processos de retenção ou separação. Assim, a uma temperatura e pH constante pretende-se estudar a mobilidade de uma determinada substância, num meio de reação líquido ou gasoso. O equilíbrio de adsorção considera-se estabelecido, para uma determinada quantidade de adsorvato em solução, quando a fase que contém o adsorvato esteve em contacto com o adsorvente durante um determinado período de tempo (Krstić, 2021).

Através das isotérmicas de adsorção, é relativamente simples determinar se é favorável aplicar um determinado adsorvente para adsorção específica. Para adsorção de fase líquida, as representações gráficas das isotérmicas de adsorção de equilíbrio representam a dependência da quantidade adsorvida de matéria na concentração de equilíbrio de adsorvato em solução (Krstić, 2021).

Existem diversos tipos de modelos isotérmica de adsorção, dois dos mais utilizados são o modelo de *Langmuir* e o modelo de *Freundlich*. Estes modelos serão abordados posteriormente neste documento.

A cinética da adsorção proporciona uma perspetiva da taxa ou velocidade de reação, e o mecanismo de adsorção que abrange a transferência de massa, difusão e reação na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção. Existem diversas fases do processo de adsorção do adsorvato em soluções aquosas para o adsorvente como: i) transferência de massa externa na parte superior da camada de fronteira ou película de difusão entre a fase líquida e a superfície externa do adsorvente; ii) difusão que pode ocorrer nas partículas adsorventes onde a solução do adsorvato entra nos poros adsorventes; iii) a formação de ligações físicas ou químicas do adsorvato nos centros quimicamente ativos nos poros do adsorvente (Krstić, 2021).

Os modelos cinéticos normalmente utilizados para controlar a cinética envolvendo processos de adsorção são os modelos pseudo-primeira ordem de *Lagergren* e o modelo de pseudo-segunda ordem. No que diz respeito aos modelos de difusão interfacial e de partículas, são utilizados sobretudo para determinar o tipo de mecanismo de adsorção (Krstić, 2021).

### 1.7.1 Método de Langmuir

Depois de obtidos os dados de adsorção, para um dado sistema, ao longo de uma série de concentrações de equilíbrio, estes são apresentados e analisados convencionalmente em termos de isotérmicos de adsorção. Existem muitos modelos, vastamente utilizados, que variam no significado físico, no número de parâmetros e na precisão da descrição do sistema (Cherkasov, 2020).

O modelo de *Langmuir* é um dos modelos mais vastamente utilizados, devido à sua simplicidade e ao significado direto dos seus parâmetros. Na Eq. (7) é possível observar a relação entre a concentração de equilíbrio, a constante de adsorção ( $K_L$ ) e a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) (Cherkasov, 2020). A constante de adsorção,  $K_L$ , pode ser descrita como uma medida de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (Mourão, 2015).

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_{equilíbrio}}{1 + K_L C_{equilíbrio}} \quad (7)$$

O modelo de *Langmuir* reconhece a superfície do adsorvente como uniforme, assume que esta superfície contém um número fixo de espaços que demonstram energia de adsorção idêntica, as moléculas adsorventes podem adsorver reversivelmente apenas em espaços desocupados e não interagem entre si (Cherkasov, 2020).

De acordo com a teoria de *Langmuir*, o processo de adsorção numa superfície sólida é baseado num princípio cinético em que um processo de bombardeamento contínuo de moléculas na superfície com a desadsorção ou evaporação das moléculas correspondentes da superfície com taxa de acumulação zero na superfície. Por outras palavras, as taxas de adsorção e desadsorção devem ser iguais. O modelo de isotérmica de *Langmuir* tem sido utilizado para quantificar a capacidade de adsorção de vários adsorventes (Al-Ghouti e Da'ana, 2020).

A isotérmica de *Langmuir* é um modelo empírico que assume que a espessura da camada adsorvida é uma molécula (adsorção em monocamada) na qual o processo de adsorção ocorre em centros ativos idênticos e equivalentes. Quando se trabalha a baixa concentração e baixa pressão, a equação da isotérmica reduz-se à isotérmica da lei de Henry (Al-Ghouti e Da'ana, 2020).

O modelo de *Langmuir* considera que, à medida que as moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme, formando-se uma monocamada que cobre toda a superfície. Este

modelo considera que na isotérmica ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente (Gomes, 2017).

### 1.7.2 Método de *Freundlich*

Outro modelo bastante utilizado é o modelo de *Freundlich*, descrito na Eq. (8)

$$q_e = K_F C_{e_{equilíbrio}}^n \quad (8)$$

Este modelo considera que  $K_F$  é a constante de adsorção e  $n$  trata-se do parâmetro empírico, tratando-se assim de um modelo empírico. Este modelo é utilizado sobretudo para descrever processos de adsorção em superfícies não uniformes e quando não existe saturação de adsorvato (Cherkasov, 2020). O valor obtido através da relação  $1/n_F$  (valor entre 0 e 1) representa a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a constante de *Freundlich* está relacionada com a capacidade de adsorção. A heterogeneidade da superfície é menor quando o valor de  $n$  se aproxima de 0 e se afasta de 1 (Mourão, 2015).

## 1.8 Adsorção de moléculas modelo a partir de fase líquida

Existe uma abundância de métodos de tratamento que são bastante utilizados para remover poluentes orgânicos e inorgânicos. Estes métodos de tratamento são classificados em métodos biológicos, químicos e físicos. Existem métodos de tratamento de água que são a junção de dois ou mais métodos de tratamento. Para águas residuais o tratamento biológico é usualmente a alternativa mais económica em relação a outros processos físicos e químicos (Dehmani et al., 2022).

A adsorção é vital na remoção de poluentes. É possível utilizar adsorventes de baixo custo no tratamento de águas residuais. São também utilizados processos de adsorção na remoção de compostos prejudiciais no mais variado tipo de efluentes de indústria, como, por exemplo, tintas, pesticidas, petróleo, impressão, farmacologia, madeira, papel e aço (Cherkasov, 2020; Dehmani et al., 2022)

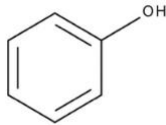
## *Fenol*

O fenol trata-se de um composto derivado da família dos hidrocarbonetos aromáticos, tendo na sua estrutura substituído um átomo de hidrogénio do anel por um grupo hidroxilo. É também conhecido como hidroxil-benzeno ou ácido fénico (Dehmani et al., 2022).

Os compostos fenólicos fazem parte de uma família de compostos, chamados compostos aromáticos provenientes de plantas e são frequentemente muito odoríferos, O fenol é um composto sólido à temperatura ambiente. Encontra-se com uma aparência cristalina e em formato de agulha, é higroscópico, e tem um odor particular forte e doce. O fenol é solúvel em solventes orgânicos. É parcialmente solúvel em água e, acima de 69 °C, verifica-se que é totalmente solúvel em água (Dehmani et al., 2022).

Os fenóis, ao longo dos últimos anos, têm vindo a ser cada vez mais considerados, devido à sua elevada toxicidade. Os compostos fenólicos podem ser derivados de diversos processos de fabrico e indústrias, tais como produtos farmacêuticos, refinarias de petróleo, instalações de coque e resina fenólica. São considerados um dos poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Segundo a Organização Mundial de Saúde, a concentração máxima admissível de fenol em água potável é de 1 µg/L. As características físico-químicas do fenol são apresentadas, abaixo, na tabela 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas do fenol. Informação adaptada de (PubChem, n.d.).

Parâmetro	Fenol
Formula química	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Estrutura química	
Massa molar	94,11 g/mol
Ponto de ebulição	181,7 °C
Ponto de fusão	40,5 °C
Solubilidade em água (24,85 °C)	84 g/L

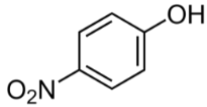
## *p-nitrofenol*

O *p*-nitrofenol ou 4-nitrofenol (PNF) faz parte da família dos compostos fenólicos, abordados anteriormente. Está entre os contaminantes comuns nas descargas de efluentes

geradas do mais variado tipo de indústrias, como, por exemplo, produtos farmacêuticos, petroquímicos, fornos de coque, fundição de aço, inseticidas, herbicidas e outras indústrias de produção de produtos químicos (Sivanandan Achari et al., 2020)

O *p*-nitrofenol, à temperatura ambiente, é um sólido amarelo moderadamente solúvel em água, e, em solução aquosa, possui uma coloração amarela. Na Tabela 3, estão apresentadas algumas das principais características do *p*-nitrofenol (Jesus, 2014). As características físico-químicas do *p*-nitrofenol são apresentadas, abaixo, na tabela 3.

Tabela 3 - Características físico-químicas do *p*-nitrofenol. Informação adaptada de (PubChem, n.d.).

Parâmetro	<i>p</i> -nitrofenol
Formula química	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
Estrutura química	
Massa molar	139,11 g/mol
Ponto de ebulição	114 °C
Ponto de fusão	279 °C
Solubilidade em água (24,85 °C)	16 g/L

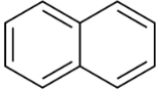
### ***Naftaleno***

O Naftaleno é considerado um hidrocarboneto aromático policíclico (PAHs), sendo o mais simples desta família de compostos. É utilizado como conservante para madeira, repelente, e está presente naturalmente nos alcatrões de processos termoquímicos. O naftaleno é também um substrato utilizado em síntese de compostos e resinas (Kumar & Gupta, 2020).

É de notar que a solubilidade em água é baixa na família de compostos dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e reduz com o aumento da massa molar do composto (Kumar & Gupta, 2020). As características físico-químicas do naftaleno são apresentadas, abaixo, na tabela 4.

O naftaleno foi escolhido como PAHs representativo no trabalho atual, devido a ser um dos compostos desta família com menor toxicidade e ser um dos compostos presentes nos alcatrões de carvão, resíduos de processos termoquímicos (Kumar & Gupta, 2020).

Tabela 4 – Características físico-químicas do naftaleno. Informação adaptada de (PubChem, n.d.).

Parâmetro	Naftaleno
Formula química	$C_{10}H_8$
Estrutura química	
Massa molar	128,11 g/mol
Ponto de ebulição	80 °C
Ponto de fusão	218 °C
Solubilidade em água (24,85 °C)	31,6 mg/L

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 Materiais precursores

A biomassa bruta utilizada foi CMC e as Podas de Oliveira. As Podas de Oliveira, fig. 1, é uma biomassa lignocelulósica bastante estudada, e proveniente de ramos de oliveira. A biomassa CMC é mostrada na fig. 2 e é caracterizada por ser derivada de pinheiro e tem na composição uma pequena parte dos resíduos de plástico. Esta biomassa tem origem na reciclagem de mobiliário e resíduos do processo de fabrico, é fornecida por uma empresa portuguesa chamada *CMC Biomass*.

Os CDR utilizados ao longo deste estudo provêm de uma empresa de Valorização e tratamento de resíduos, em Braga (Portugal).



Figura 1: Aspeto das amostras utilizadas, antes de ativadas. Podas de Oliveira Bruto, Carbonizado Podas de Oliveira (100%) e Podas de Oliveira + CDR Carbonizado (90-10%).



Figura 2: Aspeto das amostras utilizadas, antes de ativadas. CMC bruto, CMC carbonizado (100%) e CMC+CDR carbonizado (90-10%).

Numa perspetiva de facilitar o trabalho laboratorial e identificação das amostras procedeu-se a uma simplificação de nomenclatura apresentada na tab. 5.

Tabela 5- Identificação das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Correspondência</b>
Podas de Oliveira + CDR	A
CMC+ CDR	B
CDR	C
Podas de Oliveira	D
CMC	E

## **2.2 Técnicas analíticas de caracterização**

### **2.2.1 Poder Calorífico Superior- PCS**

É possível determinar o poder calorífico superior experimentalmente através de um calorímetro. Para esse efeito, o procedimento utilizado é baseado nas normas ASTM E711-87 e utilizando uma bomba calorimétrica digital, modelo IKA C2000. As amostras devem ser previamente secas e homogeneizadas, e são pesadas cerca de  $0,5 \pm 0,1$  g de cada amostras, e colocas numa célula de decomposição. Esta célula é utilizada a uma pressão de 30 bar e numa atmosfera rica em oxigénio, esta bomba calorimétrica utiliza água para o arrefecimento do equipamento (entre 17 e 21 °C). O resultado obtido é o poder calorífico superior da amostra.

### **2.2.2 Análise Termogravimétrica - TGA**

Para a análise Termogravimétrica (TGA) é utilizado um analisador termogravimétrico modelo *PerkinElmer STA6000*, cujos principais constituintes são uma microbalança e um sistema de aquecimento. O forno possibilita o aquecimento da amostra através de uma temperatura controlada (entre os 30 e os 995 °C) e a microbalança mede a variação de peso. Estes tipos de equipamentos normalmente registam, simultaneamente, medidas termogravimétricas e análises térmicas diferencial. Assim, o TGA permite obter os valores de variação de temperatura e massa, em função do tempo. O TGA é uma técnica de análise relativamente simples, precisa, rápida e de fácil preparação de amostra.

Estas análises são efetuadas em atmosfera oxidativa. É possível fazer análises neste equipamento a diversas gamas de temperatura, entre 30°C e 995 °C, a diferentes rampas de temperatura. Neste caso, os testes realizados foram realizados de 30 a 995 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera oxidativa e sem fluxo de gás. É necessário tarar a balança interna do equipamento antes de iniciar a análise e, de seguida, adicionar 3,5 a 7 mg de amostra. Depois da análise concluída, o equipamento permite-nos ainda analisar os dados obtidos por TGA e calcular a derivada da curva obtida. Assim sendo, a partir destas curvas conseguimos saber e calcular a percentagem de humidades, sólidos voláteis e cinzas.

### **2.2.3 Fluorescência de raios X - XRF**

A análise da fluorescência de raios X é realizada num analisador *Thermo Scientific Niton XRF*. Esta análise foi realizada através de uma média ponderada de três análises e através do método *Teste AllGeo*.

### **2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR**

Os espetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) serão obtidos numa faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . Este equipamento possibilita-nos analisar a vários comprimentos de onda em simultâneo. O equipamento usado é da marca *Thermo Scientific* modelo *Nicolet iS10*, com um acessório para análises em amostras sólidas, *ATR SMART iTR*. Para as amostras mais heterogéneas, foram efetuadas três análises para garantir precisão na análise. Para as restantes amostras foi efetuada apenas uma análise.

### **2.2.5 Análise Elementar de CHNS-O - AE-CHNS-O**

Devido à heterogeneidade dos CDR e da biomassa, é necessário um o conhecimento preciso da composição química. Este tipo de análise elementar é de extrema importância para balanços de massa e energia das tecnologias em estudo e para adequar as características do material às possíveis tecnologias de valorização de resíduos. O equipamento utilizado para a obtenção destes resultados é da marca *Thermo Scientific* do modelo *Flash 2000 Organic Elemental Analyzer*, com um *autosampler* com uma capacidade de trinta e uma amostras.

## 2.2.6 Adsorção de nitrogénio a 77 K (-196,15 °C) - N<sub>2</sub>-77 K

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K foram realizadas num aparelho de adsorção volumétrico da marca *Micrometrics*, modelo ASAP 2020. Este aparelho está equipado com sensores e com sistema de produção de vázio. O vázio produzido é controlado por uma bomba de alto vácuo com um transdutor de 1 mmHg. Este equipamento conta com dois sistemas de vácuo independentes, o que permite a preparação de duas amostras e a análise de uma terceira, em simultâneo.

Neste equipamento podem ser identificadas duas zonas exteriores distintas, nomeadamente zona de desgaseificação e de análise. A zona de desgaseificação é constituída por duas mantas de aquecimento as quais permitem o aquecimento das células, no seu interior, que contém a amostra de adsorvente e, que, por sua vez, se encontravam ligadas, em simultâneo, ao sistema de produção de vácuo. A ação conjunta do aquecimento e do vázio faz com que ocorra a desgaseificação da amostra a analisar.

A zona de análise é constituída por uma câmara calibrada, contendo um êmbolo que permite a introdução de quantidades definidas de azoto (adsortivo) na célula. Durante a realização da isotérmica, a referida célula encontrava-se imersa em azoto líquido, contido num *Dewar*, à temperatura de 77 K. O nível de azoto líquido e a temperatura são controlados, respetivamente, por uma sonda de nível e uma sonda de temperatura.

A utilização de software específico, programa ASAP 2020, permite o controlo de todo o aparelho. Possibilita a definição das condições operacionais, para o que seja possível traçar as isotérmicas dos materiais de carbono e para a determinação do espaço vázio, a aquisição de dados e o tratamento parcial de resultados.

Os resultados obtidos, número de moles adsorvido por unidade de massa de adsorvente, expresso  $\text{mmol g}^{-1}$ , em função dos diferentes valores de pressão relativa constituem a isotérmica de adsorção de azoto a 77 K.

A determinação do espaço livre, volume interno da célula que contém a amostra excluindo o volume ocupado pela amostra, foi efetuada com azoto a 77 K após a determinação da isotérmica de azoto a 77 K.

O processo prévio de preparação da amostra a analisar, é um processo indispensável para a obtenção das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K, consistiu na pesagem rigorosa e precisa de uma quantidade de amostra compreendida entre 0,0950 e 0,3 g.

Seguidamente, a amostra é desgaseificada durante um período de oito horas, à temperatura final de 180 °C, e a qual foi atingida utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. Após arrefecimento, até à temperatura ambiente, a amostra foi novamente cuidadosamente pesada. Imediatamente antes do início da realização da análise.

### **2.2.7 Determinação do ponto de carga zero pcz**

Na determinação do pcz utilizou-se um medidor de pH. O carvão ativado foi colocado numa solução de nitrato de sódio (0,1M) num banho termostaticado da marca *Grant* e modelo *OLS Aqua Pro* com agitação. Após ser efetuada uma filtração da suspensão, fez-se a medição do pH do filtrado, passadas 48 horas de contacto. Para esta determinação, foram utilizadas cerca de 0,15 g das amostras consideradas representativas.

## **2.3 Modificação dos materiais precursores**

### **2.3.1 Carbonização**

A carbonização das amostras foi realizada numa mufla *Stuart Scientific Furnace*, à temperatura de 350 °C, com 30 minutos de tempo de residência.

### **2.3.2 Gaseificação**

Para os dois testes de gaseificação, foram utilizadas biomassa CMC e CDR. As gaseificações foram realizadas num gaseificador com um reator *downdraft*, um motor de combustão interna de 4 cilindros de 3,0 L acoplado a um gerador de energia elétrica de 20 kW e uma unidade de controle eletrónico. Realizaram-se dois testes, o primeiro apenas com biomassa CMC e o segundo teste com biomassa CMC+CDR numa proporção de 90-10 %.

Os testes de gaseificação foram realizados numa *Power Pallets AllPowerLabs PP20* - uma gaseificadora com potência de 15 kW. Composto por um reator de *downdraft* comum que é combinado com um gerador de energia elétrica e uma unidade de controle eletrónico. O equipamento consiste num silo de armazenamento, onde a biomassa é seca simultaneamente pela recirculação dos gases quentes produzidos no reator. O combustível é introduzido na parte superior à medida que existe movimentos de ar, sendo este pré-aquecido através do contato com as paredes do reator. Este gaseificador apenas admite matéria-prima moída, com dimensões entre 1 e 4 cm ou *pellets*.

Na parte inferior do reator existe um sistema de recolha de carvão, com um parafuso sem fim, que empurra o material para um depósito. O gás de síntese sai do reator a uma temperatura entre 450 e 550 °C. A jusante do reator existe um filtro ciclone, que remove as partículas mais finas que estão presentes no gás de síntese produzido. De seguida, o gás de síntese passa por um permutador de calor, que reduz a temperatura do gás de síntese para menos de 100 °C. Depois, o gás de síntese é passível de ser limpo, através de um filtro composto por diferentes biomassas e granulometrias variadas. Neste filtro, existe a retenção de alcatrões, que condensam. O gás de síntese limpo, com temperatura de 50 a 70 °C, pode ser retirado para análise ou outras aplicações.

Durante cada um dos ensaios, é necessário controlar alguns parâmetros, nomeadamente os valores de temperatura e de pressão nas partes superior e inferior do reator, pressão no filtro de partículas de biomassa, razão de ar de entrada e, por último, a quantidade de biomassa consumida durante o teste. Os carvões utilizados para este estudo foram recolhidos no depósito de carvão do sistema de gaseificação.

## 2.4 Preparação dos adsorventes

A preparação dos adsorventes carvões ativados, com base nos resíduos precursores previamente carbonizados e gaseificados, foi feita num forno horizontal semi-industrial da marca *Termolab* (Portugal) e modelo *TR-334*.

Na preparação de carvões ativados fisicamente através do forno anteriormente referido, para as amostras ativadas com N<sub>2</sub> usou-se uma rampa de temperatura desde a temperatura ambiente até aos 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com um tempo de residência à temperatura máxima de 15 min, com um caudal médio de ar de 110 mL/min. Para as amostras ativadas com Ar usou-se uma rampa de temperatura desde a temperatura ambiente até aos 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com um tempo de residência à temperatura máxima de 90 min, com um caudal médio de gás de 180 mL/min.

Na preparação de carvões ativados quimicamente foi utilizado hidróxido de sódio, NaOH, e ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. O tempo de impregnação destas amostras foi de aproximadamente 96 horas. Depois de secas as amostras foram levadas ao forno de ativação. Para as amostras ativadas com NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> usou-se uma rampa de temperatura desde a temperatura ambiente até aos 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com um tempo de residência à temperatura máxima de 60 min.

## 2.5 Ensaio de adsorção de moléculas sonda a partir de fase líquida

Os testes de adsorção de moléculas alvo em carvões ativados decorreram num banho termostaticado da marca *Grant* e modelo *OLS Aqua Pro* com agitação a 25 °C.

Os reagentes utilizados foram o *p*-nitrofenol (pureza 99 +%), fenol (pureza 99 +%) e naftaleno (pureza 99 +%). Utilizou-se hidróxido de sódio (1M) e ácido clorídrico (1M) para o controlo de pH no meio de adsorção.

Foram preparadas soluções de concentração mais elevada, solução *mãe*, a partir das quais se prepararam soluções de menor concentração. Estas soluções foram colocadas em contacto com os adsorventes para a análise de remoção das moléculas em estudo a partir da fase líquida.

Para o estudo do *p*-nitrofenol e Fenol, foram utilizadas gamas de concentração entre os 0,2 e 10 mmol/L, e, para o Naftaleno, entre os 0,005 e 0,3 mmol/L. As massas de sólido utilizadas, tanto para os estudos cinéticos como para os estudos de equilíbrio, foram entre 0,5 e 1,5g.

## 2.6 Doseamento dos compostos em estudo

A quantificação das moléculas alvo foi feita recorrendo ao espectrofotómetro de ultravioleta visível, UV-Vis, da marca *Thermo* modelo *NICOLEt evolution 300* e foram utilizadas células de quartzo para estas análises com um percurso ótico de 1 cm.

Foi efetuado doseamento em meio básico para o *p*-nitrofenol e para o Naftaleno e doseamento em meio ácido para o Fenol, sempre que os valores de absorvância se encontravam fora da gama mensurável diretamente no equipamento (UV-Vis) foram feitas diluições da solução após adsorção.



## ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 3.1 Poder calorífico superior -PCS

Na tab. 6 são mostrados os resultados do PCS para as amostras de matéria-prima. Para os materiais carbonizados, o PCS aumenta. O PCS reportado por Fawzy et al. (2022) para a biomassa Podas de Oliveira bruto é de  $17,61 \text{ MJ/kg}^{-1}$ . Neste estudo o valor encontrado foi de  $17,65 \text{ MJ/kg}^{-1}$ . Assim, os valores são semelhantes. A biomassa CMC também é comparável a este valor. O material carbonizado tem um PCS mais elevado, porque tem uma percentagem de carbono mais elevada.

Tabela 6: Valores poder calorifico superior (PCS) obtidos para cada uma das amostras estudadas.

Amostra	PCS (MJ/kg)
E	16,4
D	17,7
C	18,5
Carbonizado E	24,6
Carbonizado D	27,5
Carbonizado C	29,1
Carbonizado B	19,2
Carbonizado A	26,9

### 3.2 Análise Elementar de CHNS-O -AE-CHNS

Na tab. 7 é possível observar os valores obtidos através da análise elementar para as amostras brutas e carbonizadas. O conteúdo de carbono de biomassas, normalmente varia entre 44 % a 75 % (Viana et al., 2018). Para as biomassas em estudo, a biomassa CMC o teor de carbono foi de 46,8%, e da biomassa Podas de Oliveira, foi de 44,4 %. Assim, podem ser consideradas biomassa lenhocelulósicas típicas. Para a amostra CDR, o valor de carbono foi de 41,0 %. Para a biomassa Podas de Oliveira e para a amostra CDR, a percentagem de carbono aumentou quando carbonizadas as amostras, como espetável. No entanto, o mesmo não aconteceu para a biomassa CMC. Ambas as biomassas têm valores de hidrogénio e enxofre bastante semelhantes, mas, no que diz respeito à composição em nitrogénio, a biomassa CMC tem bastante mais deste elemento na sua composição. Para a amostra de CDR é possível observar que, em relação aos elementos nitrogénio, hidrogénio e enxofre, tem um comportamento bastante distinto das biomassas em análise.

Tabela 7: Valores obtidos da análise elementar (CHNS) para as matérias-primas em estudo.

AMOSTRA	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
C	5,0	41,0	7,1	0,2
D	0,9	44,4	5,8	0,1
E	1,8	46,8	5,2	0,1
Carbonizado A	0,6	45,4	2,5	0,0
Carbonizado B	1,5	44,8	1,3	0,1
Carbonizado C	0,3	65,4	8,7	0,0
Carbonizado D	2,0	52,0	2,6	0,0
Carbonizado E	1,1	28,0	1,1	0,0

Na tab. 8 encontram-se os valores obtidos por análise elementar para as amostras ativadas. No que diz respeito às amostras ativadas, os valores de carbono são semelhantes ao longo das amostras, à exceção das amostras com biomassa CMC, foi referido anteriormente que a biomassa bruta tem uma percentagem de carbono mais baixa, e CDR ativado com  $H_3PO_4$ . Em relação ao elemento hidrogénio, os valores são também bastante semelhantes entre si, à exceção da amostra CMC ativada com  $H_3PO_4$ . Para o nitrogénio, os valores mantêm-se semelhantes entre todas as amostras ativadas. O enxofre que surge nas amostras Carbonizado

A Ar, Carbonizado B ar e Carbonizado A N<sub>2</sub> pode ter várias origens, entre elas a origem nos precursores, que são bastante heterogêneos, apesar de terem a mesma origem. Por outro lado, percentagens insignificantes de enxofre nos precursores ganham peso percentual, quando a amostra é submetida a condicionamento térmico na presença de Ar e N<sub>2</sub>.

Ressalva-se que devido à heterogeneidade dos materiais em estudo, estes valores poderão sofrer alterações.

Tabela 8: Valores obtidos da análise elementar (CHNS) para as amostras ativadas em estudo.

AMOSTRA	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Carbonizado A H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,1	56,0	3,8	0,0
Carbonizado B H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,2	20,6	2,3	0,0
Carbonizado C H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,4	27,2	3,2	0,0
Carbonizado D H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,6	42,8	3,8	0,0
Carbonizado E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,6	37,3	3,2	0,0
Carbonizado A NaOH	1,8	57,7	3,9	0,0
Carbonizado B NaOH	1,4	44,5	3,3	0,0
Carbonizado A Ar	1,8	57,9	4,0	3,4
Carbonizado B Ar	1,7	60,2	4,0	3,3
Carbonizado A N <sub>2</sub>	2,8	51,7	3,6	2,9
Carbonizado B N <sub>2</sub>	2,3	60,2	3,7	0,0

Na tab. 9, são mostrados os valores da análise elementar das amostras gaseificadas. No que diz respeito à percentagem de carbono, a amostra gaseificada CMC tem cerca de 10% mais de carbono do que a amostra gaseificada CMC+CDR. Para as amostras gaseificadas ativadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ambas as amostras apresentam resultados semelhantes. Para as amostras gaseificadas e ativadas com NaOH, os valores obtidos de percentagem de carbono são bastante distintos, a amostra gaseificada CMC+CDR tem mais aproximadamente 20% de percentagem de carbono do que a amostra gaseificada CMC. Os valores de nitrogénio e hidrogénio são semelhantes para todas as amostras gaseificadas. Para o elemento enxofre, a amostra gaseificada CMC+CDR têm uma percentagem bastante alta, 3,5%, que poderá ser devida ao equipamento de gaseificação.

Tabela 9: Valores obtidos da análise elementar (CHNS) para as amostras gaseificadas em estudo

AMOSTRA	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Gaseificado B	2,0	48,3	3,4	3,5
Gaseificado E	1,3	58,0	2,9	0,0
Gaseificado B H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	36,7	2,5	0,0
Gaseificado E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,6	40,0	2,9	0,0
Gaseificado B NaOH	1,5	61,9	2,7	0,0
Gaseificado E NaOH	1,4	42,4	2,4	0,0

### 3.3 Fluorescência de raios X - XRF

Quando falamos de processos termoquímicos é muito importante considerar o conteúdo em cloro (Cl), do material, uma vez que uma alta concentração de Cl pode trazer problemas graves, como a deterioração dos equipamentos e a formação de gases tóxicos.

Nas fig. 3 e 4, é possível observar o conteúdo Cl de cada amostra analisada. O CDR é a amostra que tem a maior percentagem de Cl. Para estas amostras, a carbonização diminui o teor de Cl nas amostras. Para os restantes elementos representativos, também ilustrados nas figuras 3 e 4, estes gráficos dizem-nos que os elementos com concentrações mais elevadas são o Ca e o K, e para as amostras ativadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, também o P pode ser encontrado em grandes quantidades. Os elementos com menor concentração são o S e o Zn. A percentagem de cloro presente no *biochar* tende a aumentar quando carbonizado o material, devido à perda de massa da amostra e à desvolatilização do Cl depositado na superfície da amostra (Mota-Panizio et al., 2022). Neste caso, não acontece. Ressalva-se que as amostras gaseificadas tendem a ter uma percentagem mais elevada de Cl, possivelmente devido ao equipamento de gaseificação. Nestas amostras também é possível verificar um incremento significativo de Fe, sendo que o reator de gaseificação tem componentes de ferro, será este possivelmente o motivo deste aumento.

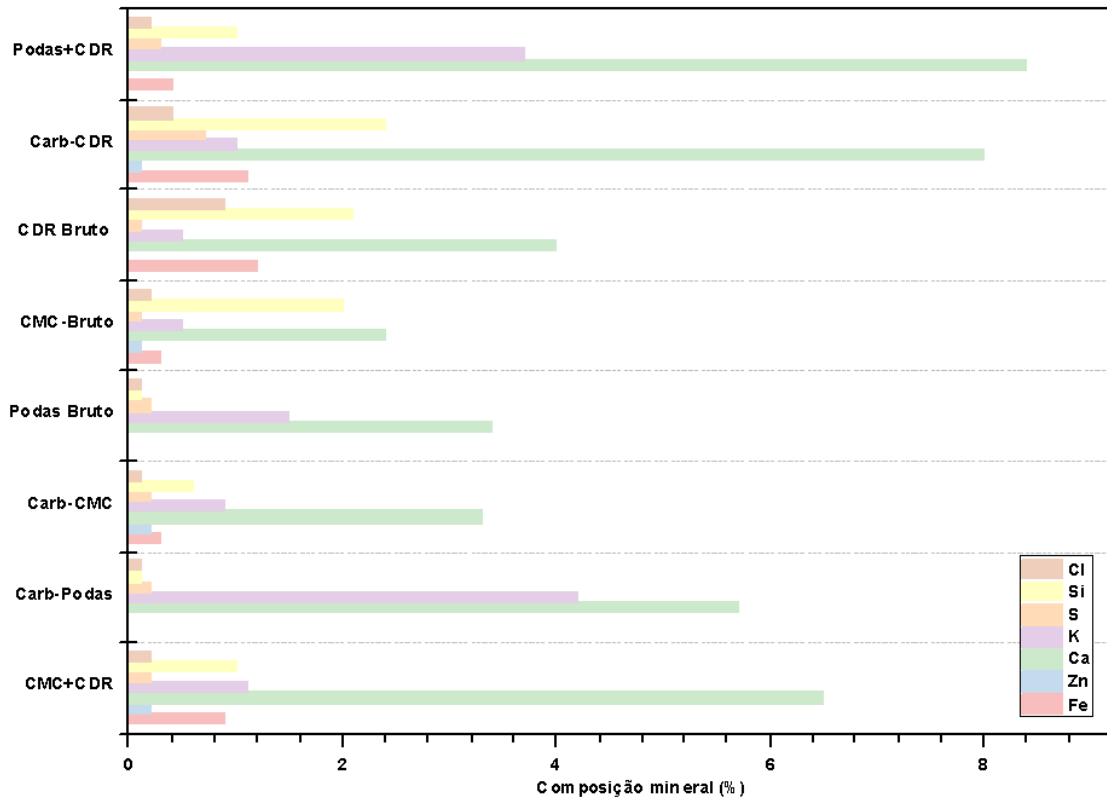


Figura 3: Gráfico da composição mineral das amostras de matéria-prima obtida por XRF

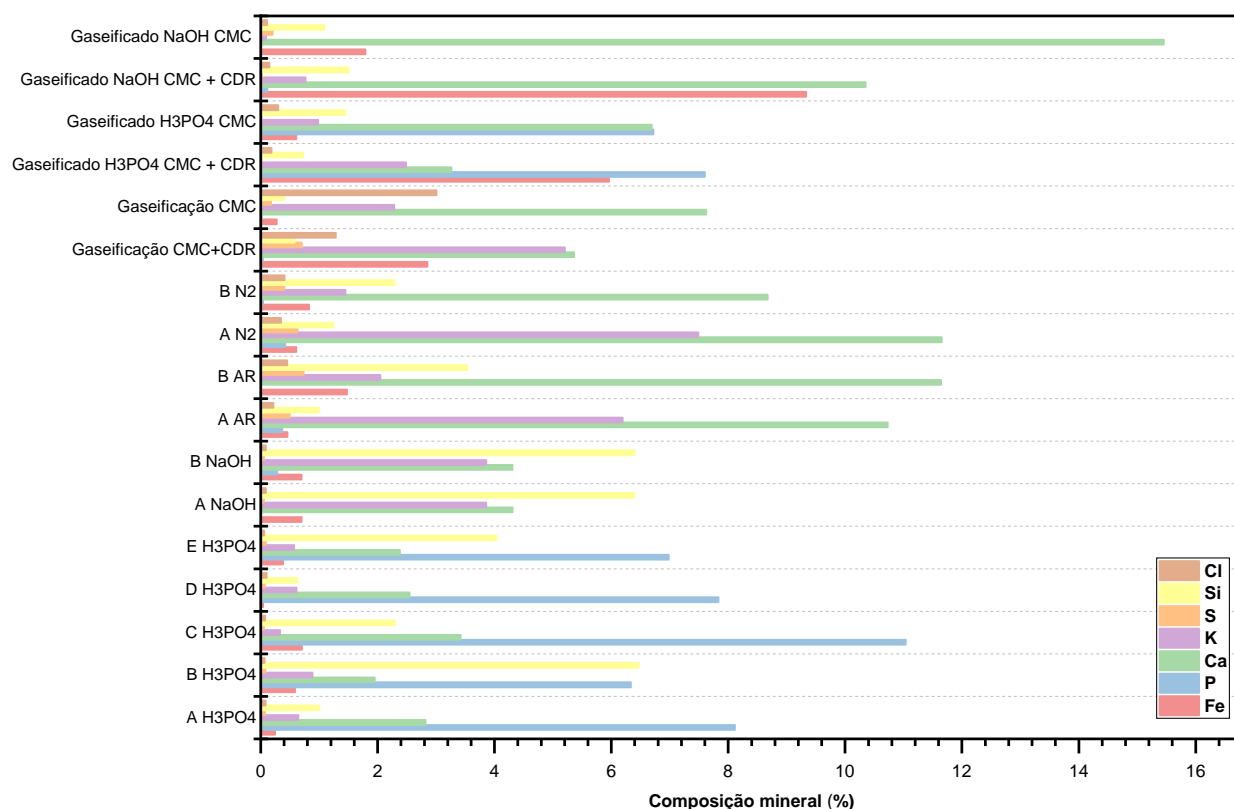


Figura 4: Gráfico da composição mineral das amostras ativadas e gaseificadas obtida por XRF.

### 3.4 Análise Termogravimétrica dos precursores

A análise por TGA é um método utilizado para determinar as alterações do peso da amostra em função da temperatura (Abdel daiem et al., 2021). A DTG é o nome dado à derivada da análise TGA. Neste trabalho foi implementada a análise TGA/DTG de 30 °C até 950 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

Nas fig. 5 e fig. 6, é possível verificar que ambas as biomassas têm um baixo teor de humidade, e que a matéria-prima CMC tem um teor de cinzas muito mais elevado que a amostra Podas de Oliveira bruto.

Para as biomassas brutas, as primeiras alterações na curva são devidas à secagem dos materiais, alguma humidade e certos compostos voláteis são eliminados, normalmente desde a temperatura inicial até aos 180 °C (Garcia-Maraver et al., 2013).

Quando consideradas biomassas lenhocelulósicas, a temperatura de degradação da hemicelulose e da lignina é mais baixa, quando comparada com a temperatura de degradação da celulose (Garcia-Maraver et al., 2013). É também importante salientar que um material com

uma elevada percentagem de cinzas e impurezas tem temperaturas de degradação iniciais mais baixas (Garcia-Maraver et al., 2013).

A hemicelulose começa a decompor-se a temperaturas acima dos 180 °C (Garcia-Maraver et al., 2013). O peso máximo da amostra foi verificado na região da combustão rápida, aproximadamente entre os 280 °C e os 480 °C. Os perfis das curvas termogravimétricas mostram que a biomassa CMC apresenta uma inércia inicial à transformação, reação e degradação em função da temperatura, superior à da amostra Podas de Oliveira, o que é mais evidente na gama de temperatura mais elevada (cerca de 400 °C).

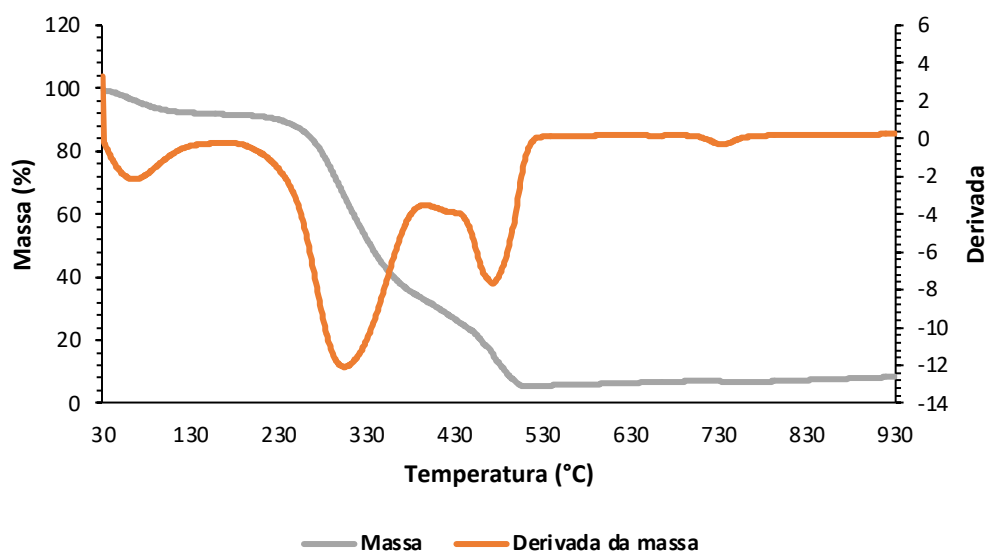


Figura 5: Gráfico da análise por TGA para a amostra de precursor Podas de Oliveira.

O comportamento térmico dos CDR, fig. 7, é claramente diferente, o que é explicado pela natureza e composição deste material. Estamos na presença de um material composto por uma mistura de constituintes de naturezas muito diferentes (inorgânicas e orgânicas), nomeadamente plásticos, borracha, alumínio, desperdício alimentar, madeira, inertes e outros, que determinam um perfil termogravimétrico bastante distinto, com perda de massa e reatividade muito distintas. A reatividade e variação de massa ocorrem com particular incidência na faixa entre 250 °C e 550 °C, e a massa residual final atinge valores muito elevados, cerca de 50%.

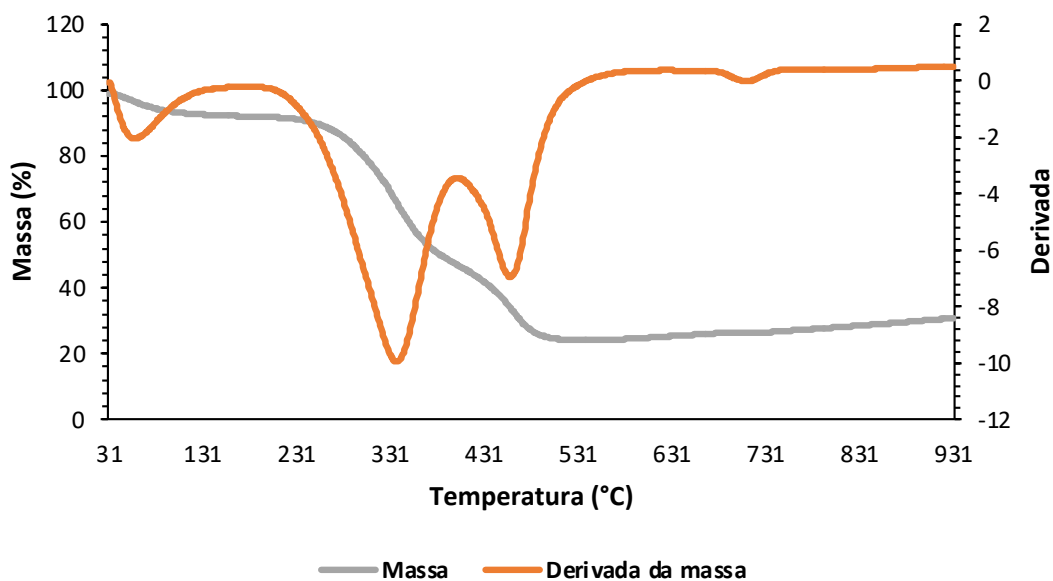


Figura 6: Gráfico da análise por TGA para a amostra de precursor CMC.

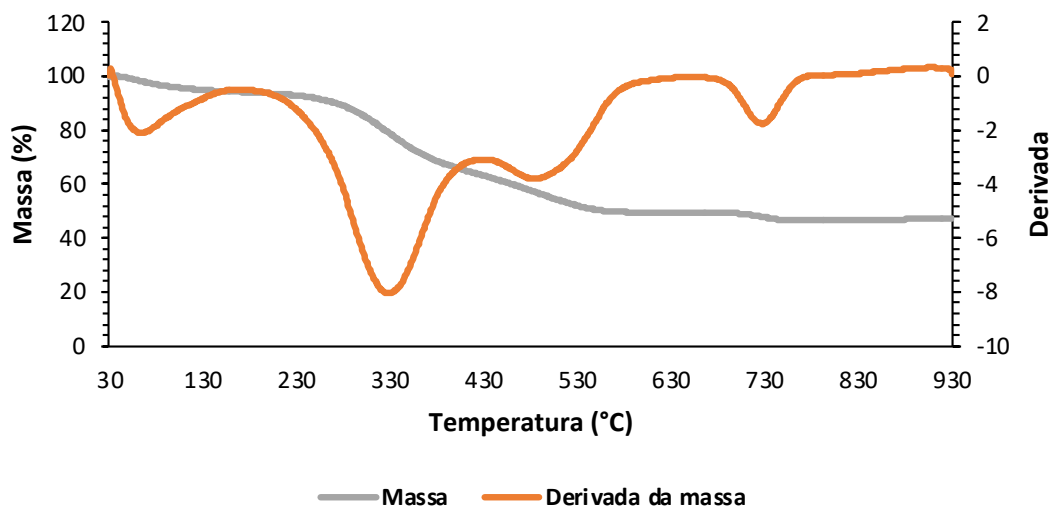


Figura 7: Gráfico da análise por TGA para a amostra de precursor CDR.

Na fig. 8 e fig. 9 é possível ver que ambas as biomassas carbonizadas têm um baixo teor de humidade (possivelmente humidade do ar atmosférico), uma pequena quantidade de matéria volátil e uma percentagem muito elevada de carbono fixo. Este comportamento é típico das biomassas carbonizadas e está presente tanto na biomassa CMC como na biomassa Podas de Oliveira bruto.

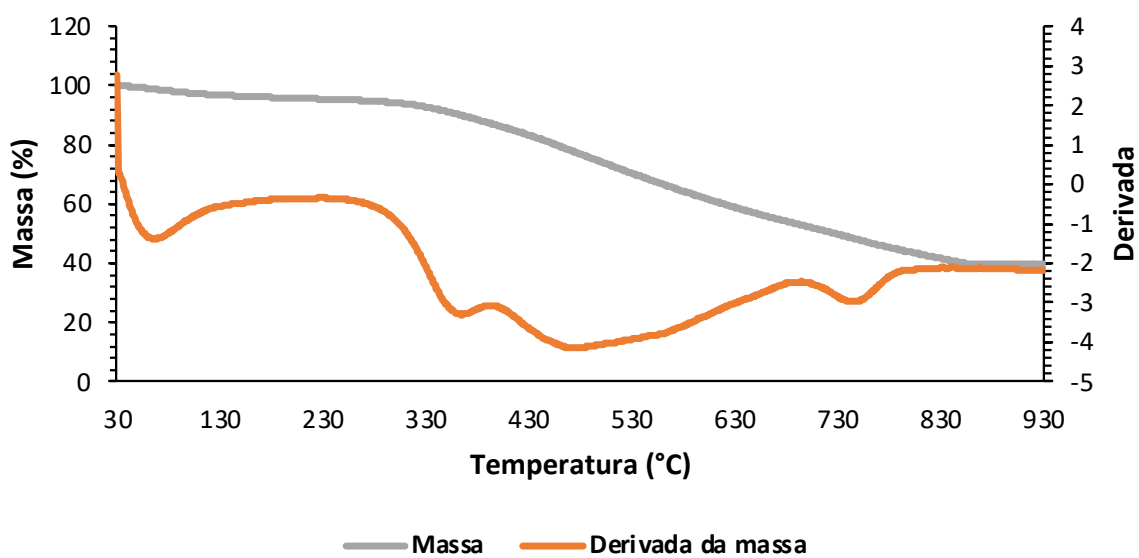


Figura 8: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizado CMC (100%).

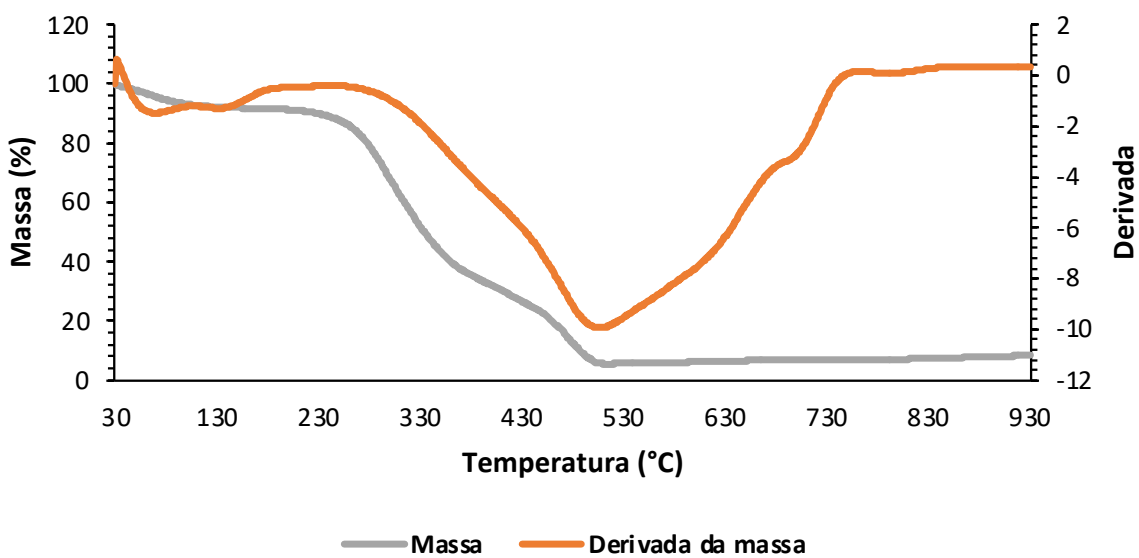


Figura 9: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizado CMC Podas de Oliveira (100%).

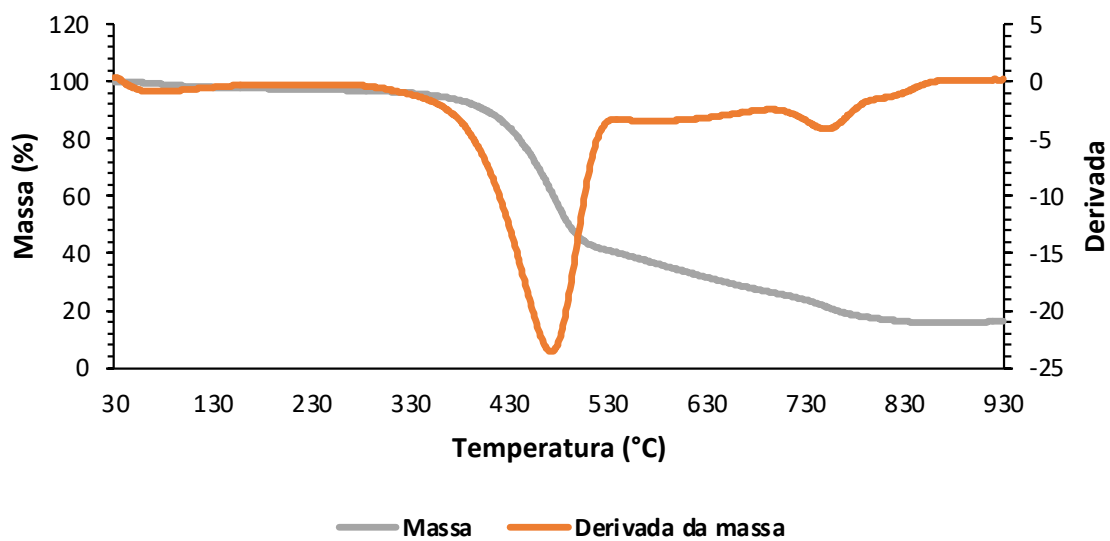


Figura 10: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizado CDR (100%).

Para as misturas apresentadas na fig. 11 e fig. 12 têm um comportamento semelhante às biomassas carbonizadas.

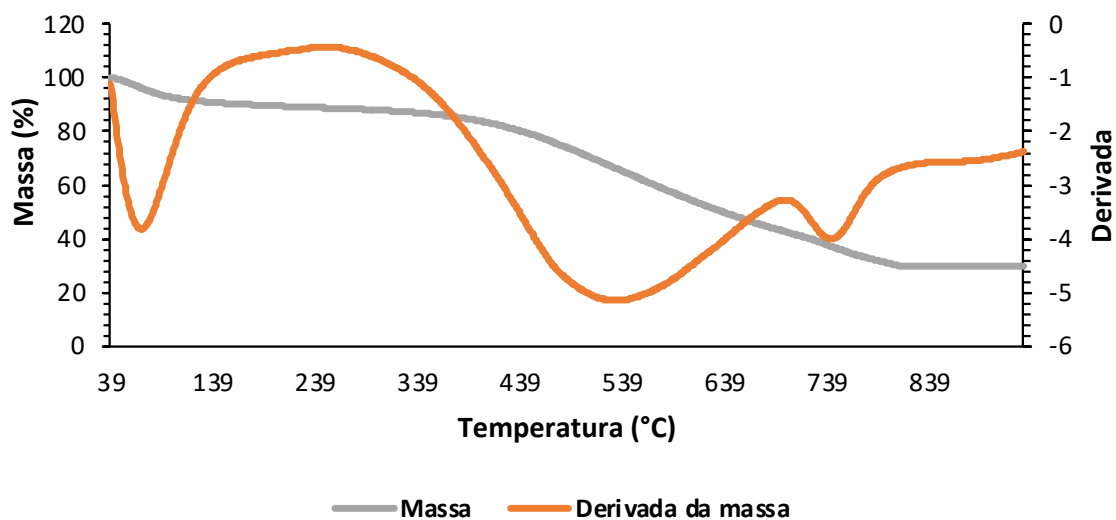


Figura 11: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizada CMC + CDR (90-10%)

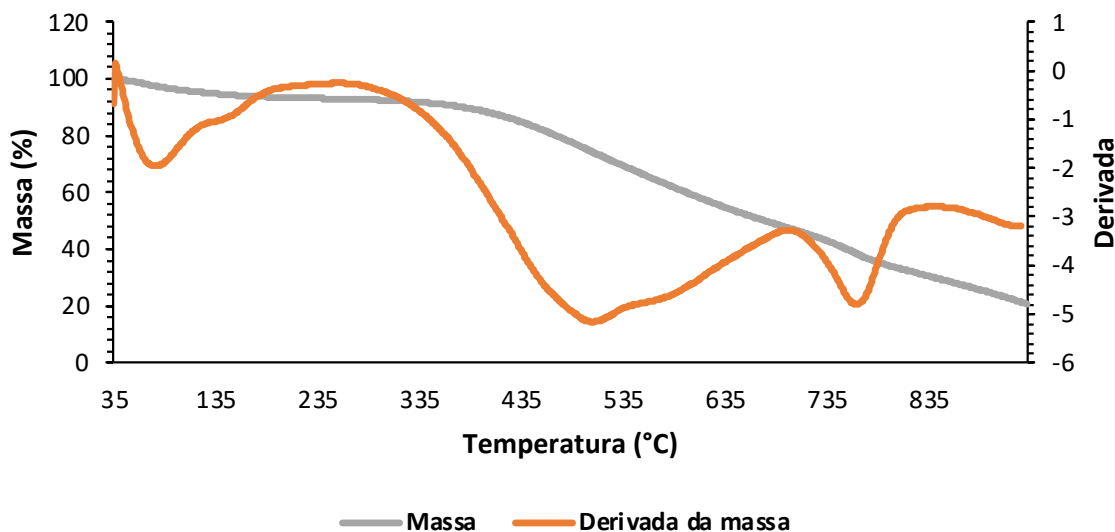


Figura 12: Gráfico da análise por TGA para a amostra carbonizada Podas de Oliveira + CDR (90-10%).

### 3.5 Adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K

A área superficial específica das amostras foi calculada de acordo com o método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Foi utilizada a parte linear das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K para cada amostra (Pijović et al., 2022).

Na tab. 10, são apresentados os valores obtidos para a área superficial específica (BET) dos materiais carbonizados. Os valores obtidos para estas amostras situam-se aproximadamente entre 180 e 215 m<sup>2</sup>/g.

É descrito por Maneereung et al. (2016) que no carvão de lascas de madeira, semelhantes às biomassas em estudo, a área de superfície (BET) do carvão foi de 172,24 m<sup>2</sup>/g. Para a amostra CMC, podemos observar que a incorporação do CDR leva a uma diminuição na área superficial (BET). Para a amostra Podas de Oliveira, é o contrário, a incorporação do material CDR aumenta a área superficial BET em 10 m<sup>2</sup>/g. Embora as variações observadas sejam ligeiras, este comportamento distinto pode ser explicado pela natureza diferente dos precursores, o que levará à formação de interações ligeiramente diferentes de CDR-Biomassa. Esta interpretação pode ser confirmada pela análise de FTIR, que destaca esta ligeira diferença de natureza química, e assim também uma variação estrutural com consequências mensuráveis na análise BET.

Na tab. 10, estão também descritos os valores obtidos de área superficial (BET). Para as amostras carbonizadas ativadas os valores obtidos situam-se entre situam-se aproximadamente

entre 122 e 331 m<sup>2</sup>/g. No que diz respeito à amostra carbonizada ativada de Podas de Oliveira + CDR com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a área superficial desta amostra aumenta mais de 50% em relação à amostra sem ativação. Para as amostras carbonizada ativada de Podas de Oliveira com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e a amostra ativada CMC com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aumentam cerca de 20 % em relação à amostra sem ativação. A amostra CMC+CDR ativada com NaOH diminui cerca de 20 % em relação à amostra sem ativação.

A amostra ativada Podas de Oliveira+ CDR ativada com NaOH diminui cerca de 90 m<sup>2</sup>/g em relação à amostra sem ativação, e a amostra CMC+CDR ativada com Ar aumenta cerca de 120 m<sup>2</sup>/g em relação à amostra sem ativação.

Para as restantes amostras não se verificam diferenças significativas na área superficial obtida.

Tabela 10: Valores obtidos da análise BET para as amostras carbonizadas e ativadas.

<b>Amostra</b>	<b>A<sub>s</sub> BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
Carbonizado A	210
Carbonizado B	182
Carbonizado D	199
Carbonizado E	211
Carbonizado A H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	331
Carbonizado B H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	208
Carbonizado C H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	125
Carbonizado D H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	245
Carbonizado E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	254
Carbonizado A NaOH	122
Carbonizado B NaOH	146
Carbonizado A N <sub>2</sub>	153
Carbonizado B N <sub>2</sub>	276
Carbonizado A Ar	215
Carbonizado B Ar	298

Na tab. 11, encontram-se os valores obtidos de área superficial BET para as amostras gaseificadas. Comparando as amostras gaseificadas em relação as amostras carbonizadas, as amostras carbonizadas CMC e CMC+CDR tem uma área superficial relativamente menor que as amostras gaseificadas CMC e CMC+CDR. Todas as amostras gaseificadas ativadas

umentam a sua área superficial quando ativadas quimicamente. As amostras CMC+CDR ativadas com NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aumentam cerca de 30 m<sup>2</sup>/g, no entanto a amostra ativada CMC com NaOH tem o maior aumento, cerca de 180 m<sup>2</sup>/g, e a amostra CMC ativada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aumenta cerca de 120 m<sup>2</sup>/g em relação as amostras gaseificadas sem ativação.

No anexo 3, é possível encontrar alguns exemplos das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K obtidas para algumas das amostras.

Tabela 11: Valores obtidos da análise BET para as amostras gaseificadas.

Amostra	A <sub>s</sub> BET (m <sup>2</sup> /g)
Gaseificado B	169
Gaseificado E	190
Gaseificado B NaOH	200
Gaseificado E NaOH	368
Gaseificado B H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	201
Gaseificado E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	307

### 3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier -FTIR

A espectroscopia FTIR é utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, o tipo de ligações químicas, nomeadamente a presença de átomos específicos, como oxigénio, enxofre, cloro ou outros heteroátomos, nas amostras que podem desempenhar um papel importante no processo de adsorção (Pijović et al., 2022).

Nas fig. 13 até à fig. 19, surge a análise FTIR das amostras mais representativas. É possível constatar que não existem diferenças relativamente grandes entre as amostras carbonizadas (apenas biomassa e misturas). Para o CDR, há uma diferença muito grande entre a matéria-prima e o material carbonizado, a grande maioria dos grupos funcionais presentes na matéria-prima não estão presentes no material carbonizado. Esta característica pode ser explicada pelo forte impacto que o tratamento térmico teve neste material complexo, levando a um material mais pobre do ponto de vista químico.

No que diz respeito às amostras ativadas quimicamente e fisicamente, é possível verificar, através dos gráficos, as diferenças que ocorrem entre a matéria-prima e as amostras ativadas.

De acordo com Maneerung et al. (2016), os principais grupos funcionais encontrados nas amostras são as bandas localizadas entre 3200 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas ao O-H *stretching* dos grupos hidroxilo. As bandas vistas a aproximadamente 2928 e 2398  $\text{cm}^{-1}$  podem ser possivelmente atribuídas ao *stretching* C-H dos grupos metilo. As bandas que são apresentadas a aproximadamente 1066  $\text{cm}^{-1}$  podem possivelmente de ser atribuídas ao C-O, e as bandas entre 1610 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  são dos grupos *stretching* C=O dos grupos carboxilo. Por volta de 900  $\text{cm}^{-1}$  é possível ver a vibração de compostos aromáticos (Maneerung et al., 2016)

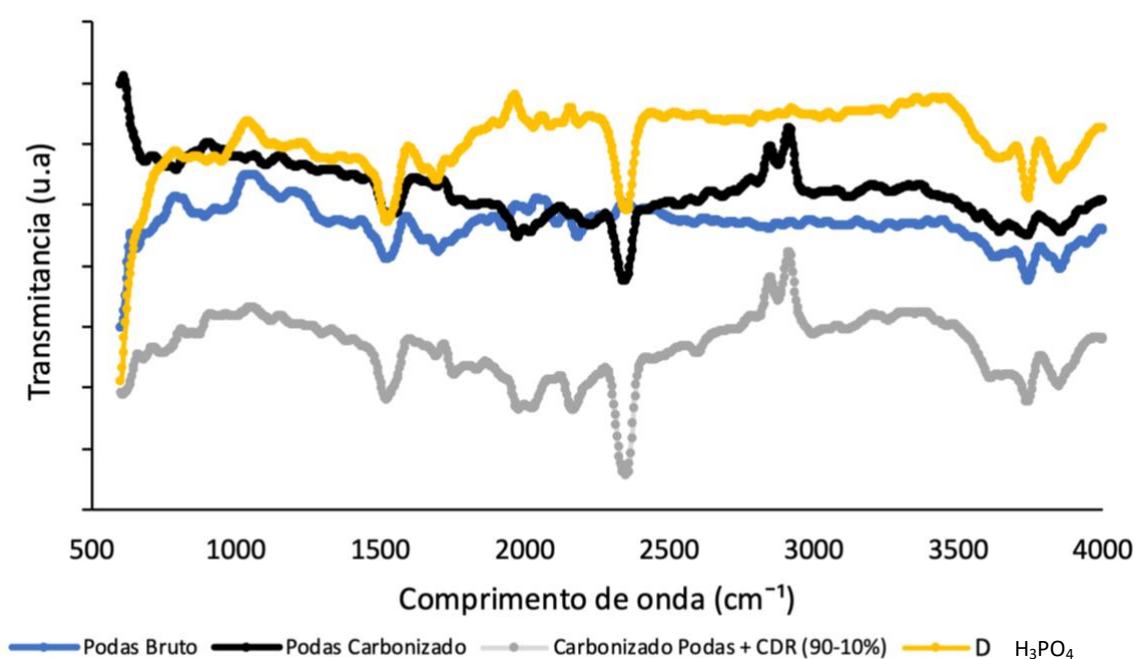


Figura 13: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Podas de Oliveira bruto, Podas de Oliveira carbonizado, Carbonizado Podas de Oliveira + CDR (90-10%) e Carbonizado D  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

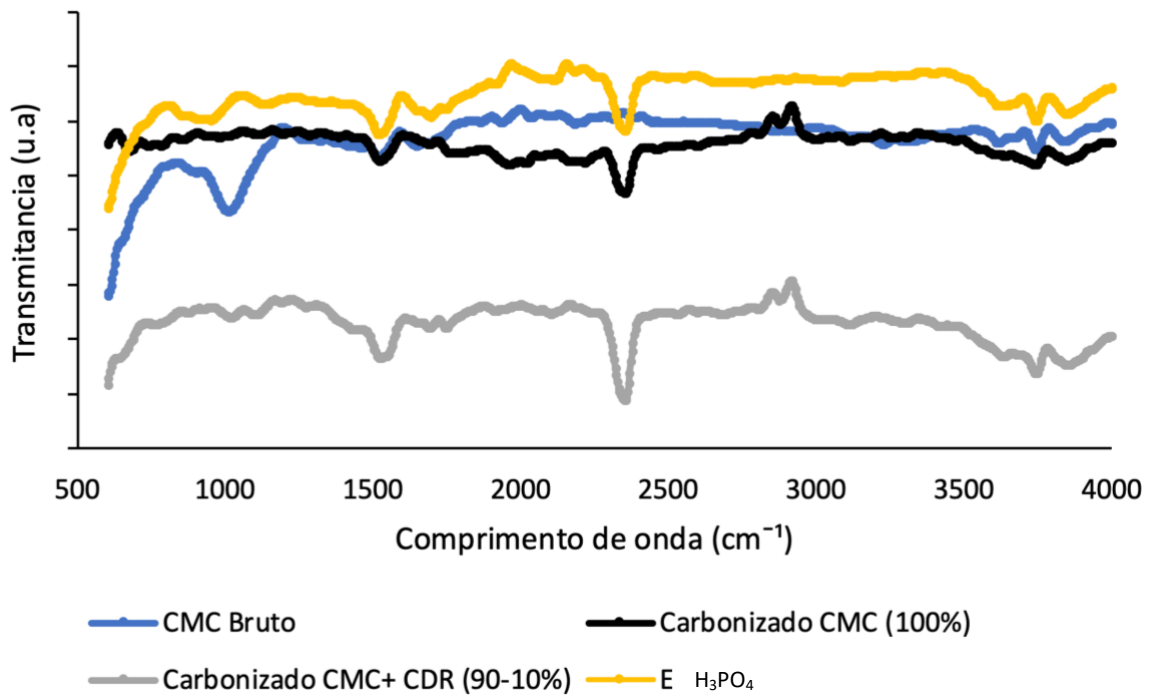


Figura 14: Gráfico de análise por FTIR para a amostra CMC bruto, CMC carbonizado, Carbonizado CMC+ CDR (90-10%) e Carbonizado E H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

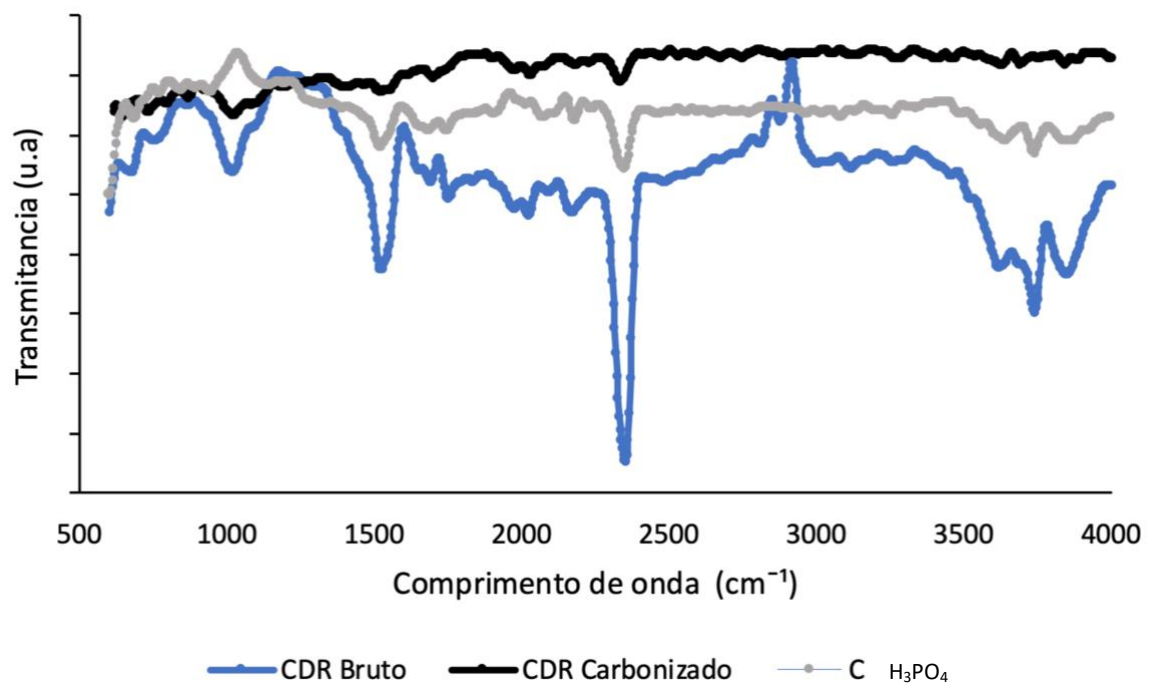


Figura 15: Gráfico de análise por FTIR para a amostra CDR bruto, CDR carbonizado e Carbonizado C H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

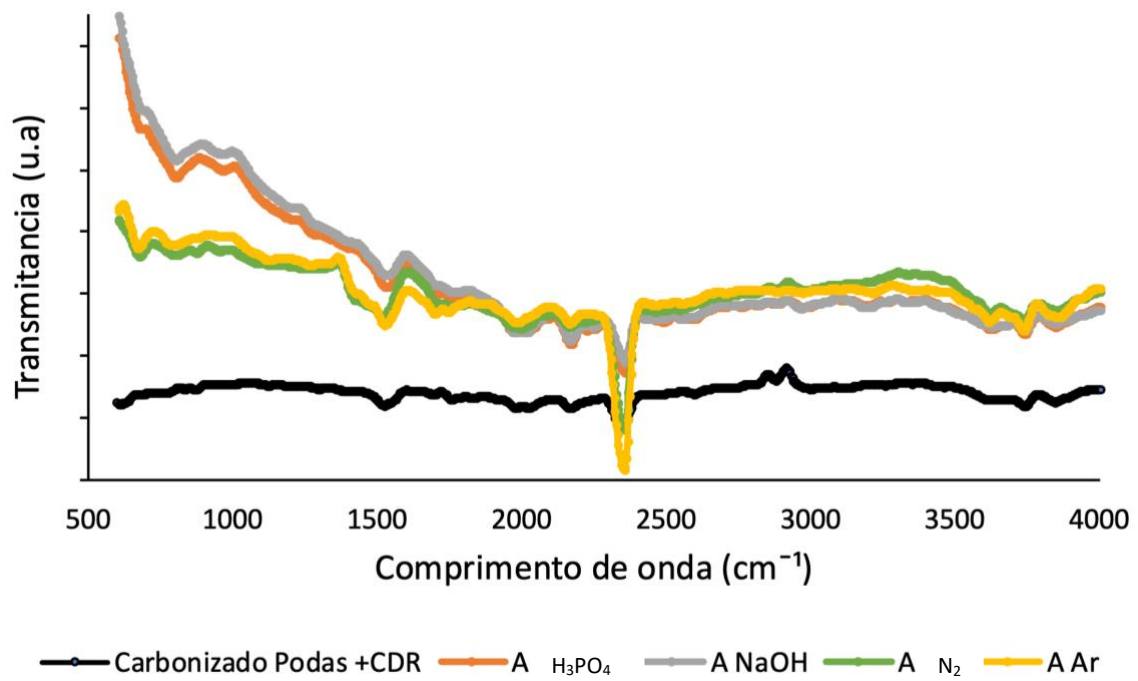


Figura 16: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Carbonizado Podas de Oliveira+ CDR (90-10%), Carbonizado A  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Carbonizado A NaOH, Carbonizado A  $\text{N}_2$  e Carbonizado A Ar.

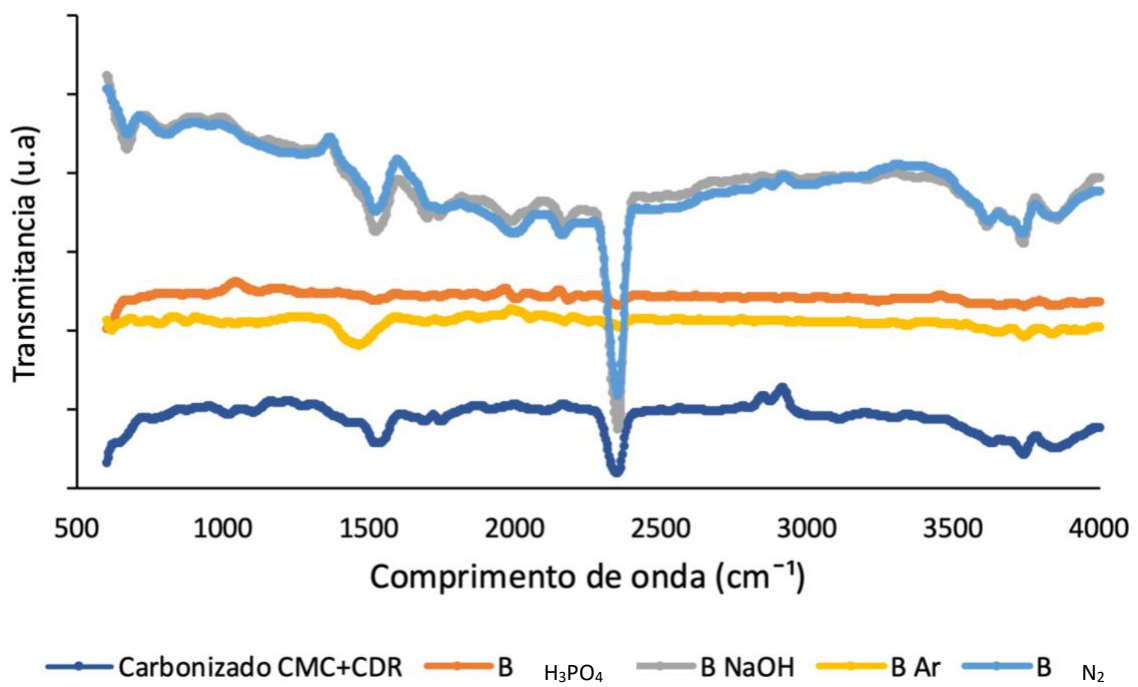


Figura 17: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Carbonizado CMC+ CDR (90-10%), Carbonizado B  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Carbonizado B NaOH, Carbonizado B  $\text{N}_2$  e Carbonizado B Ar.

Nas fig. 18 e 19 é possível observar os espectros FTIR das amostras gaseificadas. É possível ver que as amostras apenas gaseificadas são relativamente mais pobres do ponto de vista químico do que as amostras gaseificadas ativadas. Sendo que a gaseificação ocorre a temperaturas bastante mais altas que a carbonização este comportamento era espectável. Ao observar os gráficos as diferenças entre as amostras ativadas fisicamente e quimicamente não são muito significativas.

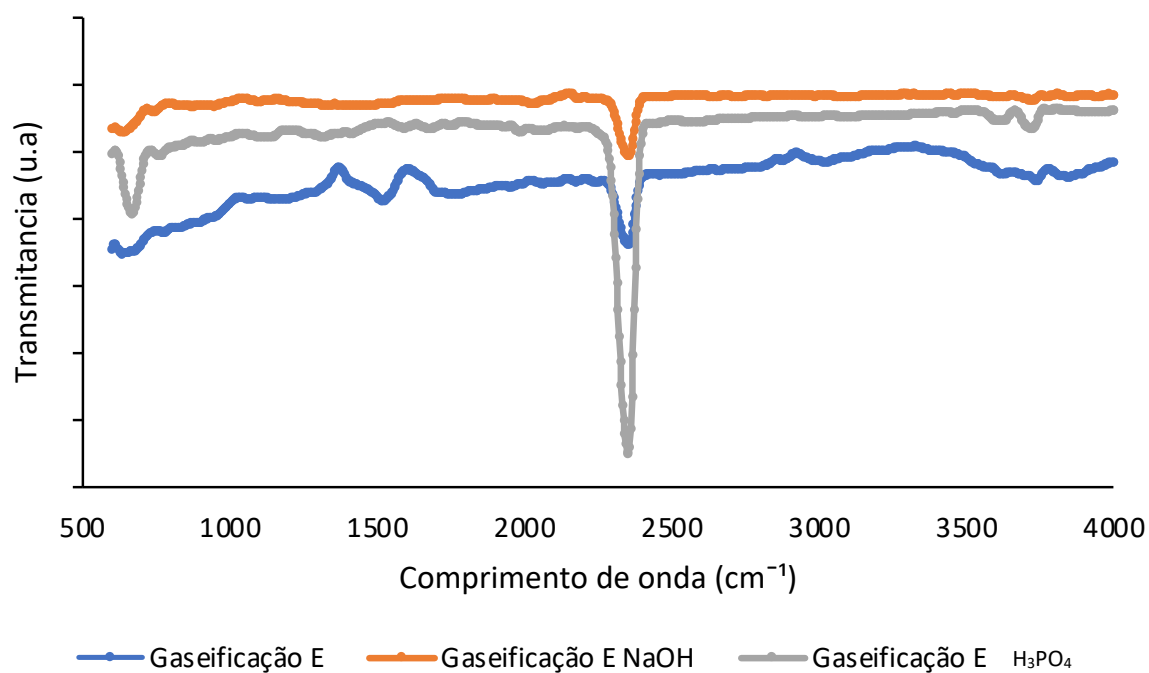


Figura 18: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Gaseificação CMC, Gaseificação NaOH CMC e Gaseificação H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> CMC.

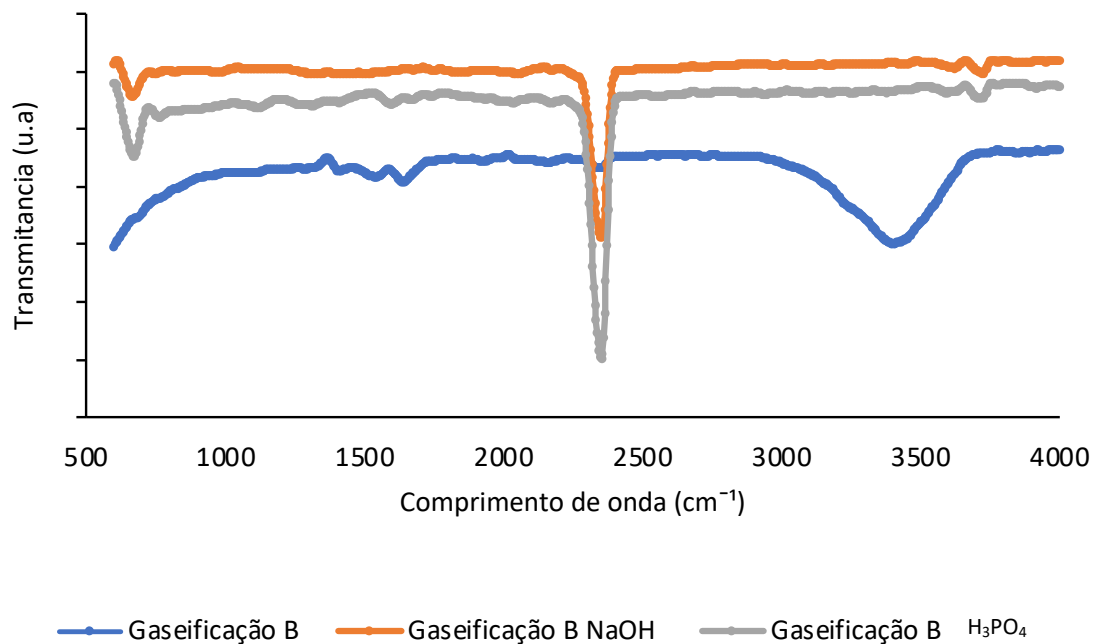


Figura 19: Gráfico de análise por FTIR para a amostra Gaseificação CMC+CDR, Gaseificação NaOH CMC + CDR e Gaseificação H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> CMC+ CDR.

### 3.7 Pontos de carga zero das amostras

Devido à quantidade reduzida de algumas das amostras, apenas determinadas amostras foram alvo de determinação do ponto de carga zero.

Através da observação dos valores de pcz, expostos na tab. 12, é possível inferir que, para as amostras ativadas quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, os valores são aproximadamente 2. Assim, para as amostras ativadas quimicamente H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contacta-se o carácter ácido das amostras preparadas. Em relação à amostra ativada quimicamente com NaOH, o ponto de carga zero foi de 9, tendo esta carácter básico.

As amostras ativadas fisicamente apresentam pontos de carga zero em torno de 10, pode-se constatar o carácter básico destas. Através destas duas amostras é possível dizer que todas as amostras ativadas quimicamente são de carácter básico.

Tabela 12: Ponto de carga zero das amostras representativas.

<b>Amostra</b>	<b>pcz</b>
A H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,3
B H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,9
C H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,8
D H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,1
E H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,0
A N <sub>2</sub>	9,7
A Ar	10,0
A NaOH	9,0

### **3.8 Adsorção em fase líquida de moléculas alvo**

#### **3.8.1 Cinética de adsorção**

Para iniciar os estudos de adsorção de moléculas modelo nas amostras selecionadas para este trabalho experimental, foram efetuadas duas cinéticas de adsorção. As amostras escolhidas são representativas da ativação física e química, uma vez que a quantidade de amostra é reduzida.

Assim, na fig. 20, está representada a cinética de adsorção da amostra A H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. É possível observar que depois dos 500 minutos a curva de adsorção estabiliza. A concentração inicial de partida para este estudo foi de 2 mmol de *p*-nitrofenol.

Na fig. 21 está representada a cinética de adsorção da amostra A Ar. É possível observar que, depois dos 500 minutos, a curva de adsorção estabiliza. A concentração inicial de partida para este estudo foi de 2 mmol de *p*-nitrofenol.

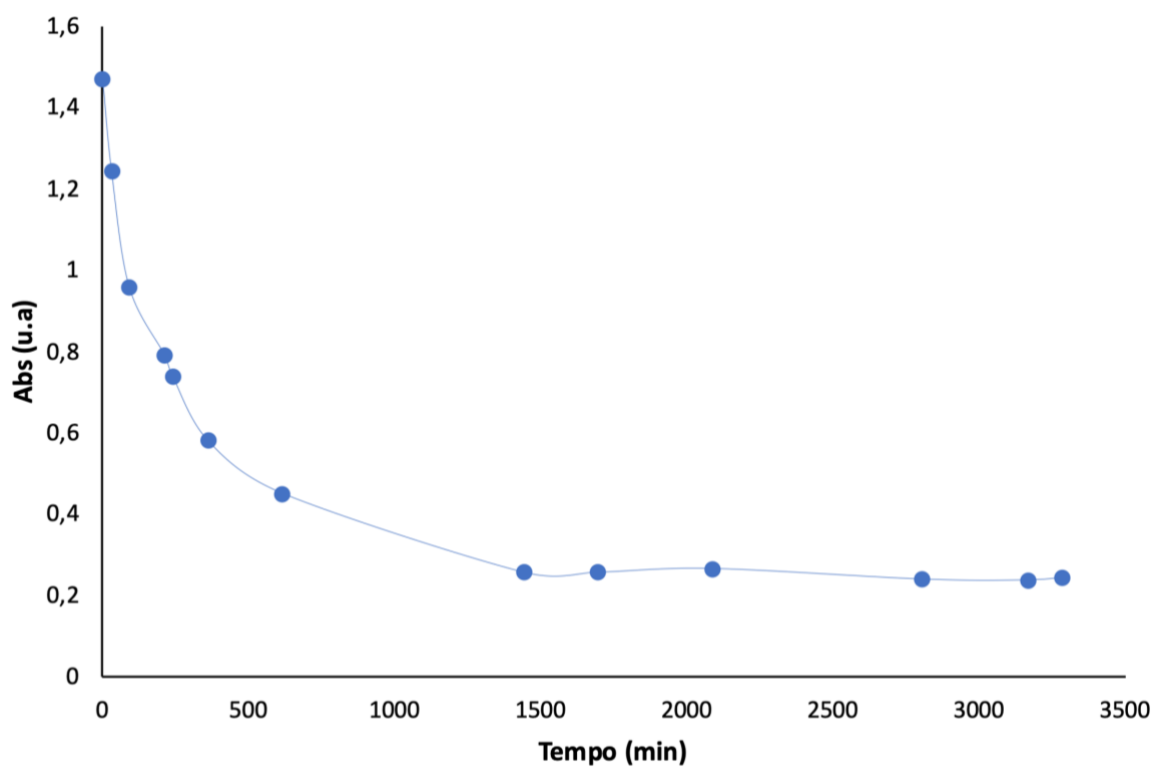


Figura 20: Gráfico de cinética de adsorção da amostra A  $H_3PO_4$  com a concentração inicial de 2 mmol de *p*-nitrofenol.

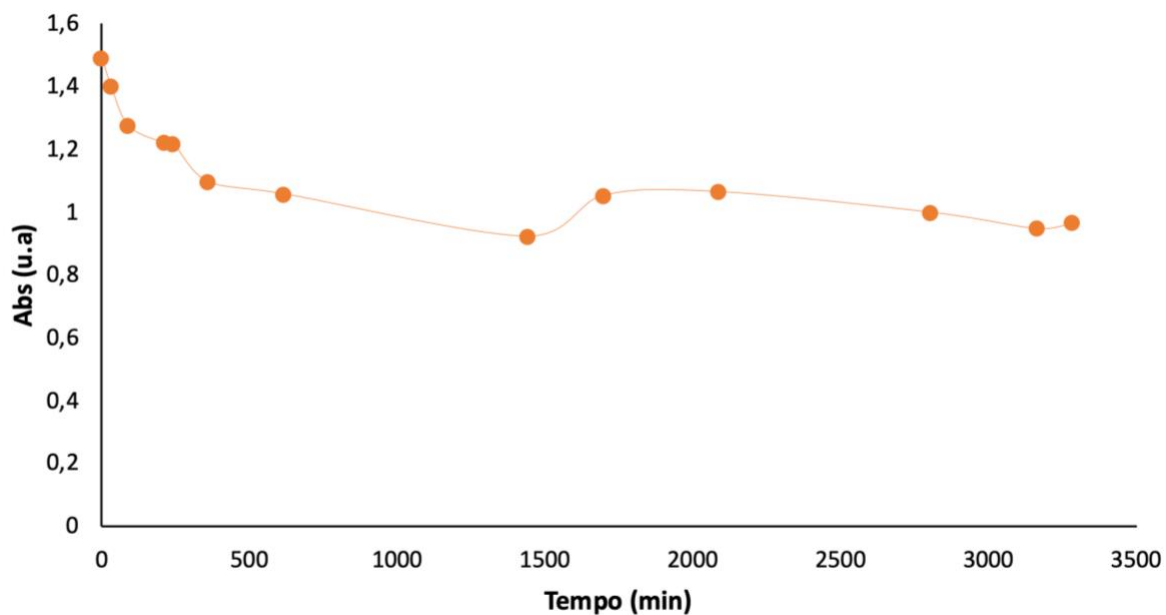


Figura 21: Gráfico de cinética de adsorção da amostra A Ar com a concentração inicial de 2 mmol de *p*-nitrofenol.

### 3.8.2 Curvas de calibração

O passo prévio à elaboração da curva de calibração para cada composto é a determinação do comprimento de onda característico. Na tab. 13, é possível observar qual o comprimento de onda característico para cada uma das moléculas em estudo, bem como o meio de doseamento utilizado.

Tabela 13: Comprimentos de onda característico de Fenol, PNF e Naftaleno e o meio em que foram obtidos.

Composto	Meio de doseamento	c.d.o (nm)
Fenol	Ácido	270
<i>p</i> -nitrofenol	Básico	401
Naftaleno	Básico	284

#### 3.8.2.1 Determinação das curvas de calibração

Para efeitos de validação de alguns comprimentos de onda e também erros de ordem experimental, é prática comum a elaboração de curvas de calibração ao longo de trabalhos experimentais. Os valores de comprimento de onda nos quais foram verificadas as curvas de calibração nas fig. 22, 23 e 24 estão apresentados na tabela acima, tab. 12.

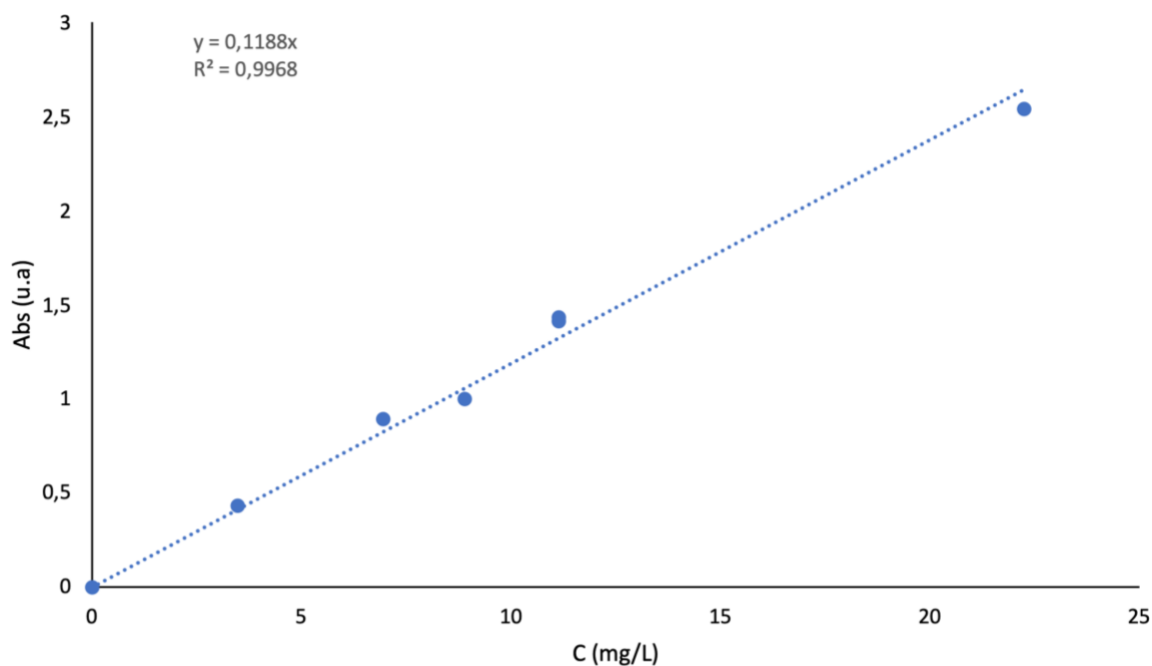


Figura 22: Reta de calibração UV-Vis para o PNF para o comprimento de onda característico (401 nm).

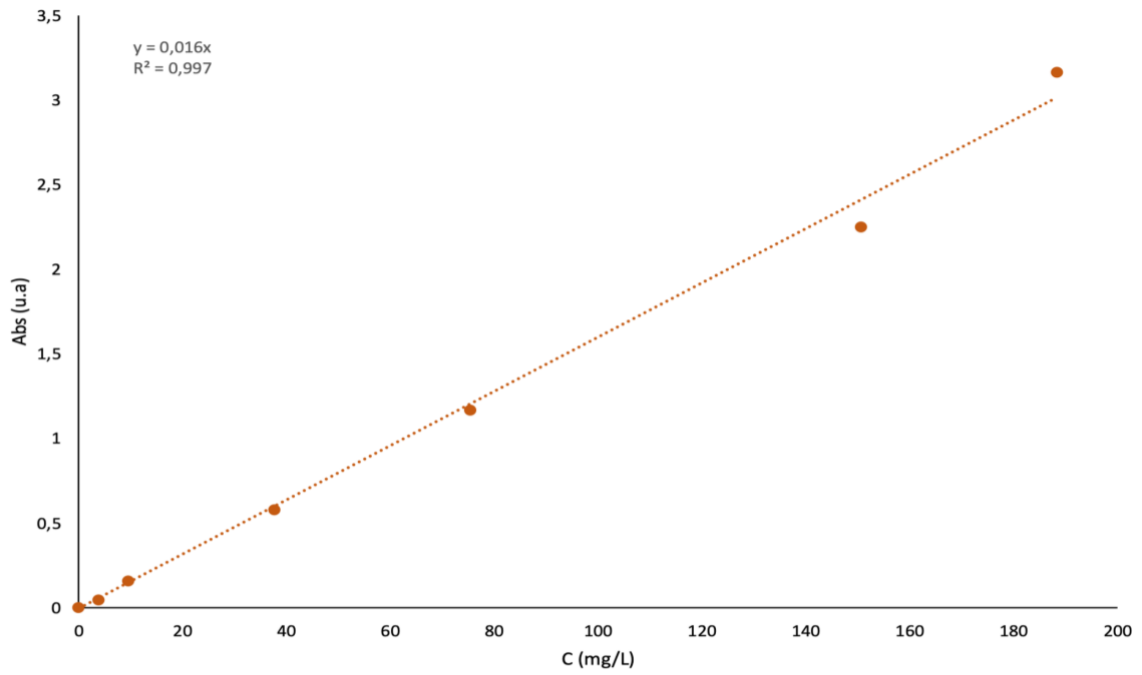


Figura 23: Retas de calibração UV-Vis para o Fenol para o comprimento de onda característico (270 nm).

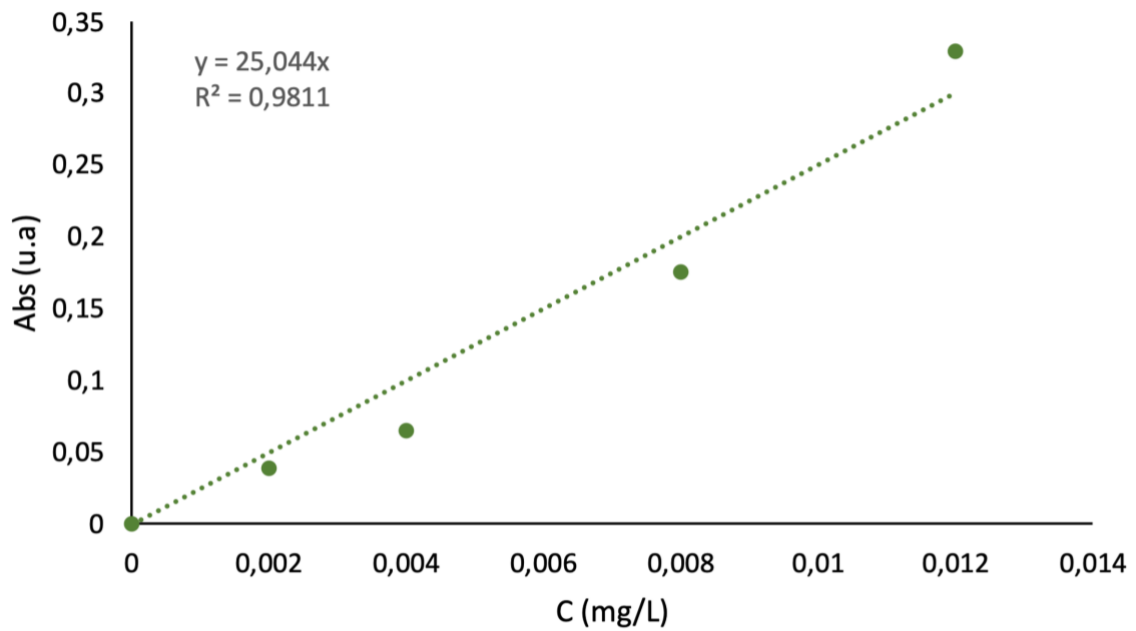


Figura 24: Retas de calibração UV-Vis para o Naftaleno para o comprimento de onda característico (284nm).

### 3.8.3 Adsorção em fase líquida dos adsorventes em estudo

#### 3.8.3.1 Fenol

Na fig. 25 estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto fenol para as amostras carbonizadas ativadas quimicamente, em meio ácido. Caracterizam-se por um aumento na quantidade absorvida à medida que é aumentada a concentração de equilíbrio com a exceção da amostra CMC+CDR ativada com NaOH. As amostras Podas de Oliveira ativada com  $H_3PO_4$  e a amostra Podas de Oliveira+CDR ativada com  $H_3PO_4$  são as amostras que têm melhores resultados, nestas condições de análise, e a amostras CDR ativado  $H_3PO_4$  é a pior amostra. Assim, pode-se dizer que para o composto fenol, e com adsorventes ativados quimicamente, as amostras com mais potencial são as que tem como precursor a biomassa Podas de Oliveira.

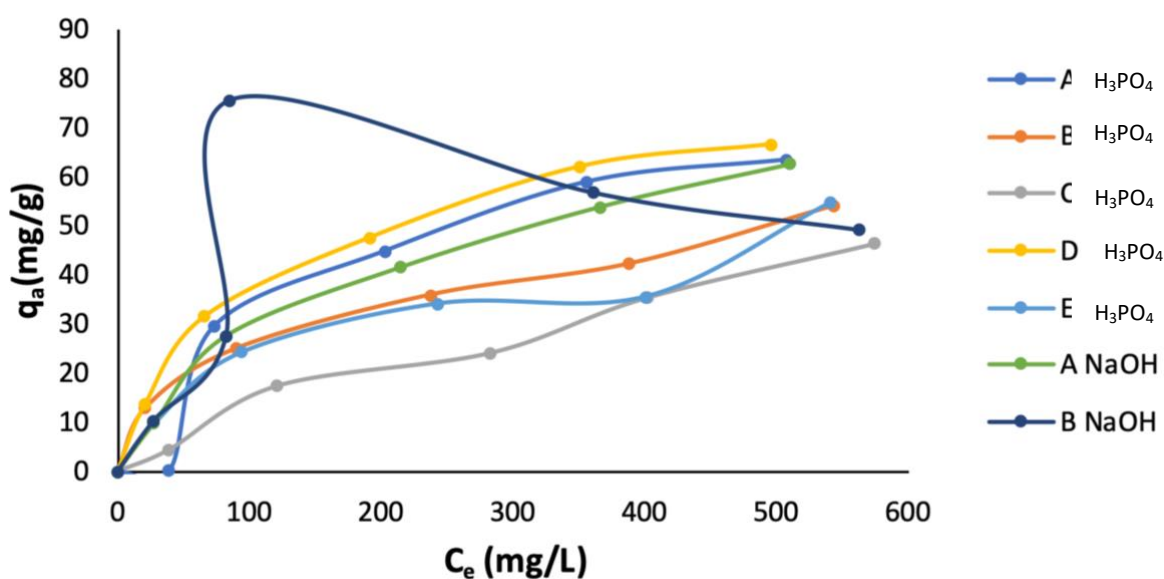


Figura 25: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto Fenol para as amostras ativadas quimicamente.

Na fig. 26, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto fenol para as amostras carbonizadas ativadas fisicamente, em meio ácido. Caracterizam-se por um aumento na quantidade absorvida à medida que é aumentada a concentração de equilíbrio.

A amostra Podas de Oliveira+CDR ativada com  $N_2$  e a amostra CMC+CDR ativada com  $N_2$  são as amostras que têm piores resultados, mas são semelhantes entre si, nestas condições de análise, e a amostra Podas de Oliveira+CDR ativada com ar a melhor amostra. Assim, pode-se dizer que para o composto fenol e com adsorventes ativados fisicamente as amostras com mais potencial são amostras preparadas com ativação com ar.

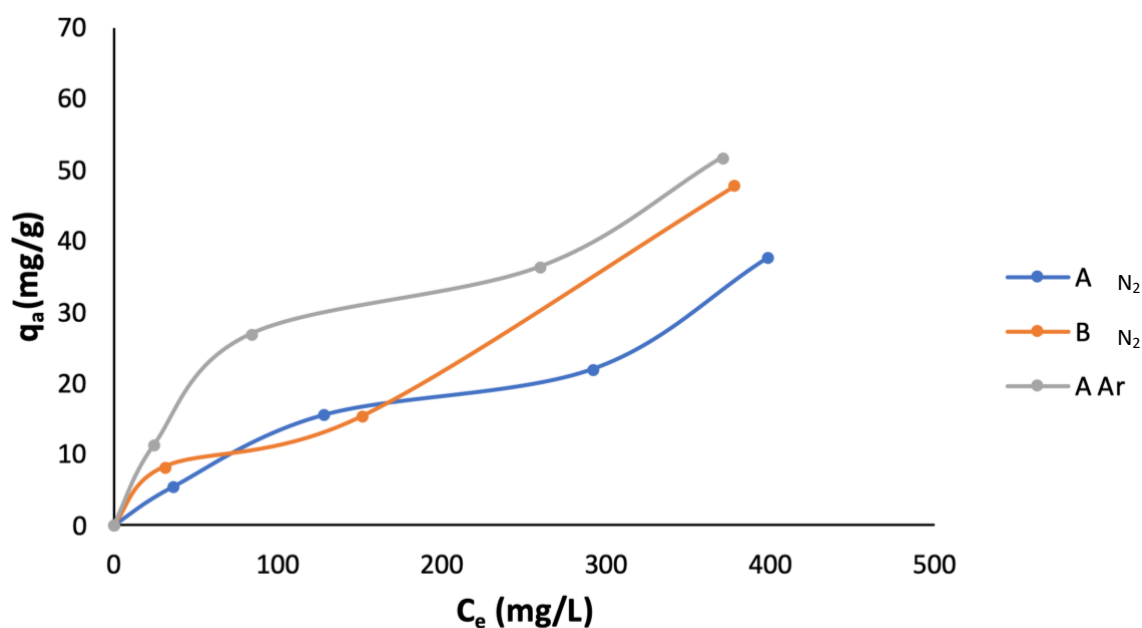


Figura 26: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto Fenol para as amostras ativadas fisicamente.

Na fig. 27, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto fenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente, em meio ácido. Caracterizam-se por um aumento na quantidade absorvida à medida que é aumentada a concentração de equilíbrio. As amostras gaseificadas CMC+CDR ativada com  $H_3PO_4$  e a amostra gaseificada CMC+CDR ativada com NaOH são as amostras que têm piores resultados, nestas condições de análise, o que nos leva a querer que a introdução do CDR no processo de gaseificação piora os adsorventes. Assim, pode-se dizer que, para o composto fenol e com adsorventes gaseificados ativados quimicamente, as amostras com mais potencial são as que têm como precursor apenas CMC.

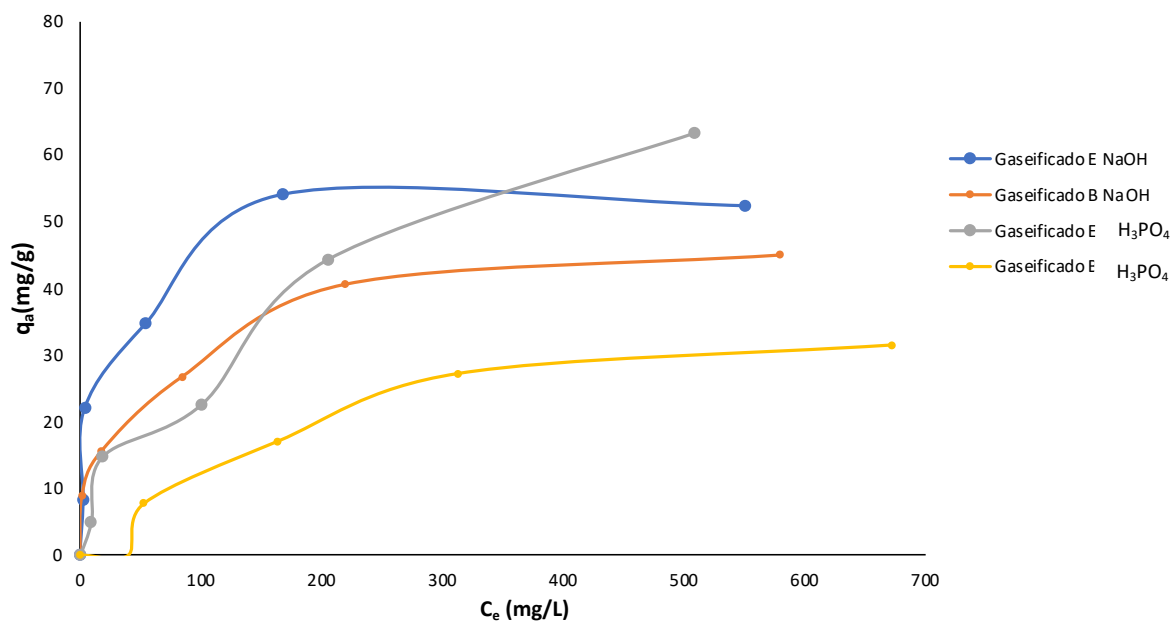


Figura 27: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto Fenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente.

### 3.8.3.2 *p*-nitrofenol

Na fig. 28, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto *p*-nitrofenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente, em meio básico. Caracterizam-se por um aumento na quantidade absorvida à medida que é aumentada a concentração de equilíbrio. As amostras CMC+CDR ativada com NaOH é a amostra com piores resultados, nestas condições de análise, e a amostras Podas de Oliveira ativada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a melhor amostra. Assim, pode-se dizer que, para o composto *p*-nitrofenol e com adsorventes ativados quimicamente, as amostras com menos potencial são ativadas com NaOH.

Na fig. 29, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto *p*-nitrofenol para as amostras gaseificadas ativadas fisicamente, em meio básico. Caracterizam-se por um aumento na quantidade absorvida à medida que é aumentada a concentração de equilíbrio. A amostra CMC+CDR ativada com N<sub>2</sub> é a amostra com melhores resultados, nestas condições de análise, e a amostras Podas de Oliveira+CDR ativada com Ar a pior amostra. Assim, pode-se dizer que para o composto *p*-nitrofenol e com adsorventes ativados fisicamente, as amostras com menos potencial são ativadas com Ar.

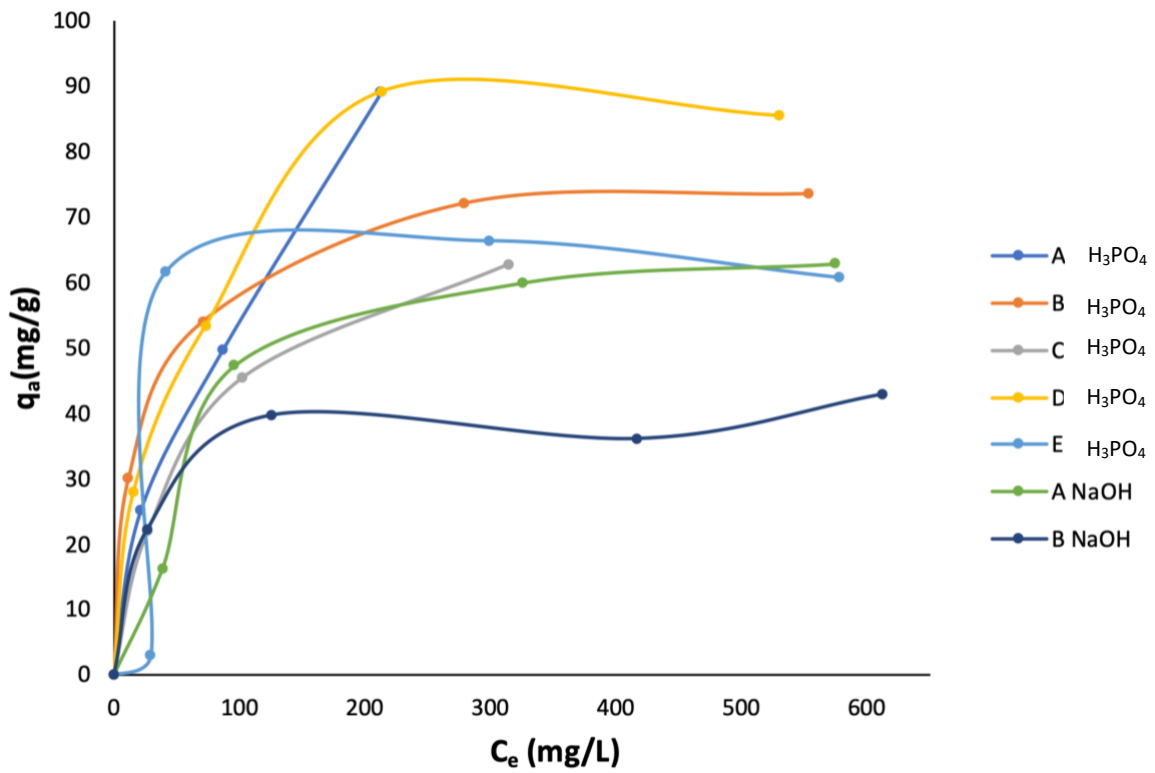


Figura 28: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto *p*-nitrofenol para as amostras ativadas quimicamente.

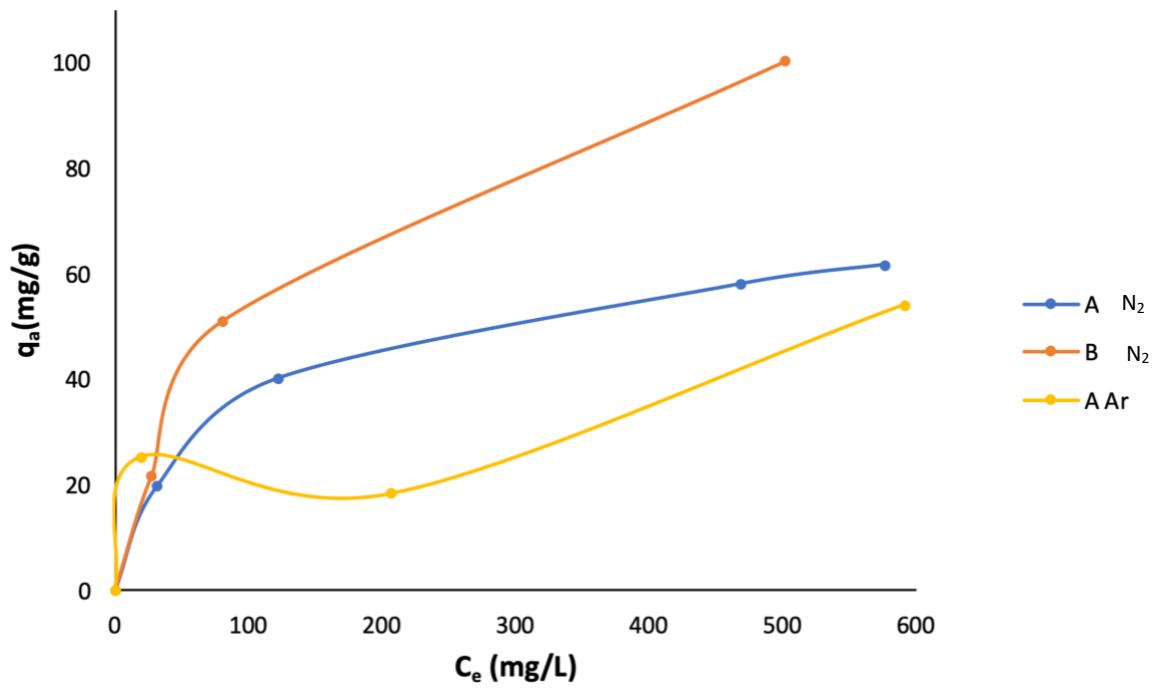


Figura 29: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto *p*-nitrofenol para as amostras ativadas fisicamente.

Na fig. 30, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto *p*-nitrofenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente, em meio básico. Caracterizam-se por um aumento na quantidade absorvida à medida que é aumentada a concentração de equilíbrio. As amostras gaseificadas CMC ativada com  $H_3PO_4$  e a amostra gaseificada CMC ativada com NaOH são as amostras que têm melhores resultados, nestas condições de análise, o que nos leva a querer que a introdução do CDR no processo de gaseificação piora os adsorventes. Assim, pode-se dizer que para o composto *p*-nitrofenol, e com adsorventes gaseificados ativados quimicamente, as amostras com mais potencial são as que tem como precursor apenas CMC.

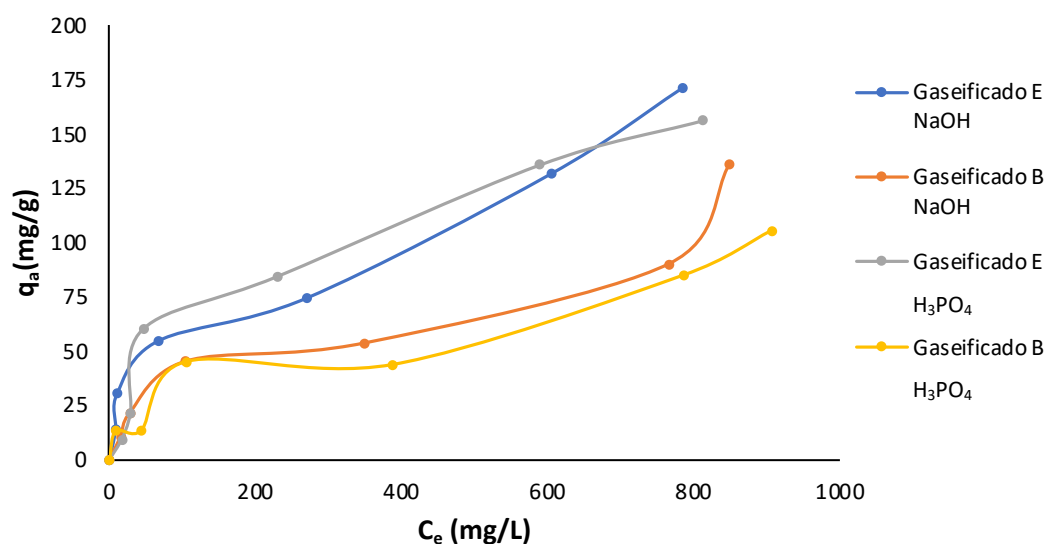


Figura 30: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto *p*-nitrofenol para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente.

### 3.8.3.3 Naftaleno

Na fig. 31, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto Naftaleno para as amostras ativadas quimicamente, em meio básico. Ambas as amostras ativadas com NaOH são as amostras com piores resultados, nestas condições de análise, e a amostra CDR ativada com  $H_3PO_4$  a melhor amostra. No entanto, esta ilação carece de posterior avaliação, por se tratar de um precursor bastante heterogéneo. A amostra Podas de oliveira ativada com  $H_3PO_4$  também mostra resultados bastante promissores.

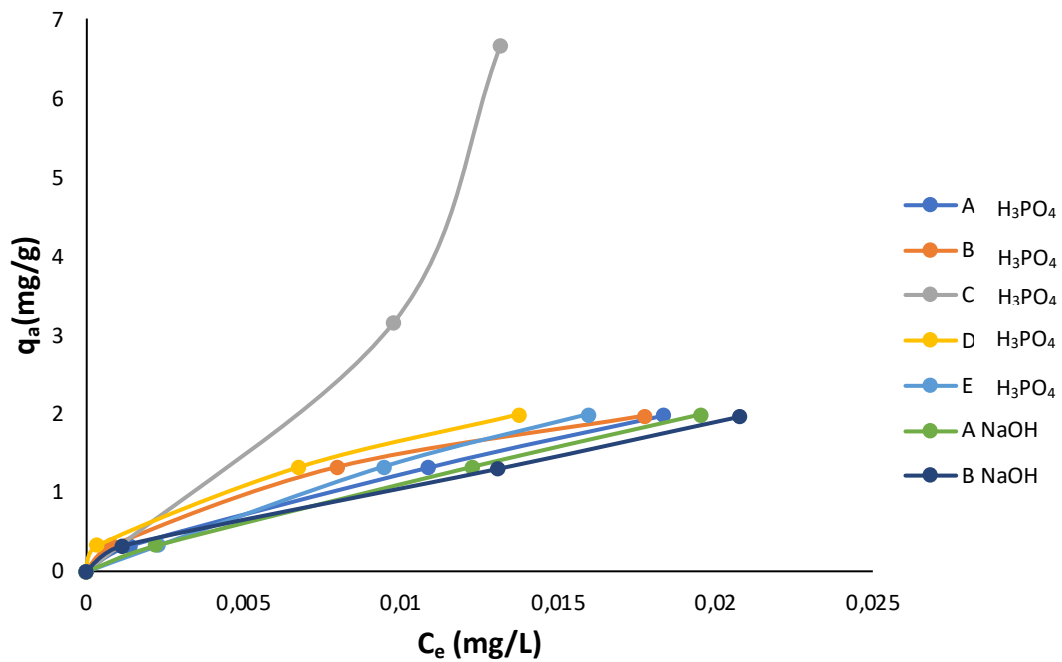


Figura 31: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto naftaleno para as amostras ativadas quimicamente

Na fig. 32, estão representadas as isotérmicas de adsorção do composto Naftaleno para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente, em meio básico.

Nestas condições de análise, as amostras têm um comportamento bastante semelhante com a exceção da amostra CMC+CDR ativada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que parece ter um comportamento um pouco pior.

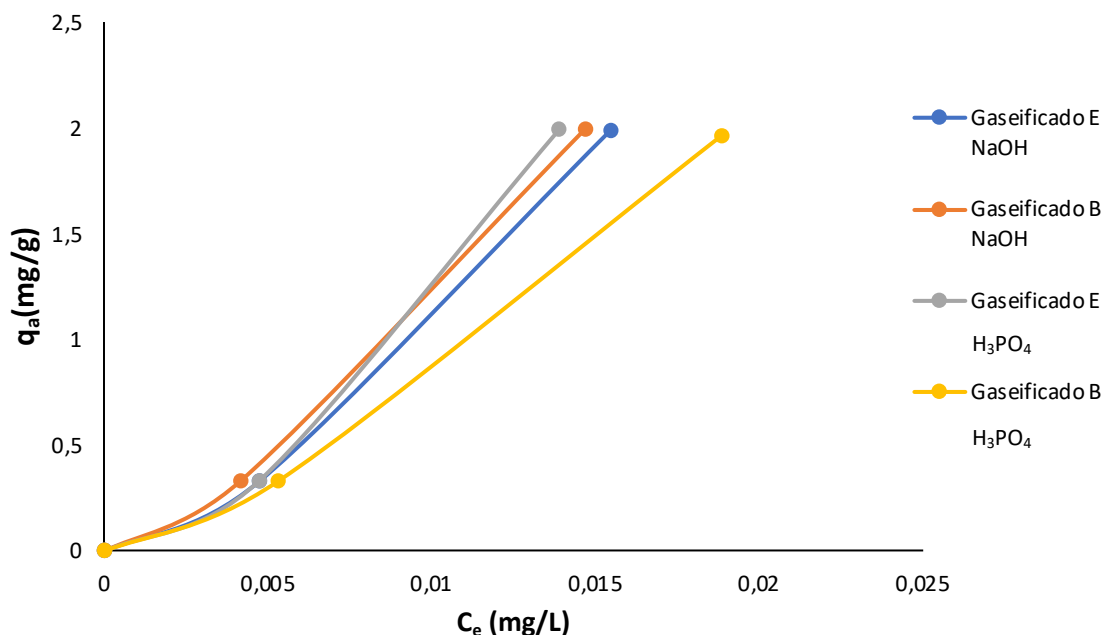


Figura 32: Isotérmicas experimentais de adsorção do composto naftaleno para as amostras gaseificadas ativadas quimicamente.

### 3.8.4 Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida

#### 3.8.4.1 Aplicação da equação de *Langmuir* e *Freundlich* para a molécula *p*-nitrofenol

Foram aplicadas as equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas das amostras gaseificadas ativadas quimicamente, sendo que estas se provaram interessantes ao longo do trabalho experimental, para a molécula *p*-nitrofenol. Na tab. 14 apresentam-se os resultados obtidos.

Quando analisados os valores obtidos, é possível perceber que as amostras gaseificadas CMC têm uma capacidade de monocamada mais elevada. Através da análise do parâmetro  $n_F$  deduz-se que as amostras gaseificadas ativadas com NaOH são mais heterogêneas do que as amostras gaseificadas ativadas com  $H_3PO_4$ .

Ressalva-se a incerteza associada à determinação destes parâmetros, uma vez que foram obtidos através de um número reduzido de pontos experimentais.

Tabela 14: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de *Langmuir* e *Freundlich* às isotérmicas de adsorção em fase líquida das amostras gaseificadas ativadas quimicamente para a molécula p-nitrofenol (capacidade da monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de *Langmuir* ( $K_L$ ), constante de *Freundlich* ( $K_F$ ) e expoente de *Freundlich* ( $n_F$ ))

Sistema	Langmuir		Freundlich	
	$n_{mL}(\text{mgg}^{-1})$	$K_L(\text{dm}^3\text{mg}^{-1})$	$K_F$	$n_F$
Gaseificado NaOH CMC	80	0,043	11,53	2,65
Gaseificado NaOH CMC +CDR	56,82	0,043	4,52	2,08
Gaseificado H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CMC	86,96	0,11	52,90	1,66
Gaseificado H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CMC+CDR	44,84	0,13	1,06	1,52

### 3.8.4.2 Aplicação da equação de *Langmuir* e *Freundlich* para a molécula fenol

Foram aplicadas as equações de *Langmuir* e *Freundlich* às isotérmicas das amostras gaseificadas ativadas quimicamente, sendo que estas se provaram interessantes ao longo do trabalho experimental, para a molécula fenol. Na tab. 15, apresentam-se os resultados obtidos.

Quando analisados os valores obtidos, é possível perceber que as amostras gaseificadas CMC têm uma capacidade de monocamada mais elevada. A amostra com uma capacidade de monocamada bastante mais baixa, através do modelo de *Langmuir*, é a amostra gaseificada CMC+CDR ativada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Através da análise do parâmetro  $n_F$ , deduz-se que as amostras gaseificadas ativadas quimicamente têm uma heterogeneidade semelhantes, à exceção da amostra Gaseificada CMC +CDR ativada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, esta e de facto bastante menos heterogeneia que as restantes.

Ressalva-se a incerteza associada à determinação destes parâmetros, uma vez que foram obtidos através de um número reduzido de pontos experimentais.

Tabela 15: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de *Langmuir* e *Freundlich* as isotérmicas de adsorção em fase líquida das amostras gaseificadas ativadas quimicamente para a molécula fenol (capacidade da monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de *Langmuir* ( $K_L$ ), constante de *Freundlich* ( $K_F$ ) e expoente de *Freundlich* ( $n_F$ ))

Sistema	Langmuir		Freundlich	
	$n_{mL}(mgg^{-1})$	$K_L(dm^3mg^{-1})$	$K_F$	$n_F$
Gaseificado NaOH CMC	55,87	0,082	12,60	3,25
Gaseificado NaOH CMC +CDR	41,67	0,058	6,52	2,15
Gaseificado H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CMC	69,93	0,014	3,63	2,22
Gaseificado H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CMC +CDR	18,73	0,033	1,15	1,75

Para a molécula Naftaleno, não foram aplicadas as equações de *Langmuir* e *Freundlich*, uma vez que será necessário aprofundar os estudos de adsorção a partir da fase líquida para compreender melhor o comportamento desta molécula em solução aquosa.



## CONCLUSÕES

A conclusão principal que se pode retirar deste trabalho é que é possível preparar materiais com valor acrescentado a partir dos resíduos estudados (CMC, Podas de Oliveira e CDR). Obtém-se materiais com características estruturais e químicas com potencial para serem utilizados em processos de adsorção a partir de fase líquida: Estes resultados demonstram ainda que existe um caminho ,e potencial, em aberto, o que, por consequente são necessários estudos mais aprofundados para alguns dos sistemas estudados.

O PCS e o conteúdo Cl dos percursos levam-nos a acreditar que estes materiais são adequados para processos de valorização termoquímica.

É possível deduzir que a biomassa CMC tem um teor mais alto de cinzas que a biomassa Podas de Oliveira.

Através da análise dos espectros FTIR, é demonstrado que há mudanças nos grupos funcionais da composição da biomassa, quando adicionado o CDR, e são utilizados processos de ativação, mas considera-se que as mudanças não são assim tão significativas.

Obtém-se materiais com área superficial superior aos materiais de partida. Neste ponto destacam-se as amostras Podas de Oliveira+CDR ativadas com  $H_3PO_4$ , CMC+CDR ativadas com Ar e CMC+CDR condicionadas termicamente com  $N_2$ . No que diz respeito às amostras gaseificadas, destacam-se ambas as amostras ativadas quimicamente com o precursor CMC. Pelo contrário, as amostras Podas de Oliveira + CDR ativadas com NaOH e CDR ativada com  $H_3PO_4$  apresentam áreas superficiais bastante pobres. Para as amostras gaseificadas é possível perceber, como é natural, que as amostras com uma área superficial mais baixa são as amostras gaseificadas não ativadas.

Através da análise das isotérmicas de adsorção das moléculas alvo, a partir da fase líquida aquosa, é possível retirar diversas conclusões. Para as amostras ativadas quimicamente,

para a molécula fenol, as amostras com melhores resultados são aquelas que foram preparadas utilizando como precursor a biomassa Podas de Oliveira. Os resultados menos interessantes são geralmente obtidos com as amostras ativada com NaOH.

Para as amostras ativadas fisicamente, para o composto fenol, as amostras com mais potencial são amostras preparadas com ativação com Ar, e, pelo contrário, para o composto *p*-nitrofenol, estas são as amostras com piores resultados.

No que diz respeito às amostras gaseificadas ativadas quimicamente, as que mostram melhores resultados, no que diz respeito à adsorção a partir de fase líquida, são as que não tem a incorporação de CDR na sua composição.

## TRABALHOS FUTUROS

No futuro próximo, e dando continuidade ao presente trabalho, está planeado o desenvolvimento dos ensaios dos materiais em fase líquida, visando a posterior aplicação. A partir das moléculas modelo tratadas neste trabalho experimental, estender o leque de adsorventes e a utilização de poluentes, até ser possível chegar a testes com *tars* de gaseificação.

Pretende-se fazer uma modelação estatística dos resultados.

Outro ponto de grande interesse é conseguir preparar precursores tanto gaseificados como carbonizados com outros tipos de biomassa e resíduos, e a diferentes temperaturas, e realizar uma análise comparativa destes materiais com os carvões ativados comerciais.

Ainda em termos de indicadores, resultantes das atividades desenvolvidas, está prevista a publicação de dois artigos científicos, para além daquele que já foi aceite e aguarda a conclusão do processo de publicação.



## BIBLIOGRAFIA

- Abdel daiem, M. M., Rashad, A. M., Said, N., & Abdel-Gawwad, H. A. (2021). An initial study about the effect of activated carbon nano-sheets from residual biomass of olive trees pellets on the properties of alkali-activated slag pastes. *Journal of Building Engineering*, 44(May), 102661. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102661>
- Ahmed, M. J. (2016). Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(February), 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- APA. (2021). Químicos. <https://apambiente.pt/prevencao-e-gestao-de-riscos/quimicos>
- Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Mjalli, F. S. (2011). Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(6), 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.003>
- Chanthakett, A., Arif, M. T., Khan, M. M. K., & Oo, A. M. T. (2021). Performance assessment of gasification reactors for sustainable management of municipal solid waste. *Journal of Environmental Management*, 291(December 2020), 112661. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112661>
- Cherkasov, N. (2020). Liquid-phase adsorption: Common problems and how we could do better. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112378. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112378>
- Czerwińska, K., Śliz, M., & Wilk, M. (2022). Hydrothermal carbonization process:

Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111873>

- Dayton, D. C., & Foust, T. D. (2020). Biomass Characterization. *Analytical Methods for Biomass Characterization and Conversion*, 19–35. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815605-6.00002-0>
- Dehmani, Y., Dridi, D., Lamhasni, T., Abouarnadasse, S., Chtourou, R., Lima, E. C., & Nanomat, L. (2022). Journal of Water Process Engineering Review of phenol adsorption on transition metal oxides and other adsorbents. *Journal of Water Process Engineering*, 49(June), 102965. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102965>
- F. Rouquerol et al., Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, Londres, 1999.
- Fadzail, F., Hasan, M., Mokhtar, Z., & Ibrahim, N. (2021). Removal of naproxen using low-cost Dillenia Indica peels as an activated carbon. *Materials Today: Proceedings*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.422>
- Fawzy, S., Osman, A. I., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A. H., Harrison, J., & Rooney, D. W. (2022). Kinetic modelling for pyrolytic degradation of olive tree pruning residues with predictions under various heating configurations. *Process Safety and Environmental Protection*, 161, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.042>
- Galacho, P. C. G. P. (2005). Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio - Preparação Estudos de Adsorção e Propriedades Catalíticas. *Tese de Doutorado*.
- Garcia-Maraver, A., Salvachúa, D., Martínez, M. J., Diaz, L. F., & Zamorano, M. (2013). Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management*, 33(11), 2245–2249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.010>
- Georgin, J., da Boit Martinello, K., Franco, D. S. P., Netto, M. S., Picilli, D. G. A., Foletto, E. L., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2021). Efficient removal of naproxen from aqueous solution by highly porous activated carbon produced from Grapetree (*Plinia cauliflora*) fruit peels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(August), 106820. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106820>

- Gomes, J. A. F.L (2017). Valorização de aglomerados de madeira pela produção e aplicação de carvões ativados. (Tese de mestrado, Universidade de Évora). Retirado de: <https://dspace.uevora.pt>
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414. doi:10.1016/j.rser.2017.04.117
- Heidenreich, S., Müller, M., & Foscolo, P.U. (2016). *Advanced Biomass Gasification. New Concepts for Efficiency Increase and Product Flexibility*. (Elsevier Inc., 2016).<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.097>
- 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>.
- Jesus, A.A. (2014). *PRODUCAO DE CARVOES ATIVADOS A PARTIR DE DESPERDICIOS DE CAFE PARA REMOCAO DE POLUENTES* (Tese de mestrado, Universidade de Évora). Retirado de: <https://dspace.uevora.pt>
- Kaza, S., Yao, L., Tata-Bhanda, P., & Van Woerden, F. (2018). *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050* (Issue 1). <https://doi.org/10.16309/j.cnki.issn.1007-1776.2003.03.004>
- Kim, J., Han, J., & Lee, J. (2022). A strategy for food waste-to-biofuels: Co-production of gasoline alternatives from volatile fatty acids. *Journal of Cleaner Production*, 348(October 2021), 131408. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131408>
- Krstić, V. (2021). Role of zeolite adsorbent in water treatment. In *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale up Issues*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6>
- Kumar, A., & Gupta, H. (2020). Activated carbon from sawdust for naphthalene removal from contaminated water. *Environmental Technology and Innovation*, 20, 101080. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101080>
- Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A. (2009). Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies*. 2: 556-581: doi:10.3390/en20300556

- Lee, J., Choi, D., Kwon, E. E., & Sik, Y. (2017). Functional modification of hydrothermal liquefaction products of microalgal biomass using CO<sub>2</sub>. *Energy*, 137, 412–418. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.077>
- Limousy, L., Ghouma, I., Ouederni, A., & Jeguirim, M. (2017). Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 9993–10004. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7404-8>
- M . M . L . Ribeiro Carrott , (2008). " Physisorption of gases by solids : fundamentals , theories and methods for the textural characterisation of catalysts ”, em *Catalysis from Theory to Application* , Eds . J . L . Figueiredo , M . M . Pereira e J . Faria , Imp.
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., & Wang, C. H. (2016). Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 200, 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.047>
- Materazzi, M., Lettieri, P., Mazzei, L., Taylor, R., & Chapman, C. (2013). Thermodynamic modelling and evaluation of a two-stage thermal process for waste gasification. *Fuel*, 108, 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.037>
- Mazaheri, N., Akbarzadeh, A.H., Madadian, E., & Lefsruda, M. (2019). Systematic review of research guidelines for numerical simulation of biomass gasification for bioenergy production. *Energy Conversion and Management*. 183, 671-688:
- Medick, J., Teichmann, I., & Kemfert, C. (2018). Hydrothermal carbonization (HTC) of green waste: Mitigation potentials, costs, and policy implications of HTC coal in the metropolitan region of Berlin, Germany. *Energy Policy*, 123(July), 503–513. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.08.033>
- Mesoporosidade significativa ou supermicroporosidade (Carrott *et.al.*,2006).
- Montes, C. S., da Silva, D. A., Garcia, R. A., Bolzón de Muñiz, G. I., & Weber, J. C. (2011). Calorific value of *Prosopis africana* and *Balanites aegyptiaca* wood: Relationships with tree growth, wood density and rainfall gradients in the West African Sahel. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.058>
- Mota-Panizio, R., Hermoso-Orzáez, M. J., Carmo-Calado, L., Calado, H., Goncalves, M. M., & Brito, P. (2022). Co-carbonization of a mixture of waste insulation electric

cables (WIEC) and lignocellulosic waste, for the removal of chlorine: Biochar properties and their behaviors. *Fuel*, 320(March). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123932>

- Mourão, P. M. M. (2005). Desenvolvimento de Carvões Ativados a partir de Cortiça. *Tese de Doutorado*.
- Nobre, C., Vilarinho, C., Alves, O., Mendes, B., & Gonçalves, M. (2019). Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of RDF char fuel properties. *Energy*, 181, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.105>
- Nunes, L. J. R., De Oliveira Matias, J. C., & Da Silva Catalão, J. P. (2018). Introduction. In *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809462-4.00001-8>
- Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., MacÍas-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2012). Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019>
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, 125, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>
- P.J.M. Carrott, P.A.M. Mourão, M.M.L. Ribeiro Carrott, Controlling the Micropore Size of Activated Carbons for the Treatment of Fuels and Combustion Gases, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5953-5956.
- Pahla, G., Ntuli, F., & Muzenda, E. (2020). Torrefaction of landfill food waste for possible application in biomass. *Waste Management*, 71(2018), 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.035>
- Pang, X., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G. L., Georgin, J., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., Ben Lamine, A., Bonilla-Petriciolet, A., & Li, Z. (2019). Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. *Chemical Engineering Journal*, 378(June). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122101>

- Patel, B. (2012). Biomass Characterization and its Use as Solid Fuel for Combustion. *Iranica Journal of Energy & Environment*, August 2015. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2012.03.02.0071>
- Pijović, M., Manić, N., Anićijević, D. V., Krstić, A., Mitrić, M., Matić, T., & Janković, B. (2022). Simple and effective one-step production of high-quality mesoporous pyrolytic char from waste tires: Rhodamine B adsorption kinetics and density functional theory (DFT) study. *Diamond and Related Materials*, 121(October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108768>
- Pio, DT. & Tarelho, A.C.(2021). Industrial gasification systems (>3 MWth) for bioenergy in Europe: Current status and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 145, 111108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111108>
- PORDATA. (2022). *Resíduos urbanos recolhidos selectivamente ou reciclados(%)*.[https://www.pordata.pt/Portugal/Resíduos+urbanos+recolhidos+selectivamente+ou+reciclados+\(percentagem\)-1104](https://www.pordata.pt/Portugal/Resíduos+urbanos+recolhidos+selectivamente+ou+reciclados+(percentagem)-1104)
- Poudel, J., Ohm, T., & Cheon, S. (2015). A study on torrefaction of food waste. *Fuel*, 140, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.120>
- PubChem. (n.d.). *4-Nitrophenol*. Retrieved June 1, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/980>
- PubChem. (n.d.). *Naphthalene*. Retrieved June 1, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/931>
- PubChem. (n.d.). *Phenol*. Retrieved June 1, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996>
- Ramos, Ana, Eliseu Monteiro, Valter Silva, and Abel Rouboa. 2018. Co-Gasification and Recent Developments on Waste-to-Energy Conversion: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81. 380–98. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.025>
- Rechnia-Gorący, P., Malaika, A., & Kozłowski, M. (2018). Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. *Diamond and Related Materials*, 87(March), 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.05.015>
- Scientific, T. (n.d.). *No Title*. Retrieved August 27, 2020, from <https://www.thermofisher.com/pt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html>

- Sharath, D., Ezana, J., & Shamil, Z. (2017). Production of activated carbon from solid waste rice peel (husk) using chemical activation. *Journal of Industrial Pollution Control*, 33(2), 1132–1139.
- Sivanandan Achari, V., Lopez, R. M., Rajalekshmi, A. S., Jayasree, S., Ravindran, B., & Sekkar, V. (2020). Scavenging nitrophenol from aquatic effluents with triethyl amine catalyzed ambient pressure dried carbon aerogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103670. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103670>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Brooks/Cole (ed.); Ninth Edit. Mary Finch.
- Song, M., Jin, B., Xiao, R., Yang, L., Wu, Y., Zhong, Z., & Huang, Y. (2013). The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy*, 48, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.11.007>
- Valencia, A., Muñoz-Valencia, R., Ceballos-Magaña, S. G., Rojas-Mayorga, C. K., Bonilla-Petriciolet, A., González, J., & Aguayo-Villarreal, I. A. (2021). Cyclohexane and benzene separation by fixed-bed adsorption on activated carbons prepared from coconut shell. *Environmental Technology & Innovation*, 102076. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102076>
- Valizadeh, S., Younesi, H., & Bahramifar, N. (2018). Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Cones of Iranian Pine Trees (*Pinus eldarica*) by Chemical Activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Its Application for Removal of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Removal from Aqueous Solution. *Water Conservation Science and Engineering*, 3(4), 253–265. <https://doi.org/10.1007/s41101-018-0055-5>
- Viana, H., Rodrigues, A., Lopes, D. M. M., Godina, R., Nunes, L. J. R., & Matias, J. C. O. (2018). Pinus Pinaster and Eucalyptus Globulus Energetic Properties and Ash Characterization. *Proceedings - 2018 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2018 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe, IEEEIC/ and CPS Europe 2018*, 1–4. <https://doi.org/10.1109/EEEIC.2018.8494618>
- Xue, H., Wang, X., Xu, Q., Dhaouadi, F., Sellaoui, L., Seliem, M. K., Ben Lamine, A., Belmabrouk, H., Bajahzar, A., Bonilla-Petriciolet, A., Li, Z., & Li, Q. (2022). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by

experimental and advanced modeling analysis. *Chemical Engineering Journal*, 430 (October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132801>

- Yorgun, S., Vural, N., & Demiral, H. (2009). Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1–3), 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.032>
- You, S., Sik, Y., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Kwon, E. E., Lee, J., & Wang, C. (2017). A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications. *Bioresource Technology*, 246, 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.177>
- Yusuf, A. A., & Inambao, F. L. (2020). Characterization of Ugandan biomass wastes as the potential candidates towards bioenergy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117 (April 2019), 109477. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109477>

# ANEXO 1

Tabela 1 : Vantagens e desvantagens dos diferentes sistemas de gaseificação. Informação adaptada de (Chanthakett *et al.*, 2021).

Reator	Condições técnicas	Vantagens	Desvantagens
<i>Updraft</i>	Tipos de resíduos: RSU, biomassa	- Alta eficiência térmica;	-Alta produção de <i>slag</i> /carvão, mas baixa
	Tamanho dos resíduos: até 100 mm.	- Vários teores de humidade e	produção de gás de síntese;
	Temperatura: 500–1200°C	tamanho podem ser decompostos;	- RSU deve ser pré-tratado;
	Tempo de permanência: 900–1800 s.	- Reator relativamente simples;	
	Pressão: 1–100 bar	- Menor quantidade de cinzas;	
Leito fixo	Tipos de resíduos: RSU, biomassa	- Poucos resíduos em forma de	- O tamanho limitado da matéria-prima;
	Tamanho dos resíduos: até 100 mm.	carvão/ <i>slag</i> ;	- Exigência de baixa humidade e
	Temperatura: 500–1200°C	- Longo tempo de permanência;	matéria-prima homogênea;
	Tempo de permanência: 900–1800 s.	- Reator relativamente simples;	- Complicado de começar e dificuldade
<i>Downdraft</i>	Pressão: 1–100 bar	- Alto desempenho da conversão;	em controlar o calor no reator;
		- Processo de baixo custo;	- Exigência de um sistema de
	Tipos de resíduos: RSU, biomassa, lama de esgoto	- Operação simples;	-Restrição ao tamanho;
	Tamanho dos resíduos: até 100 mm.	- Boa capacidade de combustão para	- Exigência de pré-tratamento;
Leito fluidizado	Temperatura: 800–1000°C	- Baixa concentração de resíduos;	
	Tempo de permanência: minutos a horas.	- Operação simples;	
	Pressão: 1–30 bar	- Bom controle de temperatura;	
<i>Borbulhante</i>		- Baixos custos de manutenção;	

Circulante	Tipos de resíduos: RSU, biomassa, sludge	- Baixo nível de resíduos;	- Exigência de tamanho e resíduos específicos;
	Tamanho dos resíduos: até 100 mm.	- Alta conversão de carbono;	
	Temperatura: 800–1000°C	- Curto tempo de permanência no reator;	- Reator complicado e difícil de controlar;
	Tempo de permanência: minutos a horas.	- Flexibilidade de matérias-primas;	- Alto custo de investimento;
	Pressão: 1–30 bar		
Leito fluidizado arrastado	Tipos de resíduos: RSU, biomassa	- Temperatura consistente;	- Estrutura bastante grande;
	Tamanho dos resíduos: aproximadamente 1 mm	- Alta conversão de carbono;	- Melhoria na recuperação de calor;
	Temperatura: 1200-1500°C	- Curto tempo de permanência no reator;	- Alto investimento e custo operacional;
	Tempo de permanência: 1-5 s.	- Menos carvão residual;	
	Pressão: 20-80 bar	- Flexibilidade na mistura de resíduos;	
			- Bom em grande escala;
Forno rotativo	Tipos de resíduos: RSU, biomassa, pneus	- Alto desempenho da conversão;	- Problemas em começar e no controle da temperatura;
	Tamanho dos resíduos: aproximadamente 1 mm	- Baixo custo;	- Alto gasto de energia
	Temperatura: 450°C	- Teor de umidade flexível	- Baixa eficiência de calor e troca de calor;
	Tempo de permanência: 1-5 s.	e tamanho da matéria-prima;	- Alguns problemas em larga escala;
	Pressão: 20-80 bar	- Operação simples;	- Produzida alta quantidade de carvão e resíduos;
		- Muito tempo de permanência;	- Maior custo de manutenção;
Plasma	Tipos de resíduos: RSU, biomassa, resíduos perigosos, pneus	- Tempo de permanência muito curto;	- Problema de manutenção na seção móvel;
	Tamanho dos resíduos: nenhuma exigência	- Baixa emissão;	- Exigência de grandes quantidades de energia e combustível auxiliar para o processo;
	Temperatura: até aos 10000°C	- Bom controle de processo por plasma;	
	Tempo de permanência: minutos a horas.	- Maior eficiência;	- Questões de segurança;
	Pressão: 1–30 bar	- Grande capacidade de introdução de resíduos;	- Choque térmico durante a iniciação e no desligar;
		- Baixa perda de energia;	
		- Não há necessidade de pré-tratamento;	

Tabela 2: Comparação da quantidade de energia produzida, das emissões e custo nos diferentes sistemas de gaseificação.  
 Informação adaptada de (Chanthakett et al., 2021).

Reator	Matéria-prima	Energia produzida		Emissões		Custo		Larga escala
		Conteúdo energético LHV(MJ/Nm <sup>3</sup> )	Composição do gás (%vol)	Cinza/ Partículas	Resíduos	Custo capital	Custos operacionais	
Leito fixo <i>Updraft</i>	Resíduos sólidos municipais e biomassa	4.5-5	CO: 13-18	15	Alto	Baixo	Baixo	10 kW - 1 MW
			CO <sub>2</sub> : 12-16					
			H <sub>2</sub> : 11-16					
			CH <sub>4</sub> : 2-6					
Leito fixo <i>Downdraft</i>	Resíduos sólidos municipais e biomassa	4-6	N <sub>2</sub> : 45-60	5	Baixo	Baixo	Baixo	1 MW - 100 MW
			CO: 13-18					
			CO <sub>2</sub> : 12-16					
			H <sub>2</sub> : 11-16					
Leito fluidizado Borbulhante	Resíduos sólidos municipais e biomassa	12-14	CO: 25-30	25	Alto	Moderado	Baixo	1 MW - 100 MW
			CO <sub>2</sub> : 20-25					
			H <sub>2</sub> : 35-40					
			CH <sub>4</sub> : 9-11					
Leito fluidizado Circulante	Resíduos sólidos municipais e biomassa	12-14	N <sub>2</sub> : 0-5	25	Alto	Alto	Alto	1 MW - 100 MW
			CO <sub>2</sub> : 20-25					
			H <sub>2</sub> : 35-40					
			CH <sub>4</sub> : 9-11					
Leito fluidizado arrastado	Resíduos sólidos municipais e biomassa	10-12	CO <sub>2</sub> : 10-15	20	Muito baixo	Muito Alto	Muito Alto	Até 1000 MW
			H <sub>2</sub> : 23-28					
			CH <sub>4</sub> : 0-1					
			N <sub>2</sub> : 0-1					

Forno rotativo	Biomassa	12	CO: 24.1	40	Alto	Moderado	Alto	-
			CO <sub>2</sub> : 21.7					
			H <sub>2</sub> : 40.4					
			CH <sub>4</sub> : 12.2					
			N <sub>2</sub> : 0					
			C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 1.6					
			CO: 42.90					
Plasma	Resíduos sólidos municipais	6-7	CO <sub>2</sub> : 16.60	>1	Muito baixo	Muito Alto	Muito Alto	Até 1000 MW
			H <sub>2</sub> : 34.80					
			CH <sub>4</sub> : 0.10					
			N <sub>2</sub> : 5.6					

---

Tabela 3: Avaliação económica de cada tipo de reator. Informação adaptada de (Chanthakett *et al.*, 2021).

Reator	Matéria-prima	Custo capital	Custos operacionais	Duração	Rendimento	NVP	PBP (ano)	IRR(%)	Observações
Leito fixo <i>Updraft</i>	Biomassa	9.95 M\$	1.083 M\$	20	1.215 M\$/ano	3.549 M\$	9.190	-	Preço da eletricidade é de 8.3 \$cent/kWh
Leito fixo <i>Downdraft</i>	Resíduos sólidos municipais	211,338\$	0.196\$/kWh	20	-	84,550\$	7.7	10.9	O custo da eletricidade é de 9.48\$ cent/kWh
Leito fluidizado Borbulhante	Biomassa	17.38 M\$	2.24 M\$/ano	15	1.153 M\$/ano	4.513 M\$	11	17.1	O custo da eletricidade é de 22.08\$/MWh
Leito fluidizado Circulante	Resíduos da cortiça	80.61\$/MWh	141.30\$/MWh	20	187.75\$/MWh	\$156,118	10	9.12	
Leito fluidizado arrastado	Biomassa	11.0 M\$	3.29 M\$/ano	20	-	-	-	-	Preço recomendado de venda 10.07\$/kWh
Forno rotativo	Resíduos de pneus	746.3 M\$	125.2 M\$/ano	-	-	-	-	-	Preço recomendado de venda 16.7–19.9\$/GJLHV,SNG
Plasma	Resíduos sólidos municipais	32.49\$/t	126.5\$/t	20	156.7\$/t	27.6 M\$	18	-	-

Nota: A moeda de comparação utilizada nesta tabela é o dólar. Siglas: NPV- Valor presente líquido; PBP- Período de retorno; IRR- Retorno de taxa interna;

Nota 2: Se o NVP for positivo, significa que o projeto é rentável. PBP diz respeito ao período de tempo que é necessário para recuperar o custo de investimento. Além disso, o IRR é a taxa de retorno do investimento. IRR mais alto significa que é provavelmente considerado um potencial investimento rentável (Chanthakett *et al.*, 2021).

## ANEXO 2

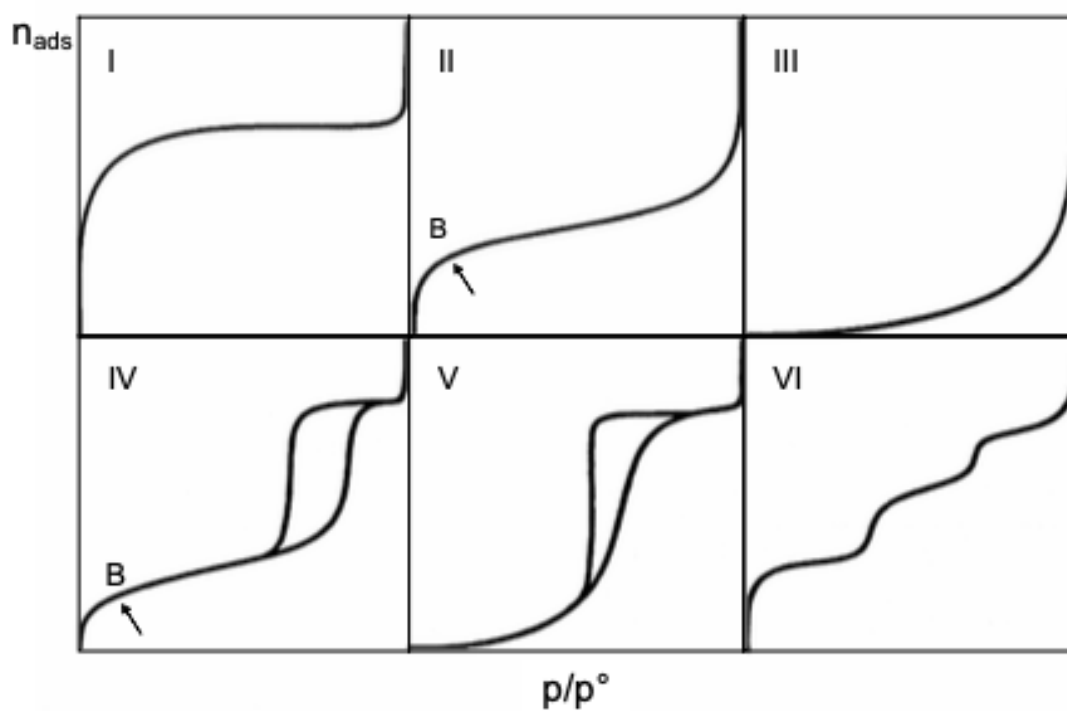


Figura 1: Classificação IUPAC dos tipos principais de isotérmicas de adsorção para sistemas gás-sólido (Rouquérol *et al*, 1999).

## ANEXO 3

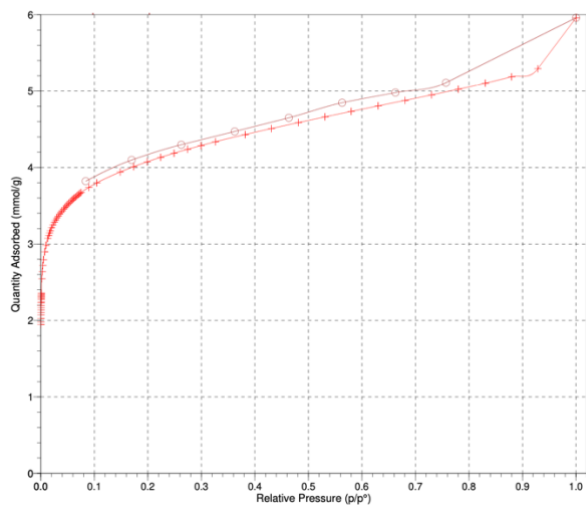


Figura 1: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Carbonizado A H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

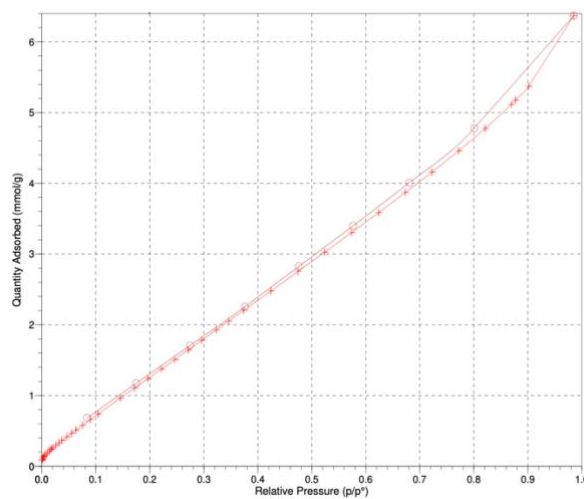


Figura 2: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Carbonizado A NaOH.

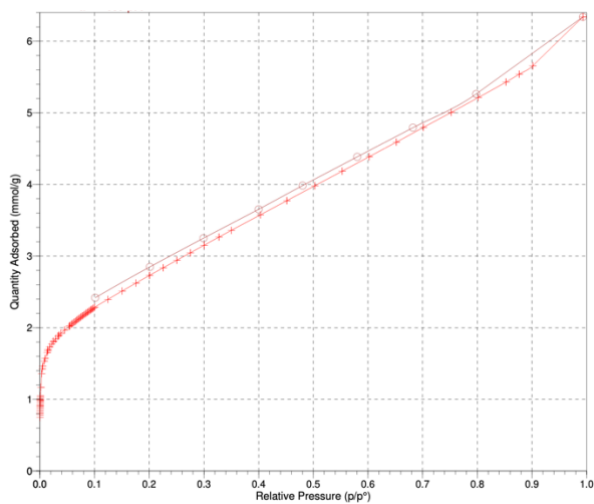


Figura 3: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Carbonizado A Ar.

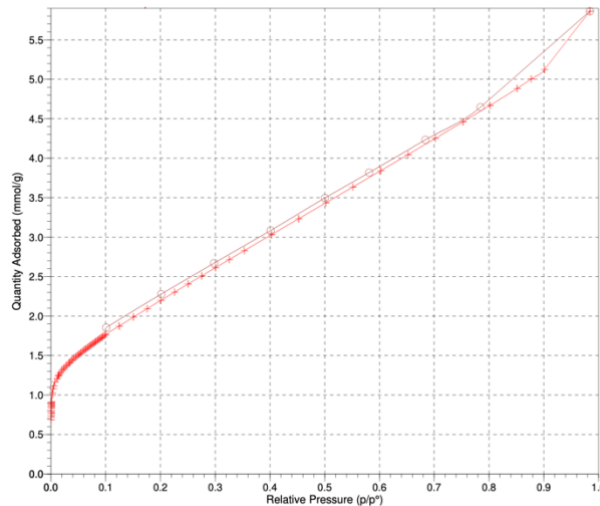


Figura 4: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Carbonizado A N<sub>2</sub>.

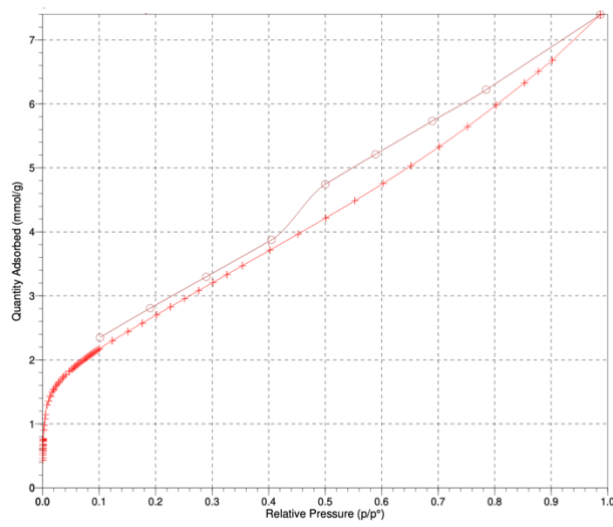


Figura 5: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Gaseificada E.

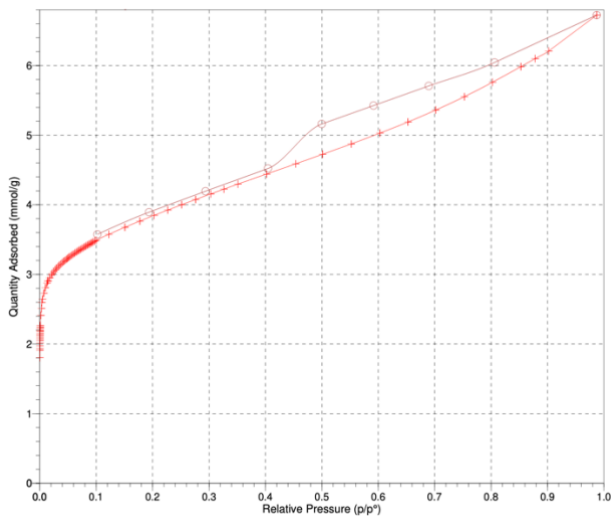


Figura 6: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Gaseificada E H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

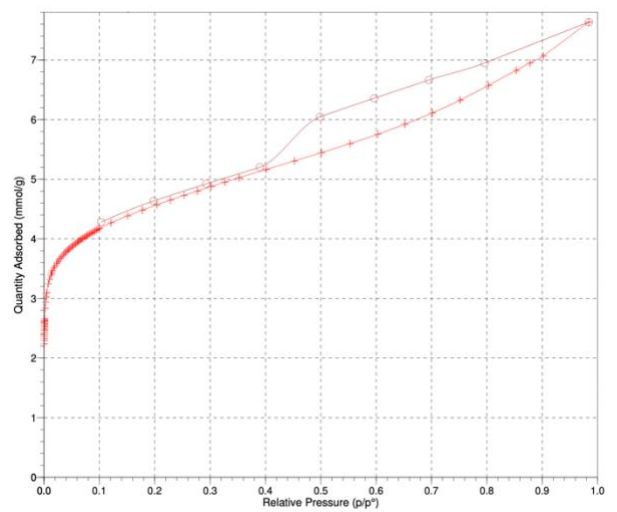


Figura 7: Isotérmica de adsorção de Nitrogénio a 77 K para a amostra Gaseificada E NaOH.