



**Ricardo José Gorjão Correia**

Licenciado em Engenharia Química e  
em Ensino da Física e Química

**Torrefação de biomassa de *Arundo donax* L. e de  
*Phoenix canariensis* com vista à sua valorização  
energética ou material**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Energia e Bioenergia

**Orientador:** Professora Doutora Margarida Gonçalves, Professora Auxiliar – FCT/UNL

**Júri:**

**Presidente:** Professora Doutora Benilde Simões Mendes – FCT/UNL

**Arguente:** Professora Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando – FCT/UNL

**Vogais:** Professora Doutora Margarida Gonçalves – FCT/UNL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2015**



**Torrefação de biomassa de *Arundo donax* L. e de *Phoenix canariensis* com vista à sua valorização energética ou material**

Copyright © Ricardo Correia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*À minha mulher, Cristina  
e aos meus filhos Madalena, Matilde e Henrique*



## Agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Margarida Gonçalves, pela constante disponibilidade e dedicação manifestadas durante todo o trabalho, pela motivação, pela partilha do gosto pela investigação e pela total liberdade para experimentar que me concedeu.

À Professora Doutora Benilde Mendes, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho e pela disponibilidade, interesse e apoio prestados durante todo o mestrado.

A todos os docentes do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, cujos conhecimentos transmitidos durante todo o mestrado acabaram por se refletir, de alguma forma, no desenvolvimento deste trabalho.

À Câmara Municipal de Almada, que forneceu alguma biomassa e ao projeto PROPELLET, promovido pela empresa Casal & Carreira Biomassas, Lda., no âmbito do qual foram realizados alguns dos ensaios deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Elsa Vieira, Carina Monteiro, Sofia Cruz, Filipe Teixeira e André Ramos, pela boa disposição, entreatajuda e companheirismo.

À Catarina Nobre, pela ajuda, pelos conselhos, pela partilha de conhecimentos e pela amizade.

A todos os colegas do MEBE, pela vossa ajuda e pela vossa amizade.

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio durante todo o meu percurso académico.

Aos meus filhos, Madalena, Matilde e Henrique... a minha verdadeira motivação.

À Cristina, pelo seu extraordinário esforço e dedicação à família, sem o qual não teria sido possível a conclusão desta etapa, mas, sobretudo, pelo seu amor.



A torrefação é vista como um pré-tratamento térmico que introduz modificações na biomassa, ou em resíduos de biomassa, que facilitam o seu processamento mecânico e aumentam a sua estabilidade e densidade energética, potenciando, assim, uma valorização posterior.

Neste trabalho, estudou-se o impacto da torrefação na gama de 200 a 350 °C e tempos de residência entre 15 e 90 min nas propriedades da biomassa proveniente da herbácea *Arundo donax* L. e das palmeiras *Phoenix canariensis*, espécies muito abundantes em vários locais do país, tendo em vista a sua posterior valorização. A proliferação descontrolada do arundo e a praga do escaravelho das palmeiras leva a que estas espécies sejam alvo de frequentes operações de remoção. A sua estrutura altamente fibrosa dificulta e encarece estas operações, que acarretam custos significativos para as câmaras municipais, e não se conhecem medidas para a sua valorização material ou energética. A torrefação foi também aplicada a peletes de resíduos de pinheiro, na gama de 200 a 250 °C e com tempos de residência de 30 e 60 min, para averiguar o seu impacto na qualidade desse biocombustível sólido.

A torrefação permitiu obter peletes mais resistentes à biodegradação, devido à redução do teor de humidade para valores residuais, sem aumentar significativamente o seu teor de cinzas e sem afetar de forma relevante a sua durabilidade, o teor de finos ou a densidade aparente. Com a biomassa de arundo e de palmeira obtiveram-se produtos com maior poder calorífico e com melhor moabilidade. No entanto, a acentuada diminuição dos rendimentos mássico e energético e o elevado teor de cinzas constroem a sua utilização como biocombustíveis sólidos. Desta forma, optou-se por testar a sua valorização como adsorventes do corante azul de metileno, bastante comum, por exemplo, na indústria têxtil, nos curtumes ou nas indústrias do papel.

Os estudos de adsorção revelaram maior afinidade pelo corante por parte da biomassa sujeita a torrefação mais ligeira, com eficiências de remoção muito próximas das do carvão ativado comercial, para concentrações iniciais de corante até 200 mg/L. As isotérmicas foram melhor ajustadas ao modelo de Langmuir, que revelou capacidades máximas de adsorção na monocamada entre 59,92 e 92,68 mg/g, tendo as curvas de cinética sido melhor descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A adsorção é bastante rápida nos primeiros minutos, essencialmente devido a atrações eletrostáticas, sendo inicialmente controlada pela difusão no filme e depois pela difusão nos poros. Os adsorventes revelaram seletividade por um corante catiónico e permitiram dessorção de corante, ao contrário do verificado com o carvão ativado comercial, o que é um aspeto da maior relevância tendo em mente a regeneração do adsorvente e a recuperação do corante.

**Palavras-chave:** torrefação; *Arundo donax* L.; *Phoenix canariensis*; peletes; rendimento mássico; rendimento energético; adsorção; azul de metileno; seletividade; dessorção.

---



Torrefaction is seen as a thermal pretreatment that introduces changes in biomass or biomass waste, which facilitate its mechanical processing and increase its stability and energy density, thus enhancing a subsequent valorisation.

In this work, the impact of torrefaction in the properties of the biomass from the herbaceous *Arundo donax* L. and the palm *Phoenix canariensis*, was studied in the temperature range of 200 to 350 ° C, with residence times from 15 to 90 minutes. These species are very abundant in various parts of country and this study aims to contribute to their valorisation. The uncontrolled proliferation of arundo and the red palm weevil pest creates the need for frequent removal operations. Its highly fibrous structure difficults and increases the cost of these operations, which are significant for municipalities, not being known measures for its material or energy valorisation. The torrefaction process was also applied to pine waste pellets, in the range 200 to 250 ° C and residence times of 30 and 60 min, to find out its impact on the quality of this solid biofuel.

Torrefaction of pellets increased its resistance to biodegradation, due to reduction of moisture content to residual amounts, without a significant increment on its ash content and without a relevant effect on its durability, fine content or bulk density. With the biomass from arundo and palm, torrefaction yielded products with higher calorific value and better grindability. However, the sharp decrease of energy and mass yields and the high ash content constrain its use as solid biofuels. Thus, it was decided to test its material valorisation as adsorbents of the methylene blue dye, very common, for example, in the textile industry, in tanning or in paper industries.

Adsorption studies showed that biomass subjected to the milder torrefaction conditions had the highest affinity for the dye, with removal efficiencies very close to the exhibited by commercial activated carbon, for initial dye concentrations up to 200 mg/L. The isotherms were best fitted to the Langmuir model, which revealed maximum monolayer adsorption capacities between 59.92 and 92.68 mg/g, and the kinetic curves were best described by the pseudo-second order model. Adsorption is very fast in the first minutes, mainly due to electrostatic attractions, being initially controlled by film diffusion and then by the pore diffusion. The adsorbents showed selectivity for a cationic dye and allowed dye desorption, contrary to what happened with the commercial activated carbon, which is of the most importance, regarding the regeneration of the adsorbent and recovery of the dye.

**Keywords:** torrefaction; *Arundo donax* L.; *Phoenix canariensis*; pellets; mass yield; energy yield; adsorption; methylene blue; selectivity; desorption.

---



# Índice

Capítulo 1 – Introdução geral.....	1
1.1 Enquadramento e motivação para o presente trabalho.....	1
1.2 Biomassa.....	2
1.3 Composição e propriedades da biomassa.....	4
1.3.1 Poder calorífico.....	6
1.3.2 Densidade aparente.....	6
1.3.3 Composição imediata.....	7
1.3.4 Composição elementar.....	9
1.3.5 Composição das cinzas.....	11
1.4 Vantagens e constrangimentos do uso de combustíveis derivados da biomassa.....	11
1.5 Tecnologias de conversão da biomassa.....	13
1.6 Consumo de biomassa para produção de energia.....	16
1.6.1 Panorama mundial.....	16
1.6.2 Panorama na europa e em Portugal.....	17
Capítulo 2 – Impacte da torrefação e da carbonização a baixa temperatura nas propriedades da biomassa de arundo e palmeira e em peletes de resíduos de pinheiro.....	21
2.1 Introdução.....	21
2.1.1 Torrefação e carbonização a baixas temperaturas como tecnologias de melhoramento das propriedades caloríficas, mecânicas e materiais da biomassa.....	22
2.1.2 Tecnologia e etapas do processo de torrefação.....	24
2.1.3 Densificação mecânica da biomassa na forma de peletes.....	26
2.1.4 Torrefação e peletização.....	35
2.2 Objetivo.....	37
2.3 Metodologia.....	37
2.3.1 Identificação da matéria-prima utilizada.....	37
2.3.2 Produção dos peletes.....	39
2.3.3 Torrefação e carbonização a baixa temperatura da biomassa e dos peletes.....	41
2.3.4 Caracterização das amostras de biomassa e dos peletes, antes e após os tratamentos térmicos.....	42
2.3.5 Impacte da torrefação e da carbonização a baixa temperatura na granulometria da biomassa de arundo e palmeira.....	45
2.3.6 Rendimento mássico e energético da torrefação/carbonização da biomassa de arundo e palmeira e dos peletes.....	46

2.4 Resultados e discussão .....	46
2.4.1 Torrefação e carbonização a baixa temperatura da biomassa de arundo e palmeira...	46
2.4.2 Torrefação dos <i>peletes</i> .....	62
2.5 Conclusões.....	68
2.5.1 Densificação e torrefação dos <i>peletes</i> .....	68
2.5.2 Torrefação e carbonização a baixa temperatura da biomassa de arundo e de palmeira	69
Capítulo 3 – Valorização da biomassa torrefeita de arundo e palmeira como adsorventes do corante azul de metileno .....	72
3.1 Introdução .....	72
3.1.1 Adsorção .....	73
3.1.2 Adsorventes de baixo custo usados na remoção de corantes .....	79
3.2 Objetivos .....	82
3.3 Metodologia.....	82
3.3.1 Seleção da biomassa usada nos ensaios de adsorção .....	82
3.3.2 Caracterização dos adsorventes.....	82
3.3.3 Ensaios de adsorção.....	83
3.3.4 Ensaios de dessorção .....	86
3.4 Resultados e discussão .....	86
3.4.1 Seleção da biomassa usada nos ensaios de adsorção .....	86
3.4.2 Caracterização dos adsorventes.....	88
3.4.3 Ensaios de adsorção.....	93
3.5 Conclusões.....	114
Capítulo 4 – Conclusões finais e trabalho futuro .....	116
4.1 Conclusões finais .....	116
4.2 Trabalho futuro.....	117
Referências .....	118
Anexos.....	127
Anexo A – Curvas de calibração (espectrofotometria UV – vis).....	127
Anexo B – Espectros de FT-IR .....	129
Anexo C – Tabelas com valores de eficiência de remoção e capacidades de adsorção.....	139

## Índice de figuras

Figura 1.1 – Potencial para bioenergia, em Gwh/ano (adaptado de [2]).	1
Figura 1.2 – Processos de conversão de biomassa e respetivos veículos energéticos (adaptado de [2]).	15
Figura 1.3 - Previsão da procura de energia primária global, em 2035 [28].	17
Figura 1.4 – Evolução da dependência energética no período 2005-2013 [30].	18
Figura 1.5 - Contributo das FER no consumo de energia primária em 2012 [31].	18
Figura 2.1 – Diagrama de Van Kravelen (adaptado de [41]).	23
Figura 2.2 – Diagrama do processo de torrefação desenvolvido pelo <i>ECN - Energy Research Centre of the Netherlands</i> [35].	26
Figura 2.3 - Diferentes opções de densificação mecânica. Da esquerda para a direita: fardos, peletes, briquetes, cubos, rodela e estilha [52].	27
Figura 2.4 - Maiores produtores e consumidores de peletes na europa em 2005 e 2010 (elaborado com dados provenientes de [54]).	28
Figura 2.5 – Diagrama usual do processo de produção de peletes (adaptado de [59]).	31
Figura 2.6 – Esquema de funcionamento de uma peletizadora (adaptado de [61]).	34
Figura 2.7 – Recolha e transporte das palmeiras no <i>campus</i> da FCT.	38
Figura 2.8 – diagrama do processo de produção de peletes.	40
Figura 2.9 – Algum equipamento usado no processo. Em cima, da esquerda para a direita: separador magnético; crivo de separação por densidade (à direita) e recirculação para trituração (à esquerda); unidade de moagem; interior da peletizadora. Em baixo, da esquerda para a direita: pormenor da matriz anelar; unidade de arrefecimento; peneiro; armazém.	41
Figura 2.10 - Aspeto do <i>Arundo</i> (A), antes e após os tratamentos térmicos.	47
Figura 2.11 - Aspeto do tronco de palmeira (TP), antes e após os tratamentos térmicos.	48
Figura 2.12 - Aspeto das bainhas das folhas de palmeira (BP), antes e após os tratamentos térmicos.	49
Figura 2.13 – Aspeto da biomassa verde, depois do tratamento térmico durante 30 minutos e depois de moída.	55
Figura 2.14 – Distribuição do tamanho de partículas ( $\mu\text{m}$ ): em cima, arundo (A); ao meio, tronco de palmeira (TP); em baixo, bainhas das folhas de palmeira (BP).	56

Figura 2.15 – Rendimento energético em função do rendimento mássico, para todas as réplicas dos tratamentos feitos durante 60 minutos e para todos os conduzidos a 300 °C.....	61
Figura 2.16 - Aspeto dos peletes, antes e após de submetidos a torrefação.....	62
Figura 2.17 – Tamanho das partículas finas geradas durante o ensaio da durabilidade mecânica. ....	66
Figura 2.18 – Rendimento energético da torrefação dos peletes (valores classificados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ )).....	67
Figura 3.1 – Estrutura molecular do azul de metileno [82]. ....	73
Figura 3.2 – Possíveis mecanismos envolvidos na adsorção de poluentes orgânicos em biocarvões (adaptado de [87]). ....	75
Figura 3.3 – Agitador rotativo, do tipo <i>overhead</i> , usado na determinação do $pH_{pzc}$ e em todos os ensaios de adsorção. ....	83
Figura 3.4 – Eficiência de remoção e quantidade de corante adsorvida após 3 segundos no vórtex ( $C_0 = 100$ mg/L, dose = 5 g/L). ....	87
Figura 3.5 – Distribuição do tamanho de partículas.....	89
Figura 3.6 – Distribuição cumulativa do tamanho de partículas. ....	89
Figura 3.7 – $pH_{final}$ em função do $pH_{inicial}$ , para determinação do $pH_{pzc}$ . ....	92
Figura 3.8 – Aspeto das várias soluções, após 60 min de contacto com o adsorvente. Em todas as figuras, os tubos representam, por esta ordem, a adsorção com carvão ativado comercial, arundo, tronco de palmeira, bainhas das folhas de palmeira e a solução corada original. ....	93
Figura 3.9 – Efeito da concentração inicial de azul de metileno na eficiência de remoção e na quantidade adsorvida (dose = 5 g/L, $t = 60$ min, velocidade de agitação = 15 rpm). ....	94
Figura 3.10 – Isotérmicas de adsorção de azul de metileno pela biomassa torrefeita de arundo (A), tronco de palmeira (TP) e bainhas das folhas de palmeira (BP). ....	95
Figura 3.11 – Modelação de Langmuir (à esquerda) e de Freundlich (à direita), para a adsorção de azul de metileno pela biomassa torrefeita de arundo (A), tronco de palmeira (TP) e bainhas das folhas de palmeira (BP). ....	96
Figura 3.12 – Efeito do tempo de contacto na eficiência de remoção de azul de metileno. ....	99
Figura 3.13 – Evolução temporal da capacidade de adsorção e modelação da cinética de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) aos dados experimentais (EXP) obtidos com arundo (A) (em cima), tronco de palmeira (TP) (ao meio) e bainhas das folhas de palmeira (BP) (em baixo), para concentrações iniciais de corante de 100, 200 e 400 mg/L.....	100

Figura 3.14 - Aplicação do modelo da difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos com arundo (A) (em cima), tronco de palmeira (TP) (ao meio) e bainhas das folhas de palmeira (BP) (em baixo), para concentrações iniciais de corante de 100, 200 e 400 mg/L.....	105
Figura 3.15 – Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção e na capacidade de adsorção. Em cima, arundo (A), ao meio, troco de palmeira (TP), em baixo, bainhas das folhas de palmeira. ( $C_0 = 400$ mg/L, agitação a 15 rpm) .....	107
Figura 3.16 – Estrutura molecular do alaranjado de metilo. ....	108
Figura 3.17 – Comparação da quantidade de azul de metileno (MB) e de alaranjado de metilo (MO) adsorvida no equilíbrio, pela biomassa torrefeita de arundo e palmeira e pelo carvão ativado. ....	109
Figura 3.18 – Resultado da adsorção da mistura de azul de metileno (MB) e de alaranjado de metilo (MO). Da esquerda para a direita, resultado obtido com o carvão ativado comercial (CA), bainhas das folhas de palmeira (BP), tronco de palmeira (TP) e arundo (A). Os restantes tubos referem-se, por esta ordem, à mistura de corantes (MB/MO) e às soluções de azul de metileno (MB) e de alaranjado de metilo (MO) iniciais. ....	109
Figura 3.19 – Espectro de adsorção da mistura de azul de metileno e de alaranjado de metilo, antes e após o contacto com a biomassa torrefeita de arundo (A) e de palmeira (TP e BP). ....	110
Figura 3.20 – Dessorção do corante em coluna, usando metanol como eluente. À esquerda, após 24 h de contacto com solução de azul de metileno de 400 mg/L; à direita, após 60 min de contacto com solução de concentração 100 mg/L. ....	112
Figura 3.21 – Dessorção do corante em sistema descontínuo usando metanol e ácido clorídrico (0,05 M) como eluentes.....	113
Figura A.1 – Curva de calibração para azul de metileno (célula de 1 cm). ....	127
Figura A.2 – Curva de calibração para o azul de metileno (célula de 0,1 cm). ....	127
Figura A.3 – Curvas de calibração para o alaranjado de metilo (célula de 1 cm). ....	128
Figura A.4 - Curvas de calibração para o alaranjado de metilo (célula de 0,1 cm). ....	128
Figura B.1 – Espectro FT-IR do arundo não tratado (A).....	129
Figura B.2 – Espectro FT-IR do arundo torrefeito a 200 °C (A200/60).....	130
Figura B.3 – Espectro FT-IR do arundo torrefeito a 300 °C (A300/60).....	131
Figura B.4 – Espectro FT-IR do tronco de palmeira não tratado (TP).....	132
Figura B.5 – Espectro FT-IR do tronco de palmeira carbonizado a 200 °C (TP200/60). ....	133
Figura B.6 – Espectro FT-IR do tronco de palmeira torrefeito a 300 °C (TP300/60).....	134
Figura B.7 – Espectro FT-IR das bainhas das folhas de palmeira não tratadas (BP).....	135

Figura B.8 – Espectro FT-IR das bainhas das folhas de palmeira torrefeitas a 200 °C (BP200/60). .....	136
Figura B.9 – Espectro FT-IR das bainhas das folhas de palmeira torrefeitas a 300 °C (BP300/60). .....	137
Figura B.10 – Espectro FT-IR do carvão ativado comercial (CA)......	138

## Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Quantidades indicativas de biomassa florestal existentes em Portugal de acordo com a proveniência, comparando a que é produzida com a que é efetivamente disponibilizada (adaptado de [2]). .....	2
Tabela 1.2 – Teor de celulose, hemicelulose e lenhina de alguns exemplos de biomassa (% m/m) [10].....	5
Tabela 1.3 – Composição aproximada de alguns tipos de biomassa e de carvão.....	8
Tabela 1.4 – Composição elementar de alguns tipos de biomassa e de carvão. ....	10
Tabela 1.5 – Composição das cinzas de vários tipos de biomassa e de carvão. ....	11
Tabela 2.1 – Diferentes biomassas estudadas e respetivos códigos e designações.....	39
Tabela 2.2 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise aproximada e ao poder calorífico do arundo (A), para a biomassa original e para a sujeita a tratamento térmico. ....	50
Tabela 2.3 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise aproximada e ao poder calorífico do tronco de palmeira (TP), para a biomassa original e para a sujeita a tratamento térmico .....	50
Tabela 2.4 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise aproximada e ao poder calorífico das bainhas das folhas de palmeira (BP), para a biomassa original e para a sujeita a tratamento térmico.....	51
Tabela 2.5 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar do arundo (A), para a biomassa original e para a submetida a torrefação/carbonização durante 60 min a 200 e 300 °C. 53	
Tabela 2.6 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar do tronco de palmeira (TP), para a biomassa original e para a submetida a torrefação/carbonização durante 60 min a 200 e 300 °C.....	53
Tabela 2.7 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar das bainhas das folhas (BP), para a biomassa original e para a submetida a torrefação/carbonização durante 60 min a 200 e 300 °C.....	53
Tabela 2.8 – Rendimento mássico da torrefação/carbonização para o arundo (A). ....	58
Tabela 2.9 – Rendimento mássico da torrefação/carbonização para o tronco de palmeira (TP). ..	58
Tabela 2.10 – Rendimento mássico da torrefação/carbonização para as bainhas das folhas de palmeira (BP).....	58
Tabela 2.11 – Valores médios e desvios-padrão do rendimento mássico e energético, em base seca, relativos aos tratamentos térmicos aplicados ao arundo (A). ....	59

Tabela 2.12 – Valores médios e desvios-padrão do rendimento mássico e energético, em base seca, relativos aos tratamentos térmicos aplicados ao tronco de palmeira (TP). .....	60
Tabela 2.13 – Valores médios e desvios-padrão do rendimento mássico e energético, em base seca, relativos aos tratamentos térmicos aplicados às bainhas das folhas de palmeira (BP). .....	60
Tabela 2.14 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise imediata dos <i>peletes</i> originais e dos torrefeitos durante 30 e 60 min, às temperaturas de 200, 225 e 250 °C. ....	63
Tabela 2.15 – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar dos <i>peletes</i> originais e dos torrefeitos durante 60 min, às temperaturas de 200 e 300 °C. ....	64
Tabela 2.16 – Propriedades mecânicas dos <i>peletes</i> . .....	65
Tabela 2.15 – Rendimento mássico da torrefação dos <i>peletes</i> . .....	67
Tabela 3.1 – Características da adsorção de corantes usando biocarvões (adaptado de [88]). ....	80
Tabela 3.2 – Uso de biomassa de arundo e de várias espécies de palmeira como adsorventes... ..	81
Tabela 3.3 – Composição aproximada e elementar da biomassa selecionada para os ensaios de adsorção. ....	88
Tabela 3.4 – Resultados da análise FT-IR (arundo). .....	90
Tabela 3.5 – Resultados da análise FT-IR (tronco de palmeira). .....	90
Tabela 3.6 – Resultados da análise FT-IR (bainhas das folhas de palmeira). .....	91
Tabela 3.7 – Resultados da análise FT-IR (carvão ativado comercial). .....	91
Tabela 3.8 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de azul de metileno na biomassa torrefeita de arundo (A), tronco de palmeira (TP) e bainhas das folhas de palmeira (BP). .....	97
Tabela 3.9 – Capacidades máximas de adsorção na monocamada de outros adsorventes, obtidos pela isotérmica de Langmuir, na adsorção de azul de metileno. ....	98
Tabela 3.10 – Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), para as várias concentrações iniciais de azul de metileno. ....	102
Tabela 3.11 – Parâmetros da aplicação do modelo da difusão intrapartícula aos dados experimentais, para as concentrações iniciais de 100, 200 e 400 mg/L. ....	106
Tabela C.1 - Eficiências de remoção e capacidades de adsorção dos vários produtos obtidos após 3 segundos no vórtex ( $C_0 = 100$ mg/L, dose = 5 g/L). ....	139
Tabela C. 2 – Eficiência de remoção e capacidade de adsorção para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno. ....	140
Tabela C.3 – Evolução temporal da eficiência de remoção, $ER$ (%) e da capacidade de adsorção, $q_t$ (mg/g). .....	141

Tabela C. 4 – Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção, ER (%) e na capacidade de adsorção, qt (mg/g), para a concentração inicial de azul de metileno de 400 mg/L..... 142



## Lista de abreviaturas

### Siglas e símbolos

A – Teor de cinzas

$C_0$  – Concentração inicial de corante

CDR – Combustível derivado de resíduo

$C_e$  – Concentração de corante no equilíbrio

CE – Comissão europeia

CEN – Centro de normalização europeu

CF – Teor de carbono fixo

$C_t$  – Concentração de corante ao fim do tempo  $t$

DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia

ECN – *Energy Research Centre of the Netherlands*

EN – Norma europeia

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

ER – Eficiência de remoção

ERec – Eficiência de recuperação

FER – Fontes de energia renováveis

$k_1$  – Constante de pseudo-primeira ordem

$k_2$  – Constante de pseudo-segunda ordem

$K_F$  – Constante de Freundlich

$k_i$  – Constante de difusão intrapartícula

$K_L$  – Constante de Langmuir

$m$  – massa

M – Teor de humidade

MB – Azul de metileno (do inglês *methylene blue*)

MO – Alaranjado de metilo (do inglês *methyl orange*)

MV – Teor de matéria volátil

$n$  – Constante empírica do modelo de Freundlich, relacionada com a intensidade da adsorção

NO<sub>x</sub> – Óxidos de azoto

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PNAEE – Plano nacional de ação para a eficiência energética

PNAER – Plano nacional de ação para as energias renováveis

PPO – Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

$q_e$  – capacidade de adsorção no equilíbrio

$q_t$  – capacidade de adsorção no tempo  $t$

$q_m$  – capacidade máxima de adsorção na monocamada

Ref. – Referência

$R_L$  – Fator de separação

RSU – Resíduos sólidos urbanos

SQE – Soma dos quadrados dos erros

SO<sub>x</sub> – Óxidos de enxofre

TC – Comité técnico

## **Unidades**

% m/m – percentagem mássica

atm - atmosfera

bs – base seca

bh – base húmida

°C – grau Celsius

°C/min – grau Celsius por minuto

GWh/ano – Gigawatt-hora por ano

kg/m<sup>3</sup> – quilograma por metro cúbico

kWh/ton – quilowatt-hora por tonelada

mg/g – miligrama por grama

mg/L – miligrama por litro

min – minutos

MJ/m<sup>3</sup> – Megajoule por metro cúbico

MJ/kg – Megajoule por kilograma

Mtep – Megatonelada equivalente de petróleo

ton – tonelada

ton/h – tonelada por hora



# 1

## Capítulo 1 – Introdução geral

### 1.1 Enquadramento e motivação para o presente trabalho

Tendo em mente a utilização da biomassa para produção de energia de uma forma sustentável, a Agência Europeia do Ambiente, no seu relatório *“How much bioenergy can Europe produce without harming the environment?”*, considera a adoção de três vias: florestal, agrícola e resíduos [1]. Nesse documento, sugere-se que a via que apresenta maior potencial de crescimento a curto prazo é a do aproveitamento de resíduos de biomassa, que representam cerca de 100 Mtep na EU-25, e que compreendem resíduos provenientes da agricultura e do processamento de produtos alimentares, a parte orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e o licor negro proveniente da indústria do papel, entre outros. Espera-se que a longo prazo a via agrícola ganhe cada vez mais espaço e seja a via com maior potencial em 2030, mediante o desenvolvimento do sector das culturas energéticas contribuindo com 142,4 Mtep, para as necessidades totais de energia. O mesmo documento refere que em Portugal a produção sustentável de energia deverá envolver estratégias de valorização dos resíduos de biomassa, estimando-se um potencial crescente de 2,7 Mtep de resíduos em 2010, 2,9 Mtep em 2020 e 3,1 Mtep em 2030.

Num estudo de avaliação da disponibilidade de biomassa para bioenergia em Portugal, são apontados como potenciais recursos os de origem animal, florestal e agrícola, assim como os que têm origem em estações de tratamento de águas residuais (ETAR), aterros sanitários ou em culturas energéticas [2], como se mostra na figura abaixo.

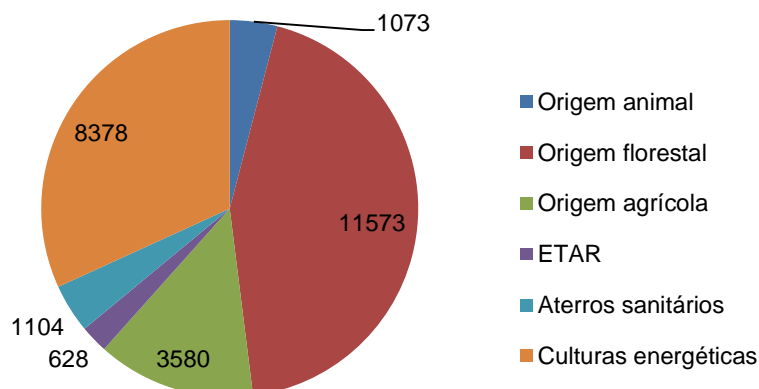


Figura 1.1 – Potencial para bioenergia, em GWh/ano (adaptado de [2]).

Tendo em conta que o nosso país tem cerca de 35 % do seu território coberto com floresta [3], é de esperar que seja este o sector com maior potencial para bioenergia, como se confirma pelo gráfico anterior. Contudo, existe uma grande discrepância entre a biomassa florestal que é produzida e a que está efetivamente disponível, pois questões como a acessibilidade e o custo de transporte podem condicionar a efetiva utilização de alguns destes recursos (Tabela 1.1).

**Tabela 1.1** – Quantidades indicativas de biomassa florestal existentes em Portugal de acordo com a proveniência, comparando a que é produzida com a que é efetivamente disponibilizada (adaptado de [2]).

<b>Produção de biomassa florestal</b>	
<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Quantidade (milhões de toneladas)</b>
Matos (incultos)	4,0
Matos (cultivados)	1,0
Produção de lenhas	0,5
Ramos e bicadas	1,0
<b>Total</b>	<b>6,5</b>
<b>Disponibilidade potencial de biomassa florestal</b>	
<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Quantidade (milhões de toneladas)</b>
Matos (cultivados)	0,6
Biomassa de áreas ardidas	0,4
Ramos e bicadas	1,0
Indústria de transformação da madeira	0,2
<b>Total</b>	<b>2,2</b>

Um outro recurso, pouco explorado em Portugal, são os resíduos de biomassa provenientes de espaços verdes urbanos. Estes resíduos são gerados como resultado das operações de manutenção desses espaços e são, por norma, depositados em contentores juntamente com resíduos indiferenciados, tendo como destino um aterro sanitário onde irão contribuir para o seu rápido enchimento, ou são queimados, contribuindo para a geração de gases e fumos e podendo ainda provocar incêndios acidentais [4]. Em qualquer destas situações não se faz uso do potencial energético desta biomassa lenhocelulósica, que poderia ser utilizada para a produção de biocombustíveis ou em compostagem [4].

## 1.2 Biomassa

O termo biomassa refere-se à matéria orgânica não fossilizada e biodegradável, proveniente de plantas, animais ou microrganismos [5]. Segundo uma definição mais recente, constante na Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009 [6], entende-se

por biomassa a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

A biomassa apresenta-se, assim, de formas muito diversas, pelo que existe a necessidade de um sistema de classificação abrangente, no sentido de se tentar prever o seu comportamento durante um determinado processo de conversão, através da identificação da classe a que essa biomassa corresponde. Encontram-se na literatura várias propostas para a classificação da biomassa. De acordo com a sua proveniência, podem definir-se quatro classes [7]: resíduos primários (subprodutos de culturas alimentares e produtos florestais, tais como madeira, palhas, cereais, milho, etc.); resíduos secundários (subprodutos resultantes do processamento da biomassa para obtenção de alimento ou outros produtos, como as indústrias da madeira e da pasta de papel, indústrias de alimentos e bebidas, etc.); resíduos terciários (subprodutos resultantes de biomassa usada ou em fim de vida, como diversos resíduos, madeira de demolição, etc.); culturas energéticas. Vassilev e colaboradores propuseram a seguinte classificação da biomassa de acordo com a sua diversidade biológica e a sua origem: madeira e biomassa lenhosa; biomassa herbácea e agrícola; biomassa aquática; resíduos de origem animal; biomassa contaminada e de resíduos industriais (RSU, madeira de demolição, CDR, etc.); misturas das variedades anteriores [8]. Uma outra abordagem, adotada na norma europeia relativa às especificações e classes dos biocombustíveis sólidos, EN 14961, e desenvolvida no âmbito do comité técnico CEN/TC 335, classifica a biomassa em quatro grandes categorias [9]:

- Biomassa de origem lenhosa: proveniente de árvores e arbustos;
- Biomassa de origem herbácea: plantas de tronco não lenhoso e com ciclo de crescimento anual (produção de cereais e os seus subprodutos, por exemplo);
- Biomassa de origem frutícola: inclui os frutos e os seus subprodutos e resíduos resultantes do seu processamento industrial;
- Misturas e combinações: produtos de várias origens, misturados intencionalmente (combinações) ou inadvertidamente (misturas).

A energia que a biomassa contém provém do Sol. Através da fotossíntese, os organismos que possuem clorofila intercetam a energia radiante e convertem-na em energia química. Na presença de luz, os organismos fotossintéticos combinam água e CO<sub>2</sub> para produzir hidratos de carbono, que estão na base da constituição dos seus componentes estruturais [10],[11]. Contudo, apenas uma pequena parte da energia solar disponível, cerca de 0,02% [12], fica armazenada nas ligações químicas dos seus componentes. Durante a combustão da biomassa, essa energia é recuperada na etapa de oxidação do carbono pelo oxigénio atmosférico, com formação de CO<sub>2</sub> e água.

O processo descrito no parágrafo anterior é um processo cíclico, uma vez que o CO<sub>2</sub> fica novamente disponível para produzir nova biomassa, e ocorre num intervalo de tempo relativamente curto. O mesmo já não acontece com os combustíveis fósseis, como o petróleo ou o carvão, que resultam de um processo de fossilização de biomassa que demora milhões de anos, constituindo assim um recurso não renovável. Desta forma, da queima da biomassa não se considera que haja libertação de “novo” CO<sub>2</sub> para a atmosfera, uma vez que a quantidade de CO<sub>2</sub> libertada é equivalente à que irá ser novamente captada por novas plantas durante um novo ciclo de crescimento, enquanto na queima de combustíveis fósseis se está a usar biomassa “antiga”, que contribuiu para a remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera há milhões de anos atrás, ocorrendo no momento presente a libertação de CO<sub>2</sub> “novo”, que contribuirá para o efeito de estufa [10].

A crescente preocupação com questões ambientais relacionadas com a emissão de gases de efeito de estufa, tem originado a procura de novas estratégias para reduzir a utilização de combustíveis fósseis, sendo a biomassa vista como a fonte de energia que mais poderá contribuir para essa redução [5].

### 1.3 Composição e propriedades da biomassa

A biomassa pode ser encarada como uma mistura complexa e heterogénea de componentes orgânicos estruturais e outros compostos orgânicos e inorgânicos associados, em quantidade variável e com diferentes origens [13]. Entre os constituintes da biomassa destacam-se a celulose, a hemicelulose e a lenhina, componentes orgânicos estruturais e maioritários, que representam cerca de metade da matéria constituinte da planta e constituem o recurso orgânico renovável mais abundante do planeta [11]. Além destes, a biomassa é constituída por outros compostos orgânicos e inorgânicos, presentes em menores quantidades, como hidrocarbonetos, lípidos, proteínas, açúcares simples e complexos, cinzas, , água e vários compostos orgânicos de baixo peso molecular [7],[12],[14]. A concentração de cada componente varia de espécie para espécie e de acordo com o estágio e condições de crescimento [7].

A celulose é um polissacarídeo linear formado por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranoose, ligadas entre si por ligações glicosídicas (1-4). A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos, formada maioritariamente por monossacarídeos com cinco átomos de carbono (como a xilose e a arabinose), mas contendo também outros com seis átomos de carbono (como a glucose e a manose) e ácidos urónicos (metilglucorónico e galaturónico), apresentando uma massa molar média inferior à da celulose. Ao contrário da celulose, a hemicelulose apresenta-se heterogénea, ramificada, ligando-se fortemente às microfibrilhas de celulose, mas não de forma covalente. A lenhina pode ser vista como um grupo de compostos amorfos, de elevada massa molar, cuja unidade estrutural é uma cadeia de três átomos de carbono ligada a anéis aromáticos, denominada fenilpropano [7],[10],[12].

O teor destes componentes é variável (Tabela 1.2), contudo, a celulose representa, geralmente, a maior fração, seguindo-se a hemicelulose e a lenhina.

As proporções dos componentes estruturais são importantes para a escolha do processo de conversão a seguir. A celulose é mais facilmente biodegradável do que a lenhina, pelo que num processo de conversão bioquímico seja mais adequada uma biomassa com teores mais elevados de celulose. Uma biomassa mais rica em lenhina, que tem um poder calorífico superior aos restantes componentes estruturais, será mais adequada a um processo termoquímico de valorização energética [12].

**Tabela 1.2:** Teor de celulose, hemicelulose e lenhina de alguns exemplos de biomassa (% m/m) [10]

Biomassa	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lenhina (%)
Gimnospermas	35 – 40	25 – 30	27 – 30
Angiospermas	45 – 50	20 – 25	20 – 25
Palha de trigo	33 – 40	20 – 25	15 – 20
<i>Switchgrass</i>	30 – 50	10 - 40	5 – 20

A estrutura à base de hidratos de carbono torna a biomassa bem mais oxigenada do que os combustíveis fósseis. Comparando com o carvão, a biomassa apresenta diferenças ao nível da composição orgânica, inorgânica, poder calorífico e propriedades físicas. Geralmente, a biomassa apresenta menor densidade e friabilidade, maior teor de humidade, menor teor de carbono, enxofre e metais, como o alumínio, ferro ou titânio, maior teor de oxigénio, sílica, potássio e, por vezes, de cálcio ou de cloro[11],[15]. Existem algumas diferenças de composição entre as várias fontes de biomassa, mas os teores de carbono, hidrogénio e oxigénio apresentam valores relativamente constantes e típicos deste tipo de biocombustível [7],[12].

O conhecimento das propriedades características de uma determinada biomassa é determinante, tanto para a escolha do melhor processo de conversão a adotar como para prever eventuais problemas que surjam durante esse processo. Entre as propriedades mais importantes a ter em conta estão a composição aproximada (teores de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo), a composição elementar (teores de carbono, oxigénio, hidrogénio, azoto, enxofre), o teor de cinzas (teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>) o poder calorífico e a densidade aparente.

### 1.3.1 Poder calorífico

O poder calorífico de um material representa a energia libertada aquando da sua queima, sendo habitualmente expresso em termos de energia por unidade de massa ou volume. Pode ser definido de duas formas: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS representa a energia total que se liberta quando o combustível arde no ar, incluindo também o calor latente de vaporização da água contida na biomassa. O PCI é a energia libertada na oxidação do combustível menos a energia necessária para evaporar a água nele contida, ou seja, corresponde à fração da energia produzida na combustão que fica efetivamente disponível para outros processos [10].

Os combustíveis derivados da biomassa têm tipicamente poderes caloríficos inferiores aos dos combustíveis fósseis pois a biomassa apresenta teores mais elevados de oxigénio e hidrogénio e mais baixos de carbono por comparação com os combustíveis fósseis características que reduzem o seu poder calorífico devido ao facto de o oxigénio não ser um elemento oxidável.

Assim, o poder calorífico dos combustíveis derivados da biomassa é influenciado positivamente pelo aumento do teor de carbono da matéria-prima (tipicamente com uma elevação de 0,39 MJ/kg por cada aumento de 1% no teor de carbono [12]). O teor de hidrogénio também apresenta uma correlação positiva com o poder calorífico pois também é um elemento oxidável enquanto o teor de oxigénio se correlaciona negativamente com esta propriedade [7]. O PCS de diferentes tipos de biomassa pode oscilar numa gama de 14-23 MJ/kg [16], apresentando valores de 15 MJ/kg a 17 MJ/kg para resíduos agrícolas e de 18 MJ/kg a 19 MJ/kg para materiais lenhosos, gamas inferiores às obtidas para carvões de origem fóssil (20-30 MJ/kg) [17]. O poder calorífico está também fortemente relacionado com o teor de lenhina na biomassa, registando-se um aumento do seu valor com o teor de lenhina [11], uma vez que o PCS desta (26,7 MJ/kg) é superior ao da celulose (17,3 MJ/kg) e da hemicelulose, por se encontrar num menor estado de oxidação [11],[12].

O poder calorífico pode ser determinado experimentalmente com recurso a uma bomba calorimétrica, que mede a diferença de entalpia entre os reagentes e os produtos. Alternativamente podem utilizar-se modelos matemáticos baseados na constituição da biomassa que relacionam a sua composição aproximada e elementar com o seu conteúdo energético. Num estudo de revisão de Vargas-Moreno e colaboradores [18] podem encontrar-se várias correlações, baseadas nos resultados da análise elementar, da análise aproximada ou da análise estrutural, entre outras.

### 1.3.2 Densidade aparente

A densidade aparente, expressa em massa por unidade de volume, é um parâmetro muito importante pois condiciona diretamente os custos de transporte e de armazenamento [10]. Conjugando a densidade com o poder calorífico, é possível determinar a densidade energética,

entendida como a energia disponível por unidade de volume de biomassa. A densidade aparente da biomassa pode variar numa gama de 150-200 kg/m<sup>3</sup> para materiais pouco densos como palhas de cereais e atingir valores da ordem de 600-900 kg/m<sup>3</sup> para materiais mais densos como a madeira [19]. Quanto maior for a densidade energética da biomassa maior será a competitividade deste recurso renovável relativamente aos combustíveis fósseis, energeticamente mais densos. Para melhorar esta propriedade, a biomassa pode ser submetida a métodos de densificação, que serão abordados mais adiante nesta dissertação.

### 1.3.3 Composição imediata

A determinação da composição imediata é muito importante para o estudo da combustão da biomassa. Consiste na determinação do teor de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo.

Os teores de humidade da biomassa podem variar numa vasta gama (entre cerca de 5 % m/m para biomassa pré seca e 50 % m/m para biomassa fresca [20]), e se forem elevados dificultam o processo de combustão pois podem provocar problemas de ignição, diminuição da temperatura de combustão e conduzem também a um aumento da quantidade de combustível a ser utilizada, com o conseqüente aumento da quantidade dos gases de combustão e necessidade de equipamentos de maiores dimensões [7]. Para valores de humidade superiores a 65% a combustão deixa de ser autotérmica, ou seja, a energia libertada na combustão (processo exotérmico) deixa de ser a suficiente para evaporar a água (processo fortemente endotérmico) e continuar o processo [12].

O teor de humidade tende a diminuir pela seguinte ordem: madeira e biomassa lenhosa > gramíneas > resíduos agrícolas > biomassa contaminada > palhas > biomassa animal [8].

Regra geral, a biomassa apresenta um elevado teor de matéria volátil (65 – 85 % m/m, bs [20]), correspondendo essencialmente a hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio, humidade e alcatrões, o que facilita a sua ignição e torna a combustão mais rápida, requerendo um controlo mais exigente [7]. A biomassa perde rapidamente uma grande quantidade da matéria volátil durante a sua combustão (perdendo até cerca de 90% da sua massa na etapa da desvolatilização, sendo o valor típico próximo dos 75%), o que implica ajustes na conceção das caldeiras e na escolha dos parâmetros de operação normalmente adotados para o carvão [7].

O teor de voláteis (base seca) tende a diminuir pela seguinte ordem: gramíneas > madeira e biomassa lenhosa > palhas > resíduos agrícolas > biomassa contaminada > biomassa animal [8].

As cinzas são a fração inorgânica incombustível que sobra após a oxidação total de qualquer combustível, e os seus teores podem variar entre 1 % (m/m, bs), para biomassa lenhosa e 40 % (m/m, bs) para alguma biomassa agrícola [21]. Nesta fração inorgânica estão incluídos os componentes minerais da biomassa original que podem ser inerentes à biomassa ou podem ter sido

inadvertidamente adicionados durante o seu processamento, provocando um aumento do teor de cinza original e podendo alterar a sua composição [8,3]. A quantidade de cinzas de um combustível influencia a formação de cinzas volantes bem como a formação de depósitos e influencia toda a logística de recolha e de utilização ou deposição das cinzas, acabando por ter um papel importante na escolha da tecnologia de combustão e dos sistemas de remoção de partículas [22]. Dependendo da sua composição, as cinzas podem originar problemas operacionais, relacionados com a formação de incrustações, provocando um aumento dos custos de operação [10]. As cinzas contribuem para a diminuição da energia disponível do combustível verificando-se conteúdos de cinzas inferiores a 1 % (m/m, bs) e poderes caloríficos na ordem dos 20 MJ/kg, para materiais lenhosos e observando-se decréscimos de cerca de 0,2 MJ/kg por cada aumento de 1 % (m/m, bs) no teor de cinzas [12].

O teor de cinza da biomassa apresenta geralmente valores inferiores aos dos combustíveis fósseis com a exceção da biomassa animal, alguma biomassa residual contaminada (como os CDR's ou lamas de depuração) ou algumas herbáceas e biomassa agrícola como a palha de arroz. O teor de cinzas (base seca) diminui, normalmente, pela seguinte ordem: biomassa animal > biomassa contaminada > palhas > resíduos agrícolas > gramíneas > madeira e biomassa lenhosa. Para a madeira e biomassa lenhosa, o teor de cinzas é maior nas folhas e na casca do que na madeira propriamente dita [8].

O carbono fixo corresponde à fração que sobra após a libertação da matéria volátil, excluindo as cinzas e a humidade. Os teores de carbono fixo e de matéria volátil dão uma ideia da facilidade de ignição e posterior oxidação da biomassa [10]. Regra geral, o teor de carbono fixo nos combustíveis fósseis sólidos é superior ao da biomassa, enquanto o inverso se verifica com a matéria volátil [8].

Normalmente, o teor de carbono fixo (base seca) diminui da seguinte forma: resíduos agrícolas > madeira e biomassa lenhosa > palhas > gramíneas > biomassa animal > biomassa contaminada. São comuns valores mais elevados de carbono fixo em algumas cascas de madeira e em resíduos de biomassa agrícola (como nas cascas de nozes, por exemplo) [8].

Na tabela abaixo apresenta-se a composição aproximada de alguns tipos de biomassa e de carvões fósseis.

**Tabela 1.3** – Composição aproximada de alguns tipos de biomassa e de carvão.

<b>Biomassa</b>	<b>M</b> (% m/m, bh)	<b>MV</b> (% m/m, bs)	<b>A</b> (% m/m, bs)	<b>CF</b> (% m/m, bs)	<b>Ref.</b>
Serradura de abeto/amieiro	52,63	76,56	4,13	19,31	[23]
Salgueiro	9,98	82,22	1,71	16,07	[23]
Resíduos florestais	48,9	82,4	4,0	13,6	[23]
<i>Arundo donax</i> L.	42,01	80,19	3,43	16,38	[23]

**Tabela 1.3 (Continuação)**

Palha de trigo	7,04	75,27	7,02	17,71	[23]
Casca de amêndoa	6,93	76,00	3,29	20,71	[23]
Carvão betuminoso	3,1	30,0	15,7	54,3	[8]
Lenhite	10,5	36,7	34,6	28,7	[8]

Nota: bh – base húmida, bs – base seca.

### 1.3.4 Composição elementar

A determinação da composição elementar é, também, muito importante na avaliação do comportamento de biomassa em condições de oxidação, pois ajuda a prever o o potencial de formação de óxidos de azoto (N) e de enxofre (S) e permite também fazer uma estimativa do poder calorífico, complementando a informação relativa à composição aproximada. Refira-se também o elemento cloro (Cl), que quando presente pode estar associado a problemas de corrosão nos equipamentos de combustão. Na Tabela 1.4 encontra-se discriminada a composição elementar para alguns tipos de biomassa e de carvão.

O carbono é o principal constituinte da biomassa, variando a sua percentagem no intervalo 30 - 60% (m/m, bs), dependendo do teor de cinzas [12]. Por ser oxidado durante a combustão da biomassa, o teor de carbono tem uma correlação positiva com o poder calorífico superior [22]. O teor de carbono na biomassa é, em geral, inferior ao teor de carbono nos combustíveis fósseis sólidos, por outro lado a biomassa lenhosa apresenta, regra geral, maior teor de carbono do que a biomassa herbácea, realçando-se valores mais elevados em algumas cascas de madeira e resíduos de biomassa agrícola (como casca de pinheiro ou de choupo e resíduos de azeitona) [13].

O oxigénio é o segundo elemento mais abundante na biomassa, surgindo com um teor entre 30 e 45% (m/m, bs) [18], e sendo um elemento não oxidável contribui negativamente para o valor do poder calorífico superior [22].

O hidrogénio é o terceiro elemento mais abundante na biomassa, variando o seu teor entre 5 e 6% (m/m, bs) [12],[18] e sendo geralmente o teor de hidrogénio da biomassa é superior ao dos combustíveis fósseis sólidos [8]. Como o hidrogénio é oxidado durante a combustão, contribui de forma positiva para o poder calorífico superior, mas também tem influência no poder calorífico inferior, devido à formação de água [22].

O azoto surge em percentagens inferiores a 1% (m/m, bs) para biomassa lenhosa, embora haja registos de valores superiores em algumas palhas, gramíneas e resíduos agrícolas (em algumas sementes e cascas de frutos) [8],[22]. Durante a combustão, praticamente todo o azoto é convertido em N<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, sendo apenas uma fração insignificante retida nas cinzas [22].

O enxofre está presente em quantidades muito baixas (geralmente inferiores a 0,1% em biomassa lenhosa e valores ligeiramente superiores em algumas palhas, gramíneas e resíduos agrícolas), surgindo nos combustíveis fósseis em quantidades bem superiores [8]. A este elemento podem estar associadas algumas emissões de  $SO_x$ , embora estas não sejam, geralmente, significativas, na biomassa devido ao seu baixo teor de enxofre. Habitualmente, verifica-se uma boa incorporação do enxofre nas cinzas (entre 40 – 70% na combustão de madeiras e entre 60 – 90% na combustão de cascas de madeira), especialmente na presença de metais alcalinos ou alcalino terrosos (especialmente cálcio, presente em algumas madeiras e cascas de madeira) [22]. Quando o teor de enxofre é elevado podem surgir constrangimentos, não apenas pelas possíveis emissões de  $SO_2$  mas sobretudo pelo papel do enxofre em problemas de corrosão. Concentrações mais elevadas de  $SO_2$  nos gases de combustão podem causar sulfatação de cloretos de metais alcalinos e alcalino terrosos, resultando na libertação de cloro, que, por sua vez, pode causar corrosão através da formação de cloreto de ferro ou de zinco nas paredes do permutador de calor, caso estas reações ocorram nas partículas de cinza precipitadas sobre o permutador [22].

O cloro, tal como o enxofre, está presente em quantidades muito baixas na biomassa lenhosa, surgindo apenas numa quantidade mais significativa em algumas palhas e gramíneas. Ainda assim, a sua presença na biomassa é bastante superior à que ocorre nos carvões [8],[22]. Durante a combustão o cloro forma, maioritariamente, ácido clorídrico (HCl), cloro gasoso ( $Cl_2$ ) e cloretos de metais alcalinos (sobretudo de sódio e de potássio). As principais preocupações com o teor de cloro estão relacionadas com o seu efeito corrosivo associado às emissões de HCl e com a formação de partículas de cloretos de potássio, sódio, zinco ou chumbo, e de espécies mais complexas e tóxicas como as dioxinas e furanos policlorados [22].

**Tabela 1.4** – Composição elementar de alguns tipos de biomassa e de carvão.

Biomassa	Composição elementar (% m/m, bs)						
	C	H	O	N	S	Cl	Ref.
Serradura de abeto/amieiro	51,02	5,80	38,52	0,46	0,05	0,02	[23]
Salgueiro	49,90	5,90	41,81	0,61	0,07	<0,01	[23]
Resíduos florestais	50,31	4,59	39,95	1,03	0,11	0,04	[23]
<i>Arundo donax</i> L.	47,06	5,84	42,75	0,60	0,12	0,20	[23]
Palha de trigo	44,92	5,46	41,77	0,44	0,16	0,23	[23]
Casca de amêndoa	49,30	5,97	40,64	0,76	0,04	<0,01	[23]
Carvão betuminoso	70,1	4,2	8,0	1,1	0,9	0,04	[8]
Lenhite	41,9	3,6	15,5	0,7	3,8	0,01	[8]

Nota: bh – base húmida, bs – base seca.

### 1.3.5 Composição das cinzas

Os elementos que mais contribuem para a formação de cinzas são: silício (Si), alumínio (Al), titânio (Ti), ferro (Fe), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), enxofre (S) e fósforo (P) [7]. Outros componentes, presentes em menor quantidade, são: arsénio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), crómio (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), manganês (Mn), molibdénio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimónio (Sb), tálio (Tl), vanádio (V) e zinco (Zn) [22]. Na Tabela 1.5 apresenta-se a composição das cinzas de vários tipos de biomassa e de carvão.

Usualmente, os metais alcalinos (especialmente o potássio) e o silício baixam o ponto de fusão das cinzas, enquanto o cálcio e o magnésio têm o efeito contrário. A diminuição do ponto de fusão das cinzas pode provocar sinterização ou formação de escórias na câmara de combustão e a fusão de partículas das cinzas volantes pode provocar depósitos nas paredes mais frias da fornalha ou do permutador de calor. A composição das cinzas também irá condicionar o seu destino final [7],[22].

**Tabela 1.5** – Composição das cinzas de vários tipos de biomassa e de carvão.

Biomassa	Composição das cinzas (% m/m na cinza)										Ref.
	SiO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Serradura de abeto/amieiro	35,36	11,54	0,92	7,62	24,90	3,81	1,71	5,75	0,78	1,90	[23]
Salgueiro	2,35	1,41	0,05	0,73	41,20	2,47	0,94	15,00	1,83	7,40	[23]
Resíduos florestais	17,78	3,55	0,50	1,58	45,46	7,48	2,13	8,52	2,78	7,44	[23]
<i>Arundo donax</i> L.	42,21	0,80	0,10	0,86	2,76	3,07	0,49	30,00	4,82	6,16	[23]
Palha de trigo	55,32	1,88	0,08	0,73	6,14	1,06	1,71	25,60	4,40	1,26	[23]
Casca de amêndoa	8,71	2,72	0,09	2,30	10,50	3,19	1,60	48,70	0,68	4,46	[23]
Carvão betuminoso	56,14	24,82	1,15	6,68	4,90	1,55	0,77	1,61	2,16	0,22	[12]
Lenhite	44,87	17,11	0,81	10,80	13,11	2,50	0,48	1,48	8,64	0,20	[12]

## 1.4 Vantagens e constrangimentos do uso de combustíveis derivados da biomassa

O uso de energia proveniente da biomassa poderá contribuir para um desenvolvimento sustentável, tanto ao nível ambiental, como também ao nível social e económico. Na literatura

encontram-se referências a várias vantagens do uso de combustíveis derivados da biomassa [8],[11], tais como:

- provêm de uma fonte renovável, amplamente disponível e pouco dispendiosa;
- permitem diversificar a oferta de combustíveis, contribuindo para aumentar a segurança no fornecimento de energia;
- permitem a revitalização de zonas rurais, a criação de novos empregos ou a recuperação de terrenos degradados;
- apresentam elevada reatividade numa conversão mais amigável do ambiente, com emissões neutras de CO<sub>2</sub> e com emissões reduzidas de outras substâncias perigosas (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e outros compostos vestigiais);
- podem constituir um recurso pouco dispendioso para a produção de, por exemplo, adsorventes, fertilizantes, agentes de calagem e neutralização ou materiais de construção.

No entanto, existem também algumas desvantagens ou constrangimentos [8],[10],[11],[24],[25] por exemplo considera-se que a biomassa:

- tem emissões neutras de CO<sub>2</sub> apenas no caso das emissões resultantes da sua combustão incompleta serem muito reduzidas e se não se tiver em conta o consumo de combustíveis fósseis e uso de eletricidade de origem fóssil aquando da sua colheita, transporte e processamento;
- pode apresentar elevados custos de colheita, transporte, armazenamento e pré-tratamento;
- tem baixa densidade energética, ou seja, é necessário maior quantidade de biomassa para gerar a mesma energia que igual quantidade de combustível fóssil;
- tem elevada heterogeneidade no que toca às suas características físicas, químicas e morfológicas, embora apresentando, regra geral, elevados teores de humidade, Cl, K, Na, Mn e de outros elementos residuais;
- pode causar maus odores e emissão ou lixiviamento de componentes perigosos aquando da sua deposição em aterro.

Considera-se ainda que a utilização sistemática de biomassa pode conduzir a:

- possíveis emissões perigosas para o ambiente e problemas de ordem tecnológica frequentes, durante os processamentos térmicos;
- possível competição entre a produção de culturas usadas na produção de biomassa e a produção de culturas alimentares.

Além do que foi referido atrás, tem de se ter em conta a necessidade dos combustíveis produzidos a partir de fontes de energia renovável terem de obedecer aos critérios de sustentabilidade impostos pela Diretiva 2009/28/CE [6], nomeadamente o facto de não poderem ser produzidos a partir de matérias-primas provenientes de terrenos ricos em biodiversidade (como floresta primária, terrenos arborizados, terrenos de pastagem ou zonas designadas por lei ou por

autoridade competente para fins de proteção da natureza ou para a proteção de espécies ou ecossistemas raros, ameaçados ou em risco de extinção) ou terrenos com elevado teor de carbono (tais como zonas húmidas ou zonas continuamente arborizadas).

## 1.5 Tecnologias de conversão da biomassa

Os processos de conversão da biomassa são selecionados tendo em conta fatores como a forma final de energia pretendida, os padrões ambientais, o tipo e quantidade de biomassa disponível ou as políticas governamentais [2]. As opções tecnológicas relativas à conversão da biomassa num veículo energético adequado podem ser classificadas em três grandes categorias: bioquímica, termoquímica e mecânica, como se mostra na Figura 1.2.

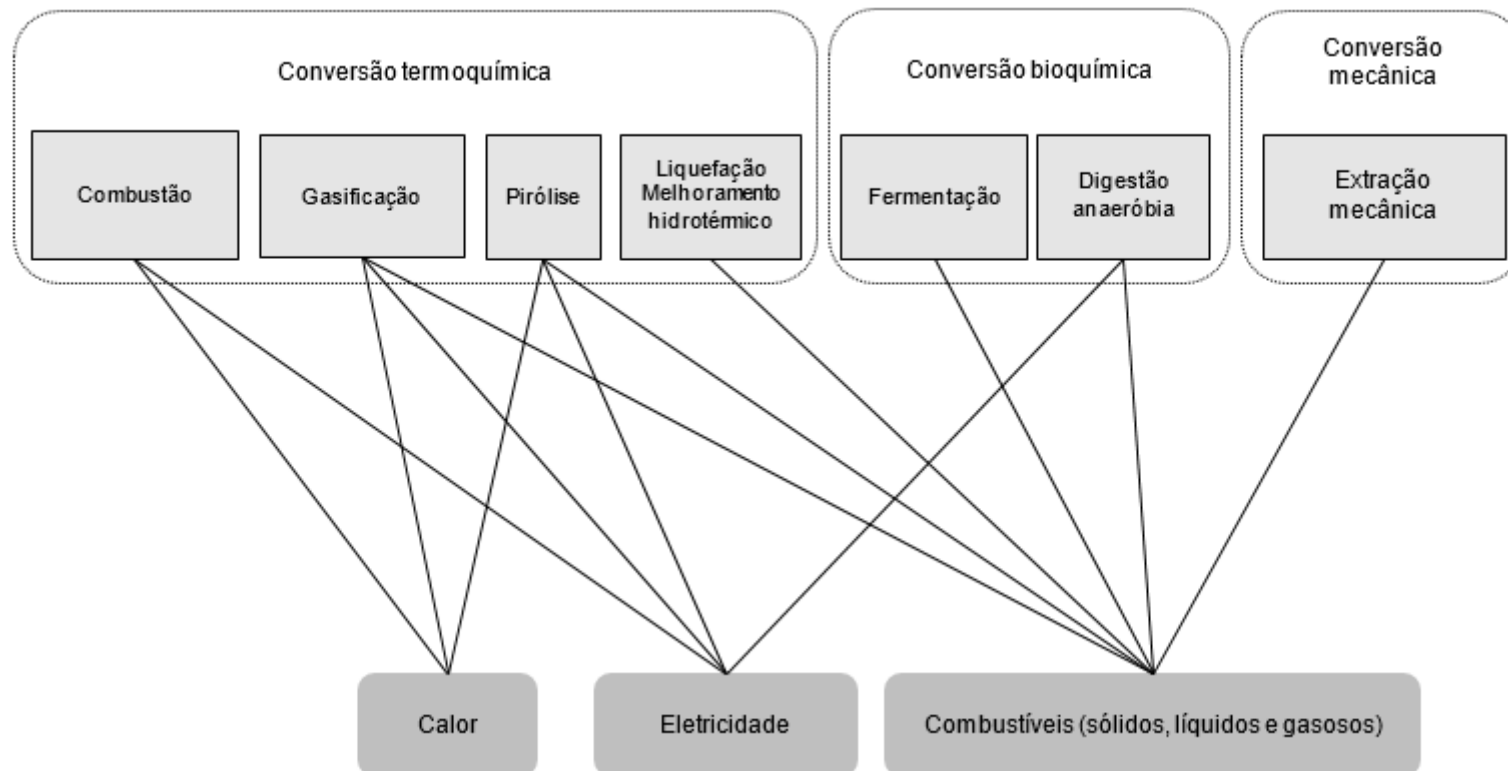
A conversão bioquímica é mais adequada para biomassa herbácea com elevado teor de humidade e recorre a microrganismos e catalisadores biológicos para converter a biomassa em combustíveis como o bioetanol, por fermentação, ou o biogás, por digestão anaeróbia [25]. A conversão termoquímica, mais adequada para biomassa com baixo teor de humidade, baseia-se no fornecimento de calor à biomassa, na presença de agente oxidante em quantidade variável. Os principais processos de conversão termoquímica são a combustão, a pirólise e a gasificação, havendo ainda referência a dois outros processos ainda não tão divulgados, a liquefação e o melhoramento hidrotérmico [26].

A pirólise é um processo de decomposição da biomassa a temperaturas de cerca de 500 °C, na ausência de oxigénio, originando uma fração sólida, uma fração líquida e uma fração gasosa. Tempos de reação curtos (cerca de 1 segundo) e temperaturas elevadas (cerca de 500 °C) maximizam a formação da fração líquida, o bio-óleo de pirólise, enquanto uma a temperaturas inferiores (cerca de 400 °C), produzem-se quantidades equivalentes das frações sólida, líquida e gasosa, em proporções dependentes da composição inicial da biomassa [17].

A gasificação consiste oxidação parcial da biomassa a altas temperaturas, tipicamente entre 800 – 900 °C, obtendo-se uma mistura gasosa combustível, e ainda alguns subprodutos líquidos e sólidos [26]. A fração gasosa pode ser usada na produção de eletricidade ou de calor, mas também na síntese de biocombustíveis, hidrogénio ou outros produtos químicos, a fração líquida pode ser usada como combustível em caldeiras, turbinas a gás ou motores para produção de calor ou eletricidade e a fração sólida, que usualmente contém um teor elevado de minerais, poderá ser diretamente encaminhada para uso na indústria [27].

A combustão é já um processo amplamente utilizado para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica ou eletricidade, usando equipamentos como fornos, caldeiras, turbinas a vapor, etc. [26]. É um processo complexo que envolve, em simultâneo, fenómenos de transferência de massa e de calor em conjunto com reações químicas e fluxo de

fluidos [12]. Ocorrem várias reações químicas, em fase homogénea e heterogénea, nas quais, maioritariamente, se dá a oxidação do carbono a dióxido de carbono e do hidrogénio a água. No entanto, a composição da biomassa é tão complexa que leva à formação de muitos outros produtos, alguns deles poluentes ou problemáticos para os próprios equipamentos, por causarem corrosão e formação de escórias e incrustações. Além disso, diferentes biomassas têm diferentes composições, pelo que o seu conhecimento é fundamental para prever o seu comportamento em condições de combustão.



**Figura 1.2** – Processos de conversão de biomassa e respetivos veículos energéticos (adaptado de [2]).

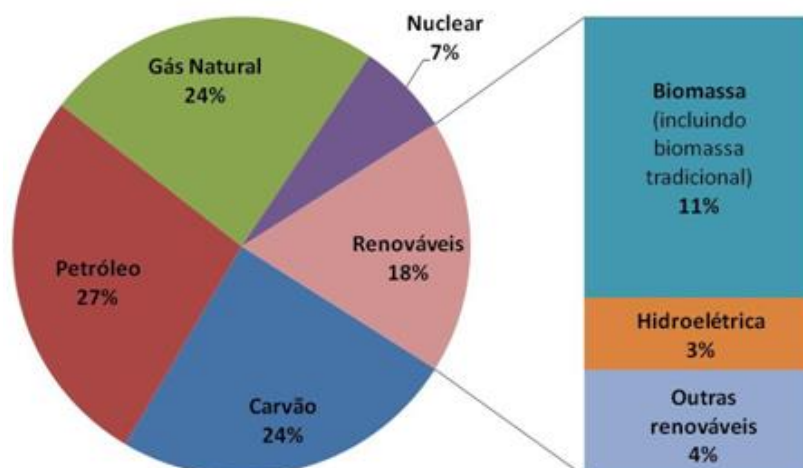
O melhoramento hidrotérmico e a liquefação são processos nos quais se efetua a decomposição térmica da biomassa na presença de quantidades variáveis de agentes oxidantes suaves como a água ou ácidos ou bases diluídos, obtendo-se bio-óleos como principais produtos. Nestes processos a biomassa é convertida em hidrocarbonetos líquidos estáveis, parcialmente oxigenados, e esta conversão ocorre a pressões elevadas na presença de água e a temperaturas inferiores às usadas em pirólise [26]. A extração mecânica de óleos da biomassa e a correspondente conversão química em biocombustíveis líquidos é também um exemplo de valorização energética da biomassa. A transesterificação dos triglicéridos dos óleos vegetais com recurso a catalisadores (hidróxido de sódio ou de potássio) e em condições amenas de temperatura (60 – 80 °C) e de pressão (1,4 atm) origina o biodiesel [2].

## **1.6 Consumo de biomassa para produção de energia**

### **1.6.1 Panorama mundial**

Segundo o relatório *World Energy Outlook 2012* [28], da Agência Internacional de Energia, apesar dos programas e políticas de poupança de energia impostos por alguns governos, estima-se que as necessidades energéticas globais continuarão a aumentar, sobretudo devido à esperada expansão da economia global e ao aumento da população mundial, com o particular contributo de economias emergentes como a China ou a Índia. Embora o aumento da procura de petróleo e de carvão tenha vindo a desacelerar em parte devido à procura continuada de energias renováveis, continua clara a dependência dos combustíveis fósseis para se conseguir satisfazer as necessidades de energia globais, prevendo-se que em 2035 estes combustíveis continuem a representar uma fração elevada (75 %) da procura de energia primária.

O referido relatório indica que as energias renováveis representavam cerca de 13% da procura de energia primária global em 2010 (correspondente a 1684 Mtep), prevendo que estas passem a representar cerca de 18% (correspondente a 3079 Mtep) no ano de 2035 (Figura 1.3), constituindo a biomassa a maior fatia (11%).



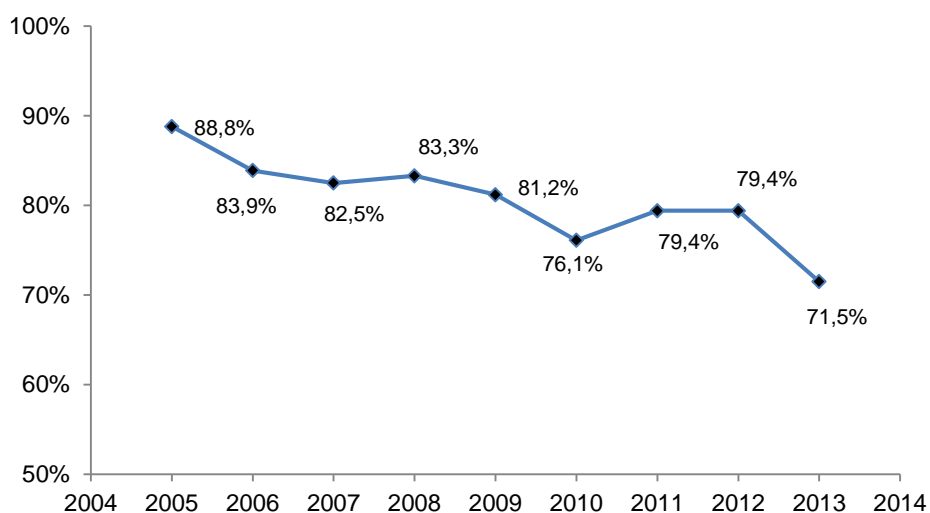
**Figura 1.3** - Previsão da procura de energia primária global, em 2035 [28].

### 1.6.2 Panorama na Europa e em Portugal

Tendo em mente caminhar no sentido de garantir uma energia sustentável, segura e competitiva, o Parlamento Europeu aprovou em 2008 um pacote legislativo, conhecido por Pacote Energia-Clima para 2020. As suas metas para 2020, conhecidas por metas “20-20-20”, consistem em alcançar 20% de redução das emissões de gases com efeito de estufa, relativamente aos níveis de 1990, aumentar para 20% a quota de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia e reduzir em 20% o consumo de energia primária, relativamente à projeção do consumo para 2020 [29].

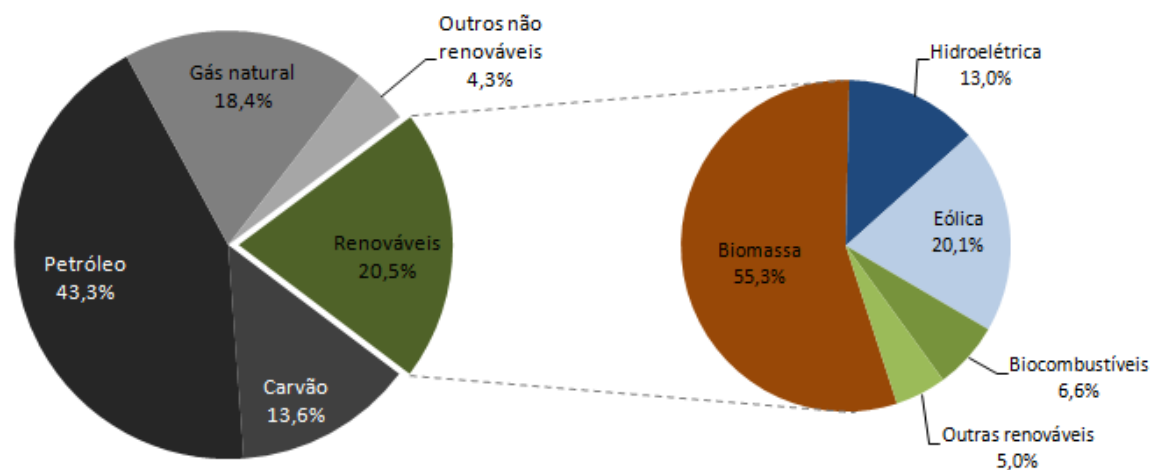
No que respeita ao panorama nacional, salienta-se a introdução do Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE), em 2008, no âmbito da Diretiva n.º 2006/32/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à eficiência na utilização final de energia e aos serviços energéticos, e do Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER), em 2010, no âmbito da Diretiva n.º 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Estes documentos foram, entretanto, revistos, conforme consta na Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013, de 10 de Abril [29].

Não dispondo de recursos fósseis endógenos em quantidade significativa, o país continua ainda com uma elevada dependência energética externa, como se mostra no gráfico da Figura 1.4 [30]. O aumento da produção doméstica verificado em 2013, sobretudo devido ao contributo da hidroelétrica e eólica, originou um maior contributo das fontes de energia renováveis (FER) e uma redução do consumo de carvão e de gás natural na produção de energia elétrica, permitindo uma acentuada descida da dependência energética de 2012 para 2013 [30]. É importante salientar o peso cada vez maior que a produção e exportação de peletes tem vindo a ganhar no balanço energético, representando, em 2013, 6% das exportações (em teor energético) [30].



**Figura 1.4** – Evolução da dependência energética no período 2005-2013 [30].

De acordo com o balanço energético provisório relativo ao ano de 2012, disponibilizado pela DGEG [31], a contribuição das FER no consumo de energia primária em 2012 foi de 20,5%, surgindo a biomassa (considerando lenhas, licores sulfíticos, biogás e 50% de RSU) como a alternativa renovável com a maior quota (Figura 1.5).



**Figura 1.5** - Contributo das FER no consumo de energia primária em 2012 [31].

As projeções feitas pelo Governo em 2013 para o horizonte de 2020 [29], apontam no sentido de que a biomassa desempenhará um papel importante no fornecimento de energia em todos os setores. Destaca-se o setor do aquecimento e arrefecimento, que continuará a ser dominado pela biomassa, representando esta cerca de 97% das FER incorporadas no setor em 2010 (correspondendo a 33,5% no global). Refira-se que na revisão do PNAER está previsto o estímulo ao desenvolvimento da utilização energética da biomassa, sobretudo da biomassa florestal e em

particular no apoio aos equipamentos para aquecimento ambiente e de águas quentes sanitárias, tanto no setor doméstico como nos serviços públicos. Note-se que esta medida pode não se refletir num aumento de quota da biomassa neste setor, uma vez que a natural substituição de sistemas de aquecimento pouco eficientes, como as lareiras abertas, por outros sistemas mais eficientes, como os recuperadores de calor, o solar térmico ou as caldeiras a peletes, terão como consequência a diminuição do consumo de lenha [29].

Também no setor dos transportes a biomassa apresenta o maior contributo entre as FER. No PNAER revisto consta mesmo a medida de promover a utilização de recursos endógenos e de resíduos para a produção de biocombustíveis, incluindo também material celulósico não alimentar e lenhocelulósico [29].

É neste contexto que surge a motivação para a presente dissertação. As biomassas alvo de estudo são o *Arundo donax* L. e a palmeira *Phoenix canariensis*, espécies abundantes em muitos locais do nosso país e, por motivos diferentes, constituem um resíduo de biomassa do qual não se conhecem estratégias para a sua valorização material ou energética.

O *Arundo donax* L. é uma planta herbácea pertencente à família *Poaceae* que cresce rápida e espontaneamente em diferentes tipos de ambiente. Sendo uma planta estéril, desenvolveu um sistema de reprodução vegetativo assexuado que lhe permitiu distribuir-se rapidamente por todo o globo, propagando-se quer através dos rizomas quer através de fragmentos de caules [32]. A sua proliferação descontrolada conduz muitas vezes à obstrução de passagens e caminhos ou à redução da visibilidade rodoviária, pelo que a sua remoção tem de ser realizada com elevada periodicidade.

A palmeira *Phoenix canariensis* é uma planta pertencente à família *Arecaceae*, nativa das Ilhas Canárias, que cresce numa grande variedade de solos como planta ornamental, especialmente no clima mediterrânico [33]. Por ser uma espécie atacada por uma praga (escaravelho *Rhynchophorus ferrugineus*), que provoca a sua destruição total, também a sua remoção tem sido realizada com elevada frequência nos locais onde a praga se fez sentir, de forma a controlar a sua propagação.

Tendo em conta a realidade do Concelho de Almada, cujas autoridades disponibilizaram alguma da biomassa analisada neste trabalho, é do conhecimento de todos os agentes envolvidos que as operações de remoção destas espécies acarretam custos significativos, não só pela frequência com que são efetuadas mas também por se tratarem de espécies com uma estrutura muito fibrosa, sobretudo a palmeira, o que dificulta e encarece essas operações. Além disso, esta estrutura fibrosa acaba também por condicionar a valorização material ou energética destes resíduos, uma vez que lhes confere uma elevada resistência mecânica às necessárias operações de trituração.

A resistência mecânica à trituração é apenas um dos constrangimentos associados à valorização da biomassa, a par de outros que serão apresentados no próximo capítulo. Neste contexto, está já bastante reportado na literatura que a torrefação é um pré-tratamento térmico que pode contribuir para melhorar as propriedades físicas e químicas da biomassa, facilitando o seu processamento mecânico e aumentando a sua estabilidade e densidade energética [25,34,35].

O presente trabalho consistiu no estudo da torrefação ou carbonização a baixa temperatura de biomassa de arundo e palmeira e avaliação das propriedades dos produtos formados com vista à sua valorização energética ou material. Este tratamento térmico foi também aplicado a peletes produzidos a partir de resíduos de pinheiro, com vista a averiguar o impacte deste pré-tratamento na qualidade desse biocombustível sólido. O impacte do tratamento térmico nas propriedades da biomassa e dos peletes será abordado no Capítulo 2 e a valorização dos resíduos de arundo e de palmeira será abordada no Capítulo 3.



## **Capítulo 2 – Impacte da torrefação e da carbonização a baixa temperatura nas propriedades da biomassa de arundo e palmeira e em peletes de resíduos de pinheiro**

### **2.1 Introdução**

As principais desvantagens da biomassa como combustível alternativo aos combustíveis fósseis estão relacionadas com a sua menor densidade energética, com o seu maior teor de humidade e de oxigénio, com o seu carácter hidrofílico e também com a sua estrutura fibrosa e composição heterogénea, que tornam os processos de conversão mais complicados [34,36]. A baixa densidade energética reflete-se em custos de transporte e armazenamento mais elevados, os teores mais elevados de humidade e de oxigénio diminuem o poder calorífico e a natureza hidrofílica facilita a degradação biológica.

A densificação da biomassa na forma de peletes melhora algumas destas propriedades, tais como a densidade energética ou o teor de humidade e também uniformiza as dimensões. No entanto, os peletes continuam a evidenciar algum carácter higroscópico e a serem suscetíveis à degradação biológica, o que acarreta investimentos em infraestruturas para o seu armazenamento em condições apropriadas à preservação das suas propriedades. Além disso, o processo de produção de peletes envolve custos significativos, sendo apenas produzidos de forma economicamente viável a partir de um leque reduzido de matérias-primas, nomeadamente material lenhoso de algumas espécies e subprodutos da indústria da madeira (serradura, podas, cascas) [36,37] principalmente provenientes do pinheiro, no caso português [38].

Neste capítulo será abordado o impacte que a torrefação ou a carbonização a baixas temperaturas têm nas propriedades da biomassa de arundo (*Arundo donax* L.) e de palmeira (*Phoenix canariensis*) e em peletes produzidos a partir de resíduos de biomassa de pinheiro.

### **2.1.1 Torrefação e carbonização a baixas temperaturas como tecnologias de melhoria das propriedades caloríficas, mecânicas e materiais da biomassa**

A torrefação e a carbonização são processos que permitem melhorar a qualidade da biomassa, contribuindo para a obtenção de um produto mais homogéneo, hidrofóbico e com teor de oxigénio inferior ao da biomassa original [39]. A principal distinção entre os dois processos está na gama de temperaturas utilizada. A torrefação ocorre numa gama de temperaturas entre 200 – 300 °C, enquanto a carbonização ocorre numa gama um pouco superior [40]. Durante a torrefação ocorre uma decomposição parcial da biomassa, com libertação de voláteis, sendo os principais ácido acético e água, associados à decomposição da hemicelulose, mas também dióxido de carbono e monóxido de carbono resultantes da oxidação do carbono pelo oxigénio residual existente no reator ou ainda pelo oxigénio contido na própria biomassa [37]. O resultado destas operações é um produto sólido que, tipicamente, contém 90% da energia inicial da biomassa, mas apenas 70% da sua massa, pertencendo as frações de energia e massa restantes aos gases libertados [37]. Daqui resulta uma considerável densificação energética, numa base mássica, uma vez que há maior perda de massa do que de energia.

O rendimento mássico e energético na torrefação é influenciado pela temperatura, pelo tempo de residência e pela biomassa utilizada [35]. Num estudo de revisão de Chew e Doshi [25] é indicado que o tempo de residência tem menor impacto no rendimento energético do que a temperatura, sendo o ideal trabalhar num regime de temperaturas moderadas ou elevadas mas com menor tempo de residência de forma a minimizar perdas de energia. No que toca à composição elementar, os autores referem um aumento no teor de carbono e uma diminuição nos teores de oxigénio e de hidrogénio com o aumento da temperatura de torrefação. Quanto à composição aproximada é expectável um aumento do teor de carbono fixo e um decréscimo do teor de matéria volátil, à medida que aumentam a temperatura de torrefação e o tempo de residência, sendo estas alterações atribuídas à desintegração de grupos funcionais contendo oxigénio.

A maior perda de oxigénio e de hidrogénio, relativamente ao carbono, contribuirá para o aumento do poder calorífico superior da biomassa com este tratamento térmico [34]. No diagrama de Van Krevelen da Figura 2.1, mostra-se o efeito da torrefação numa gama 220 – 280 °C na composição de madeira de faia e pode observar-se que quanto maior a temperatura de torrefação (a temperatura aumenta no sentido indicado pela seta) mais as razões H:C e O:C da madeira tratada se aproximam das do carvão [41]. A carbonização a baixas temperaturas contribuirá para uma melhoria mais acentuada das características da biomassa como combustível, tornando-a ainda mais parecida com o carvão ao tirar partido de uma decomposição mais acentuada da celulose e da lenhina [40].

A torrefação, deixa a biomassa completamente seca e o ganho posterior de humidade é bastante limitado. A biomassa perde o seu carácter higroscópico e torna-se hidrofóbica, devido à

destruição de grupos hidroxilo (o que contribui para a perda de capacidade de estabelecimento de ligações de hidrogénio) e à formação de estruturas insaturadas apolares, o que será determinante para impedir a sua degradação biológica [37].

A decomposição da hemicelulose, que está ligada às fibras de celulose e a decomposição parcial da própria celulose e da lenhina, contribuirão para a perda de tenacidade da biomassa e irão melhorar as suas características de moabilidade [25,35].

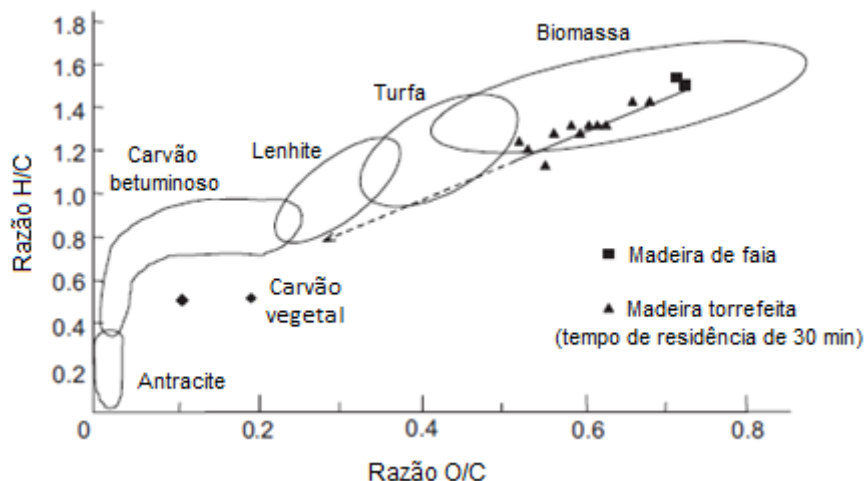


Figura 2.1 – Diagrama de Van Krevelen (adaptado de [41]).

Os efeitos da torrefação nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da biomassa já foram avaliados por alguns autores, apresentando-se de seguida uma pequena revisão bibliográfica para evidenciar as principais conclusões.

Bourgois e Guyonnet [42] estudaram o efeito da torrefação nas propriedades da biomassa de pinheiro, tendo levado a cabo ensaios a 260 °C, em atmosfera de azoto e com tempos de residência entre 15 minutos e 4 horas. Observaram que os tratamentos aplicados provocaram uma diminuição dos teores de hidrogénio, oxigénio e compostos extraíveis, bem como um aumento dos teores de carbono, de cinzas e de lenhina, à medida que aumentou o tempo de residência. Em termos das propriedades finais da biomassa tratada, observou-se um aumento do seu poder calorífico superior e da sua hidrofobicidade.

Phanphanich e Mani [43] estudaram o impacte da torrefação nas propriedades combustíveis de biomassa de pinheiro, após ensaios de torrefação conduzidos a 225, 250, 275 e 300 °C, com um tempo de residência de 30 minutos. Com o aumento da temperatura aplicada, verificaram um aumento do poder calorífico superior, assim como razões H/C e O/C sucessivamente mais próximas do observado para o carvão.

Arias e co-autores [44] observaram um aumento do poder calorífico superior de biomassa de eucalipto com o aumento do tempo de residência e da temperatura aplicada, após ensaios de torrefação efetuados a 240, 260 e 280 °C, com tempos de residência entre 0 e 3 horas. A análise termogravimétrica, revelou a existência de apenas dois picos bem definidos para a biomassa sujeita a torrefação, correspondentes à decomposição da celulose e da lenhina, ao contrário do verificado para a biomassa não tratada, que apresenta o pico correspondente à decomposição das hemiceluloses.

Rousset e colaboradores [45] estudaram o efeito da torrefação nas propriedades combustíveis do bambu, com ensaios a 220, 250 e 280 °C, e 1 hora de tempo de residência e registaram aumentos do poder calorífico e do teor de carbono e diminuição dos teores de hidrogénio e de oxigénio, com o aumento da temperatura de torrefação.

Chen e Kuo [46] estudaram o efeito da torrefação em quatro tipos de biomassa (bambu, salgueiro, casca de coco e madeira de figueira) através de termogravimetria, tendo constatado que o tratamento mais ligeiro (240 °C) seria mais vantajoso quando se pretende a densificação energética da biomassa, em virtude da maior perda de massa que ocorreu no tratamento mais severo (275 °C), e que já envolveu alguma decomposição da celulose e da lenhina.

Refira-se ainda o trabalho de Prins e co-autores [41], que sugerem a torrefação como pré-tratamento para o processo de gasificação, retirando vantagem das melhorias introduzidas na biomassa, principalmente no que respeita ao poder calorífico e reatividade. Os autores referem que todo o processo pode tornar-se mais eficiente ao aproveitar-se o calor residual dos produtos da gasificação para o processo de torrefação e apresentam alguns esquemas processuais para tal efeito.

O estudo do impacte da torrefação nas características de moabilidade da biomassa já foi efetuado por diversos autores, como Repellin e colaboradores [47], com estilha de abeto e de faia ou também pelos atrás referidos Phanphanich e Mani [43] e Arias e co-autores [44], os quais verificaram melhorias nesse aspeto importante, como se discriminará mais adiante.

### **2.1.2 Tecnologia e etapas do processo de torrefação.**

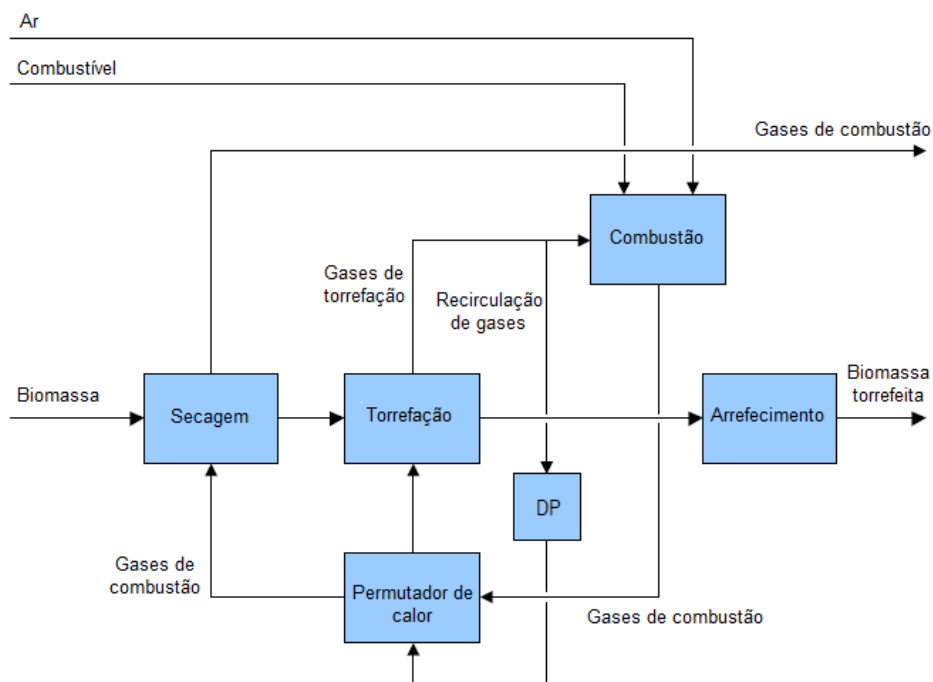
A torrefação consiste num tratamento termoquímico a temperaturas entre 200 e 300 °C, a pressões próximas da pressão atmosférica e na ausência de oxigénio, sendo caracterizado também por uma baixa taxa de aquecimento (inferior a 50 °C/min) [35].

Van der Stelt e co-autores [34], referem que o processo global da torrefacção pode ser dividido em vários passos, tais como: aquecimento, secagem, torrefacção e arrefecimento. Os autores sugerem cinco estágios principais no processo:

- *aquecimento inicial*: a biomassa é aquecida até se iniciar a sua secagem. Neste estágio a temperatura vai aumentando até se iniciar a perda de humidade por evaporação.
- *pré-secagem*: período durante o qual as moléculas de água livres evaporam, a temperatura constante (100 °C), sendo a energia fornecida consumida neste processo.
- *pós-secagem e aquecimento intermédio*: a temperatura da biomassa aumenta até 200 °C, ocorrendo a vaporização das moléculas de água fisicamente ligadas e de compostos orgânicos voláteis pelo que ocorre alguma perda de matéria volátil.
- *torrefacção*: etapa na qual que ocorre o processo de torrefacção propriamente dito, ou seja, a decomposição térmica parcial dos polímeros constituintes da biomassa, pelo que qual é nesta etapa que ocorre a maior perda de massa. A temperatura de torrefacção é definida como a máxima temperatura constante de todo o processo.
- *arrefecimento do produto sólido*: fase em que a temperatura desce até abaixo dos 200 °C, idealmente até à temperatura ambiente.

A etapa de torrefacção propriamente dita, envolve quatro processos distintos: perda de humidade, decomposição das hemiceluloses, decomposição da lenhina e decomposição da celulose [34], embora se verifique que, na gama de temperaturas em que o processo ocorre, a perda de massa é dominada pela desidratação e desvolatilização das hemiceluloses [25], uma vez que, a celulose e a lenhina são pouco reativas a essas temperaturas. A partir dos 200 °C, inicia-se a desvolatilização e a carbonização das hemiceluloses (a biomassa começa a ficar acastanhada), processos que se intensificam a temperaturas na gama de 250 – 260 °C acima das quais, também se inicia a decomposição da lenhina e da celulose [34]. Prins e co-autores [48], sugerem que a cinética da torrefacção de madeira de plantas angiospermas pode ser descrita por um mecanismo que engloba estas duas etapas: um primeiro passo, mais rápido e com um rendimento mássico entre 70 – 88% (decrecente com o aumento da temperatura), correspondente eliminação de água ligada e à decomposição das hemiceluloses, e um segundo passo, mais lento e com menor rendimento (41%), correspondente à decomposição da celulose e à carbonização de hemiceluloses remanescentes [48]. Os mesmos autores concluem que biomassa proveniente de plantas angiospermas é mais reativa durante a torrefacção (isto é, ocorre maior desvolatilização e carbonização) do que a proveniente de plantas gimnospermas como as coníferas, atribuindo-se este facto ao maior teor de xilanos presentes nas hemiceluloses das angiospermas, e que são mais reativos do que os mananos, presentes em maior quantidade nas coníferas [49].

A Figura 2.2 mostra um diagrama do processo, desenvolvido pelo *ECN - Energy Research Centre of the Netherlands* [35]. Neste caso, após a secagem, a biomassa é diretamente aquecida com gás quente (resultante da própria etapa de torrefacção), que é repressurizado e reciclado. O calor necessário para a torrefacção e para a secagem pode ser, desta forma, o produzido pela combustão dos gases libertados na torrefacção, recorrendo-se a outro combustível apenas se for necessário.



**Figura 2.2** – Diagrama do processo de torrefação desenvolvido pelo ECN - Energy Research Centre of the Netherlands [35].

A eficiência energética do processo está condicionada pelo calor que é necessário fornecer na etapa de secagem da biomassa. O ideal é conseguir operar-se de forma a que a energia presente nos gases de torrefação seja igual à energia requerida para a secagem (condições de operação autotérmica) [37].

### 2.1.3 Densificação mecânica da biomassa na forma de peletes

Como já foi referido, a biomassa é um recurso energético abundante e os biocombustíveis sólidos poderão vir a satisfazer uma parte significativa das necessidades energéticas, caso se continue a consolidar o investimento em tecnologias que permitam a sua aplicação na obtenção de calor e/ou eletricidade, quer para uso industrial quer para uso doméstico [24]. Refira-se que, na Europa, a biomassa representou 68 % do consumo total de energia proveniente de fontes renováveis em 2011, sendo que desta percentagem a maior fatia correspondeu a madeira e resíduos de madeira, com cerca de 48% do total de energia renovável consumida [50].

A densificação mecânica da biomassa pode ser feita através da produção de fardos, peletes, briquetes, cubos, rodela ou estilha (Figura 2.3), proporcionando várias vantagens relativamente ao seu uso como recurso energético, nomeadamente [51],[52]:

- proporciona uma redução dos custos de transporte para o local de conversão;

- facilita o manuseamento e o armazenamento, que envolverão infra-estruturas mais pequenas e menos dispendiosas;
- permite a obtenção de um combustível com uma granulometria uniforme, facilitando a alimentação nos sistemas de conversão e permitindo uma combustão mais uniforme;
- reduz a formação de poeiras e a possibilidade de ocorrência de combustão espontânea durante o armazenamento.



**Figura 2.3** - Diferentes opções de densificação mecânica. Da esquerda para a direita: fardos, peletes, briquetes, cubos, rodela e estilha [52].

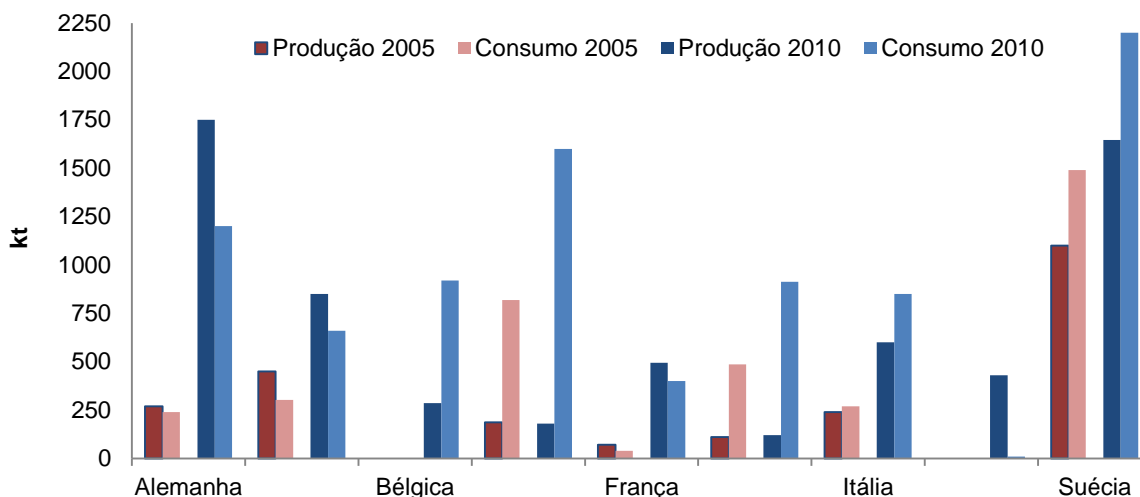
No âmbito deste trabalho, foi efetuada a densificação de resíduos de biomassa de pinheiro na forma de peletes.

### **2.1.3.1 O mercado de peletes no mundo e em Portugal**

De acordo com o relatório *Renewables 2014 – Global Status Report* [53], a produção global de peletes atingiu os 23,6 milhões de toneladas em 2013, o que representa um aumento de 13% em relação a 2012. O mesmo documento indica, que a produção dos países da União Europeia (EU-27) representa cerca de metade da produção global, seguindo-se os Estados Unidos e o Canadá, no seu conjunto com 33% da produção global.

No relatório *European Pellet Report* de 2012 [54], produzido pela AEBIOM no âmbito do projeto *Pellcert*, relativo à implementação do sistema de certificação ENplus, pode ler-se que cerca de dois terços da produção global de peletes é consumida na Europa, o que a torna, simultaneamente, no maior produtor e no maior consumidor de peletes do mundo. Uma análise dos dados contidos nesse documento permite concluir que a produção total na Europa a 27 mais que triplicou, entre o ano 2005 (2628 kt) e 2010 (9241 kt), sendo que o maior contributo provém de países como a Alemanha, a Suécia e a Áustria. O consumo também aumentou bastante, passando de 3835 kt em 2005 para 9817 kt em 2010, com o contributo principal dado pela Suécia, Dinamarca, Alemanha, Bélgica e Países Baixos.

O gráfico abaixo contém dados sobre a produção e consumo de peletes por parte dos atuais maiores produtores e consumidores da Europa, referentes aos anos 2005 e 2010.



**Figura 2.4** - Maiores produtores e consumidores de peletes na Europa em 2005 e 2010 (elaborado com dados provenientes de [54]).

Nesse relatório, é ainda referido que as exportações de peletes para a Europa têm aumentado (cerca de 50 %, entre 2009 e 2010), sendo a contribuição principal do Canadá, dos Estados Unidos e da Rússia. Também se mostra que existe um mercado ativo de peletes entre os países da EU-27, que cresceu cerca de 60% entre 2009 e 2010, e que se espera que continue a crescer, devido à contribuição da implementação da norma EN 14961-2. Portugal figura entre os países que mais exportam dentro da EU-27, juntamente com a Alemanha, a Letónia, a Estónia e Áustria.

De acordo com o relatório “A indústria e mercado dos peletes em Portugal” [38], elaborado pela ANPEB, foram produzidos em Portugal, no ano de 2012, aproximadamente 690 kt de peletes, o que representou um aumento de 8% em relação a 2011, tendo o consumo registado também um grande aumento (41%) de 2011 para 2012, com 73 kt consumidas. As perspetivas de evolução deste mercado são de um crescimento acentuado da produção, mas também do consumo, uma vez que em 2012 o consumo era de apenas 10% da produção. Para tal, espera-se uma contínua mudança de equipamentos que utilizam combustíveis fósseis, para equipamentos a peletes na produção de calor e vapor no meio doméstico e industrial, o que contribuirá também para o cumprimento das metas impostas pela Diretiva 2009/28/CE relativa à incorporação de fontes de energia renováveis no consumo de energia. O relatório sugere que a combustão combinada de peletes e carvão nas centrais termoelétricas constitui uma oportunidade de reduzir a dependência externa de energia e de aproveitar os recursos existentes em Portugal, que atualmente são exportados em larga escala para aplicações semelhantes no centro da Europa.

O documento aponta ainda uma preocupação importante relativa à disponibilidade de matéria-prima, e que é um aspeto relevante na motivação para a presente dissertação. Essa preocupação tem por base a constante redução da ocupação de pinheiro bravo nas florestas nacionais, visto que cerca de 80% dos cerca de 1400 kt da matéria-prima usada na produção de peletes anualmente, advém da fileira do pinho, sendo a restante proveniente de outras espécies,

como o choupo, o eucalipto, a acácia e o carvalho. Na visão da ANPEB, “a conjugação de uma gestão sustentável dos recursos existentes com a diversificação da matéria-prima disponível é a resposta para a manutenção e crescimento da indústria dos peletes como setor emergente da economia nacional, gerador de emprego e riqueza em zonas rurais, capaz de rentabilizar um recurso tão importante para Portugal, como a nossa Floresta.”

### **2.1.3.2 Certificação**

As principais preocupações com que um consumidor de peletes se depara estão relacionadas com as emissões geradas durante a combustão e as questões relacionadas com a manutenção dos equipamentos, uma vez que um combustível de má qualidade pode conduzir à emissão de substâncias perigosas, levar à formação de depósitos, facilitar a corrosão do equipamento ou provocar problemas em sistemas de alimentação automática.

Esta situação levou à necessidade da definição de normas para a qualidade dos peletes, e dos biocombustíveis sólidos no geral, que incidissem sobre os parâmetros que mais influenciam a sua qualidade, tais como: dimensões (diâmetro e comprimento), poder calorífico, densidade aparente, durabilidade, teor de cinzas ou composição química. Contudo, apenas alguns países implementaram normas de qualidade especificamente dedicadas a combustíveis sólidos, casos da Áustria, Suécia ou Alemanha, havendo outros que também desenvolveram alguns esforços no sentido de estabelecer algumas orientações e recomendações, casos da França e da Itália [55]. Verificavam-se, no entanto, diferenças na exigência em vários parâmetros de qualidade, de país para país, o que não favorecia a criação de um produto com características uniformes, acabando por sair prejudicada a expansão do mercado. Neste contexto, no sentido de uniformizar critérios e desenvolver um sistema de normalização europeu único para os biocombustíveis sólidos, a Comissão Técnica 335 do Comité Europeu de Normalização (CEN/TC 335) desenvolveu várias normas [56]:

- EN 14588:2010 – Terminologia, definições e descrições (1 norma);
- EN 14961 – Especificações e classes do combustível (6 normas no total, destacando-se as seguintes, apenas no que toca aos peletes):
  - EN 14961-1:2010 – Parte 1: Requisitos gerais;
  - EN 14961-2:2011 – Parte 2: Peletes de madeira para uso não industrial;
  - EN 14961-6:2012 – Parte 6: Peletes não lenhosas para uso não industrial;
- EN 15234 – Garantia de qualidade do combustível (6 normas no total, destacando-se as seguintes, apenas no que toca aos peletes):
  - EN 15234-1:2011 – Parte 1: Requisitos gerais;
  - EN 15234-2:2012 – Parte 2: Peletes de madeira para uso não industrial;
  - EN 15234-6:2012 – Parte 6: Peletes não lenhosas para uso não industrial;

Foram ainda criadas 2 normas relativas à amostragem e preparação de amostras, 15 normas relativas à determinação de propriedades físicas e mecânicas e 6 normas para determinação de propriedades químicas, sendo o comportamento de fusão das cinzas determinado de acordo com a especificação técnica CEN/TS 15370-1 [56]. A norma EN 14961-2 classifica os peletes em 3 classes: classe A1, aqueles cuja matéria-prima é madeira virgem ou resíduos de madeira sem tratamento químico e que possuem baixo teor de cinza e de azoto; classe A2, se já tiverem um teor de cinzas ou de azoto um pouco mais elevado; classe B, que inclui produtos lenhosos alvo de tratamento químico, embora os valores limite para os metais pesados sejam bastante rigorosos.

Para a aplicação da norma EN 14961-2, o sistema de certificação existente no nosso país é o sistema ENplus, cuja licença é propriedade da Associação Europeia de Biomassa (AEBIOM), que inclui o Conselho Europeu de Pelets (EPC - *European Pellet Council*). Por sua vez, o EPC concedeu à Associação Nacional de Peletes Energéticas de Biomassa (ANPEB) o direito de conceder a licença do selo ENplus a empresas elegíveis.

Tal como a norma EN 14961-2, o programa de certificação ENplus abrange as classes de qualidade A1, A2 e B. No entanto, refira-se que as exigências constantes na certificação ENplus vão além do estipulado na norma EN 14961-2 em alguns aspetos, como sejam, a obrigatoriedade de incluir os registos do comportamento de fusão das cinzas, o facto de a cinza usada nas análises ser produzida a 815 °C (e não a 550 °C) e o facto de no produto de classe B não ser permitido o uso de madeira tratada quimicamente [57].

Entre os vários parâmetros de qualidade dos peletes salientam-se:

- *Dimensões* (determinadas pela norma EN 16127:2012): influenciam a escolha do sistema de alimentação e da própria tecnologia de combustão, uma vez que peletes de maiores dimensões exigem sistemas de alimentação mais robustos e a combustão é mais demorada [58]. Refira-se que, por vezes, basta um pelete de maiores dimensões para bloquear um sistema de alimentação, especialmente se for um sistema pneumático [58].
- *Poder calorífico* (determinado pela norma EN 14918:2009): parâmetro que se pretende maximizar, pois é indicador da energia que se pode obter da combustão do produto, por unidade de massa.
- *Teor de cinzas* (determinado pela norma EN 14775:2009): influencia negativamente o poder calorífico e a logística relativa à sua remoção, podendo até originar problemas operacionais relacionados com formação de depósitos e corrosão, conforme a sua composição.
- *Durabilidade mecânica* (determinada pela norma EN 15210-1:2009): é uma medida da resistência dos peletes à abrasão e aos choques quando manuseadas durante o armazenamento ou durante o transporte [51]. Peletes com baixa durabilidade têm tendência a gerar grandes quantidades de finos.

- *Teor de finos* (determinado pela norma EN 15149-1:2010): são os agregados de partículas com dimensão inferior a 3,15 mm [58]. São originados, principalmente, quando manuseados durante o transporte e o armazenamento e a sua presença é indesejável pois podem causar falhas nos sistemas de alimentação e valores muito elevados podem mesmo originar combustão espontânea durante o armazenamento [51].
- *Densidade aparente* (determinada pela norma EN 15103:2009) e densidade unitária (determinada pela norma EN 15150:2011): a densidade aparente é definida como a massa de peletes contida num determinado volume, enquanto a densidade unitária se refere ao quociente entre a massa e o volume de um pelete [58]. Tanto a densidade aparente como a densidade unitária são afetadas pelo teor de humidade e pelo tamanho das partículas do material usado na sua produção, e também pela temperatura e pela pressão aplicada na compressão, sendo que humidade elevada e partículas maiores diminuem o valor destas densidades enquanto temperaturas e pressões elevadas têm o efeito oposto [51]. A densidade aparente influencia a logística e os custos associados ao transporte e armazenamento do produto, procurando-se que o seu valor seja o mais elevado possível. A densidade unitária influencia o comportamento durante a combustão, verificando-se que as partículas mais densas têm um tempo de queima mais longo [58].

### 2.1.3.3 Processo de produção de peletes

O processo de produção de peletes inclui pré-tratamentos, o processo de peletização propriamente dito e alguns tratamentos finais.

Na figura seguinte representa-se o esquema do processo, colocando em evidência as etapas principais do processo de produção: secagem, moagem, peletização, arrefecimento, peneiração e armazenagem/embalamento.

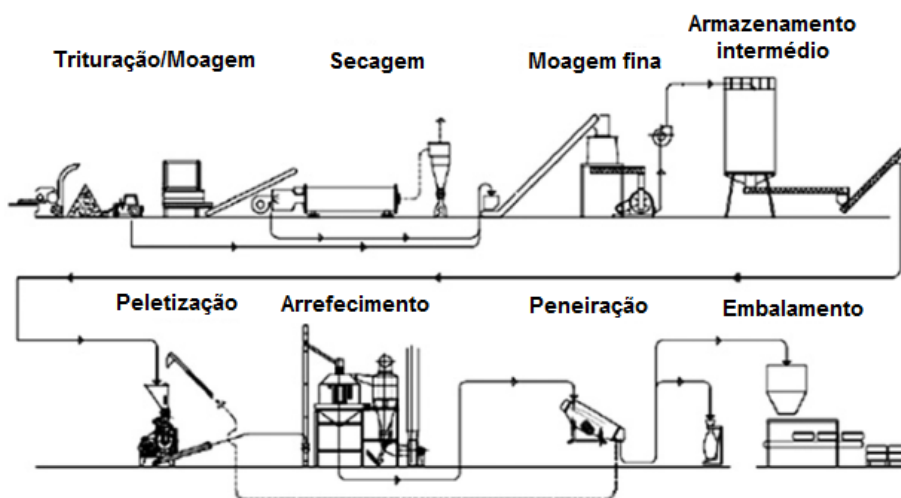


Figura 2.5 – Diagrama usual do processo de produção de peletes (adaptado de [59]).

#### 2.1.3.3.1 *Pré-tratamentos*

Os pré-tratamentos são necessários para melhorar as características de armazenagem e manuseamento, a logística associada ao transporte e alguns parâmetros de qualidade, como a durabilidade, a densidade aparente ou a densidade energética [51]. Entre possíveis pré-tratamentos, descrevem-se sucintamente a moagem, a secagem, condicionamento com adição de vapor ou de água, a explosão a vapor, o método AFEX (*Ammonia Fiber Explosion*) ou a adição de agentes ligantes.

##### *Moagem/Estilhaçamento*

Quando a biomassa usada são troncos de árvores, por exemplo, estes têm de ser estilhaçados, o que poderá fazer-se no local de recolha da biomassa ou na unidade de produção de peletes. De seguida, ou se procede imediatamente à secagem da estilha ou se faz uma primeira moagem, ainda com a matéria-prima verde, antes da operação de secagem. A segunda opção tem a vantagem de aumentar a uniformidade do teor de humidade das partículas e reduzir o seu diâmetro, favorecendo a eficiência da secagem subsequente [58]. De qualquer forma, após a secagem faz-se uma moagem mais fina para uniformizar o tamanho das partículas à entrada da peletizadora.

O tamanho das partículas influencia as suas características ligantes e as propriedades mecânicas dos peletes. Ao reduzir-se o tamanho das partículas quebra-se parcialmente a estrutura de lenhina e aumenta-se a área superficial exposta e o número de pontos de contacto, o que favorece a ligação entre as partículas [51]. São, normalmente, usados moinhos de martelos para proceder à uniformização do tamanho das partículas antes da peletização. Os valores habituais do diâmetro final das partículas situam-se próximo dos 4 mm, caso se pretendam peletes com 6 mm de diâmetro, sendo que quanto mais finas forem as partículas produzidas, maior será a quantidade de energia utilizada nesta operação [58].

##### *Secagem*

A secagem é uma operação necessária para se tentar obter o teor de humidade ótimo para uma densificação eficiente, de acordo com as características da biomassa e da tecnologia usada na peletização. Na literatura é indicado um intervalo entre 8-12% de humidade (em base húmida) para se obterem peletes de alta qualidade [60]. Caso se proceda, posteriormente, a um condicionamento que envolva adição de água ou vapor, deve ajustar-se a secagem para se obter um valor de humidade ligeiramente inferior ao valor ótimo (cerca de 2% inferior) [58].

Após a secagem é conveniente um armazenamento intermédio por um período entre 10 a 24 horas, para homogeneizar o teor de humidade nas partículas antes da etapa seguinte [58].

### *Condicionamento*

Antes da peletização, poderão ainda fazer-se outros tratamentos à biomassa, no sentido de melhorar a qualidade dos peletes obtidos, que poderão ser a adição de vapor de água, a explosão de vapor, a explosão das fibras com amoníaco ou a adição de agentes ligantes.

Um pré-aquecimento com adição de vapor ou água contribui para um produto final mais estável e mais denso [51]. Ao adicionar-se água ou vapor, forma-se uma camada líquida em torno das partículas, que vai penetrando, atenuando as irregularidades e favorecendo os mecanismos de ligação [58]. A adição de vapor favorece a quebra da estrutura lenhocelulósica da biomassa, facilitando a ação da lenhina como agente ligante natural durante a peletização, o que melhora as características de compressão da biomassa [51].

A técnica da explosão a vapor consiste em fazer passar vapor a alta pressão e temperatura pelas finas partículas de biomassa, num curto intervalo de tempo, após o qual ocorre uma descompressão súbita. O material expande rapidamente e esta expansão súbita provoca a rotura das estruturas macroscópicas das fibras do material e a quebra de ligações entre os vários componentes da fibra, bem como uma decomposição parcial das cadeias poliméricas, o que irá tornar a lenhina mais disponível para a sua ação ligante durante a peletização. Esta ativação da lenhina e as alterações estruturais contribuem de forma positiva para o estabelecimento de ligações entre as partículas, aumentando a durabilidade dos peletes [51].

A explosão das fibras com amoníaco (conhecido por método AFEX) é um método muito parecido com a explosão a vapor, mas usando amoníaco. Consegue quebrar-se a lenhina, remove-se parte da hemicelulose e altera-se a estrutura cristalina da celulose, o que favorece a densificação, devido à maior exposição da estrutura da celulose e ao aumento dos pontos de ligação através da lenhina [51].

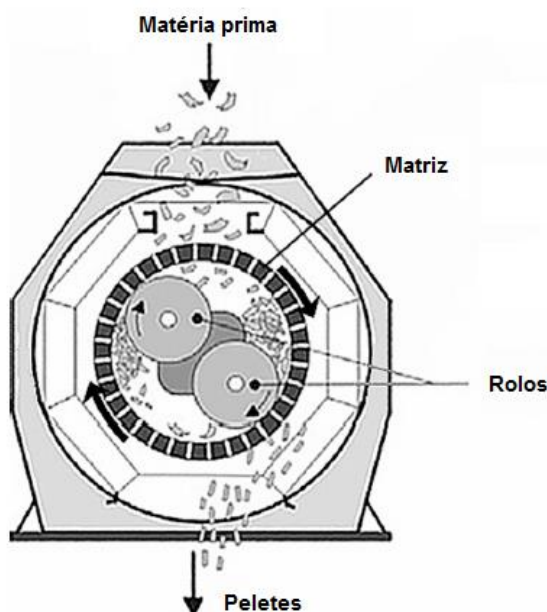
Mesmo podendo conter na sua constituição agentes ligantes naturais, como lenhina, amido ou proteínas, por vezes é necessário adicionar outros agentes no sentido de melhorar a durabilidade dos peletes ou de diminuir o consumo energético aquando da compressão e extrusão da matéria-prima. De acordo com a terminologia da norma europeia, desenvolvida pelo comité técnico CEN/TC 335, aditivos são materiais que melhoram a qualidade do combustível (as suas propriedades de combustão, por exemplo), reduzem as emissões ou aumentam a eficiência da produção [9]. Refira-se que, sempre que ocorra a introdução de aditivos, estes terão de vir discriminados no rótulo do produto.

#### *2.1.3.3.2 Peletização*

Nesta etapa, as partículas finas da biomassa previamente triturada são obrigadas a aglomerar-se, formando os peletes. Com esta operação pretende obter-se um biocombustível sólido homogêneo quanto à sua forma, dimensões e teor de humidade. De acordo com a norma

EN 14961-2, tentam produzir-se peletes cilíndricos, com diâmetro de 6 ou 8 mm e comprimento entre 3,15 e 40 mm [9].

A peletizadora consiste numa matriz de aço perfurada, que pode ser anelar ou plana (embora a anelar seja a mais comum [51]) e com um ou dois rolos no interior (Figura 2.6). A rotação da matriz e dos rolos força as partículas a passar pelos orifícios (canais cilíndricos) e, à saída da matriz, o material extrudido é cortado por lâminas, formando-se os peletes [51].



**Figura 2.6** – Esquema de funcionamento de uma peletizadora (adaptado de [61]).

Este processo gera calor, devido à fricção e às elevadas pressões que se atingem (na ordem dos 210 a 450 MPa), podendo atingir-se temperaturas de operação superiores a 100°C [61]. Estas temperaturas poderão potenciar a ação ligante da lenhina (que apresenta uma temperatura de amolecimento em torno dos 130 °C, tendo em conta 10% de humidade nas condições de operação), evitando a adição de outros agentes ligantes, mas podem não ser fáceis de alcançar [58], daí a necessidade de um condicionamento com adição de vapor ou outro, como já foi descrito no ponto anterior.

#### 2.1.3.3.3 *Tratamentos finais*

Uma vez formados os peletes, estes serão arrefecidos, peneirados e depois armazenados ou embalados.

##### *Arrefecimento*

À saída da peletizadora, os peletes poderão encontrar-se a temperaturas bastante elevadas, dependendo da tecnologia usada e dos parâmetros de operação. O arrefecimento irá diminuir o teor

de humidade, que se pretende estabilizar em valores inferiores a 10%, já tendo em conta alguma absorção posterior de humidade do ar [9]. O arrefecimento irá provocar também a recristalização e o aumento da viscosidade de alguns componentes [62], ajudando o material a manter a sua nova forma, contribuindo, assim, para o aumento da durabilidade mecânica. São normalmente usados arrefecedores de ar em contracorrente, nos quais se faz entrar ar seco pela parte inferior, que irá contactar com os peletes, que caem por gravidade pela parte superior [58].

#### *Peneiração*

Esta é uma operação importante para separar partículas finas que se encontrem misturadas com os peletes, antes da armazenagem em silos ou antes do embalamento. Os finos e os fragmentos recolhidos podem retornar ao secador ou à peletizadora, devendo ter-se em atenção que se nesta operação estes atingirem 3% do produto final, tal poderá indiciar algum problema com a matéria-prima ou com o processo, que terá de ser corrigido [59]. Refira-se que em uso não industrial o teor de finos não pode exceder o valor de 1% em massa, de acordo com a norma EN 14961-2 [9].

#### *Embalamento/Armazenagem*

A etapa final do processo de peletização é a sua armazenagem em silos (caso sejam para ser fornecidos a granel) ou o seu embalamento em sacos (tipicamente de 15 kg, para uso doméstico ou aplicações em pequena escala, ou em *big bags* de 700-1000 kg, para uso industrial). Este embalamento pode ser manual, semi-automático ou totalmente automático, dependendo das dimensões da instalação [59].

### **2.1.4 Torrefação e peletização**

A torrefação e a peletização, são processos que parecem complementar-se, tendo em conta os prós e os contras dos produtos que originam [37].

Como já foi referido, a torrefação aumenta a densidade energética da biomassa, numa base mássica. No entanto, o mesmo já não acontece numa base volumétrica, pois apenas ocorre uma ligeira diminuição do volume durante o processo. Por outro lado, apesar do melhoramento das características de moabilidade introduzidas com a torrefação, a biomassa torrefeita tem a desvantagem de apresentar uma baixa resistência mecânica e tendência para formar poeiras. Desta forma, do ponto de vista da torrefação a introdução da etapa de densificação é vantajosa, uma vez que contribui para ultrapassar estes dois problemas [37].

Do ponto de vista da peletização, a implementação da torrefação contribui para evitar a degradação biológica dos peletes, como já foi referido. Além disso, o facto de a torrefação poder ser aplicada a uma vasta variedade de biomassa, incluindo folhosas, coníferas, herbáceas ou resíduos, permite que o leque de matérias primas possíveis de serem usadas para densificação aumente

significativamente [37]. O facto de a torrefação deixar a biomassa com características mais parecidas com as do carvão também possibilita a sua incorporação em maior percentagem em sistemas de co-combustão com o carvão [36].

Está reportado que a densificação de biomassa torrefeita pode originar peletes com uma densidade energética entre 15 a 18,5 GJ/m<sup>3</sup>, que é um valor bastante superior à densidade energética dos peletes convencionais, que tipicamente varia entre 8 a 11 GJ/m<sup>3</sup>, embora ainda um pouco inferior, por exemplo, à do carvão betuminoso, 21 – 22 GJ/m<sup>3</sup> [37].

Existem dois caminhos possíveis para integrar os dois processos: ou se introduz a torrefação antes da densificação ou depois da densificação. Os estudos que se apresentam de seguida dizem respeito a estas duas opções.

No que respeita ao fabrico de peletes a partir de biomassa torrefeita, Peng e colaboradores [63], que estudaram a torrefacção e densificação de diferentes espécies de coníferas, verificaram um efeito negativo na compressão da biomassa e na qualidade dos peletes obtidos a partir da biomassa torrefeita. Após torrefacção na gama 240 – 340 °C durante 1 hora, verificaram um aumento do poder calorífico superior e da hidrofobicidade com a temperatura usada, mas à custa de uma acentuada perda de massa e da diminuição do rendimento energético e da rigidez dos peletes. Os autores referem a necessidade de se efetuar a compressão a temperaturas mais elevadas (170 – 230 °C) do que o efetuado com a biomassa não torrefeita ou de se ter de adicionar água para melhorar o processo de compressão (com cerca de 10% de humidade a compressão já poderá ser feita a aproximadamente 110 °C).

Também Li e co-autores reportam que as alterações introduzidas em serradura pela torrefacção na gama de 260 a 300 °C com tempos de residência entre 10 a 90 minutos, tiveram um impacto negativo, tanto no processo de compressão como nas propriedades dos próprios peletes. Constataram uma diminuição da densidade unitária dos peletes e um aumento considerável da energia requerida para comprimir a matéria-prima, devido ao aumento do atrito nos canais da matriz, tendo os autores atribuído a explicação à perda de água e de compostos de baixo ponto de fusão, que atuavam como agentes ligantes durante a compressão. Igual conclusão, obtiveram Stelte e colaboradores [64], no caso de peletes produzidos a partir de estilha de abeto sujeita a torrefacção na gama de 250 a 300 °C durante 2 horas. Estes referem que a decomposição provocada na biomassa leva a uma acentuada redução de grupos hidroxilo nas cadeias poliméricas, o que reduz as possibilidades de estabelecimento de pontes de hidrogénio e que a perda de humidade prejudica o estabelecimento de pontes sólidas entre partículas adjacentes, uma vez que dificulta a interdifusão dos polímeros entre as partículas. Os autores indicam como uma das medidas para contornar o problema o uso de aditivos, que, idealmente, se liguem entre a superfície hidrofóbica e os grupos polares remanescentes das cadeias poliméricas da biomassa, tais como ácidos gordos de cadeia curta ou monoglicerídeos.

No que toca à aplicação da torrefação após o fabrico dos peletes, Shang e co-autores [65] verificaram um aumento do poder calorífico superior dos peletes com o aumento de temperatura de torrefação, estudada na gama 230 – 270 °C com um tempo de residência de 1 hora, embora acompanhado por uma diminuição da durabilidade mecânica e de uma acentuada diminuição do rendimento mássico e energético. De forma a preservar energia nos peletes os autores sugerem a realização da torrefação a temperaturas inferiores a 250 °C ou menores tempos de residência.

No entanto, um estudo de Ghiasi e colaboradores [66], que comparou o fabrico de peletes da conífera *Pseudotsuga menziesii* (abeto de Douglas) pelos dois caminhos referidos, conclui que a aplicação da torrefação após a densificação originou peletes com boa durabilidade mecânica, maior poder calorífico, menor teor de humidade e maior hidrofobicidade. Além disso, a torrefação dos peletes mostrou ser o caminho energeticamente mais eficiente. Os autores verificaram que a diminuição da energia requerida na etapa de moagem, ao fazer-se a torrefação antes da densificação, não é suficiente para compensar o maior consumo energético necessário na secagem da biomassa antes da torrefação e na compressão da biomassa torrefeita. Os autores referem, ainda, que a compressão da biomassa torrefeita só foi possível realizar-se com um consumo energético aceitável através da introdução de um agente ligante, o que não é necessário quando se aplica a torrefação após a densificação.

Neste trabalho foi estudada a aplicação da torrefação após a densificação de resíduos de biomassa de pinheiro.

## 2.2 Objetivo

O objetivo deste capítulo é estudar o impacte da torrefação nas propriedades caloríficas, mecânicas e materiais de biomassa de arundo e de palmeira e também de peletes de resíduos de pinheiro.

## 2.3 Metodologia

### 2.3.1 Identificação da matéria-prima utilizada

No presente trabalho foi utilizada biomassa de arundo (*Arundo donax* L.) e de palmeira (*Phoenix canariensis*) e ainda biomassa residual de pinheiro, tendo em vista a sua valorização energética ou material.

O arundo foi colhido e disponibilizado pela Câmara Municipal de Almada em dezembro de 2014. Foi entregue na forma de estilha e incluía caules e folhas, tendo sido analisado sem se efetuar qualquer separação destes componentes (Tabela 2.1).

As palmeiras foram recolhidas no *campus* da FCT entre os meses de dezembro de 2014 e janeiro de 2015 (Figura 2.7), ficando a secar ao ar até se iniciar a sua análise em março de 2015. No caso das palmeiras, foi feita a análise em separado de duas partes representativas do seu tronco: o tronco propriamente dito (TP) e as bainhas das folhas (BP) (Tabela 2.1).







**Figura 2.7** – Recolha e transporte das palmeiras no *campus* da FCT.

A biomassa residual de pinheiro consistiu no material de base usado no fabrico dos peletes. Trata-se, essencialmente, de biomassa proveniente de material em fim de vida (tal como paletes, caixas de fruta ou madeira de demolição) ou de resíduos industriais da transformação da madeira, misturada com pó de madeira de pinheiro proveniente do IKEA. Na produção dos peletes analisados neste trabalho foi usada uma mistura de 60% de biomassa residual de pinheiro, com 40% de humidade, com 40% de pó do IKEA, com 5% de humidade. Esta mistura será denominada por MIXCMC.

Na Tabela 2.1 apresentam-se os códigos atribuídos às diferentes biomassas e respetivas designações, assim como o seu aspeto antes e após a moagem, efetuada até se obter um tamanho de partícula inferior a 4 mm, para homogeneizar as amostras.

**Tabela 2.1** – Diferentes biomassas estudadas e respetivos códigos e designações.

 <p data-bbox="448 555 1185 584"><b>A</b> – Arundo (à esquerda, como recebido; à direita, depois de moído).</p>
 <p data-bbox="256 875 1374 904"><b>TP</b> – Tronco de palmeira (à esquerda, depois de destroçado do toro original; à direita, depois de moído).</p>
 <p data-bbox="268 1196 1362 1252"><b>BP</b> – Bainhas das folhas de palmeira (à esquerda, depois de separadas do tronco; à direita, depois de moídas).</p>
 <p data-bbox="245 1543 1388 1626"><b>MIXCMC</b> - Material de base usado na fábrica para produção de peletes (à esquerda, biomassa residual de pinheiro proveniente de material em fim de vida; ao meio, pó de madeira de pinheiro proveniente do IKEA; à direita, aspeto da mistura final usada).</p>

### 2.3.2 Produção dos peletes

Os peletes analisados neste trabalho foram produzidos a partir da biomassa residual de pinheiro na unidade industrial da empresa Casal & Carreira Biomassa, Lda., situada em Alcobaça, que apresenta uma capacidade máxima de produção de 3,5 ton/h.

Depois de rececionada e de ter dado entrada na linha de produção, a matéria-prima passou por um separador magnético, onde foram extraídos metais ferrosos e por um crivo de separação de densidades, de onde foram extraídos plásticos e outros refugos leves. A fração de menor granulometria (< 10 mm) foi admitida ao moinho, para uma moagem mais fina (< 4 mm), enquanto as partículas de maiores dimensões foram trituradas e retornaram ao crivo, até terem atingido a granulometria correta. Depois da moagem fina a biomassa foi admitida à densimétrica, para separar as areias contaminantes e, de seguida, armazenada no depósito de alimentação à peletizadora. Na peletizadora, a biomassa foi densificada e os peletes extrudidos através de uma matriz anelar com orifícios de 6 mm, tendo-se atingido temperaturas de cerca de 90 °C. Por fim, os peletes foram arrefecidos até à temperatura ambiente na unidade de arrefecimento, peneirados, para eliminar partículas finas e, por fim, armazenados em silo ou embalados em sacos de 25 kg ou em *big bags* de 1 ton e guardados em armazém.

Na Figura 2.8 está representado um diagrama que resume as principais etapas do processo e a Figura 2.9 ilustra algum equipamento mencionado.

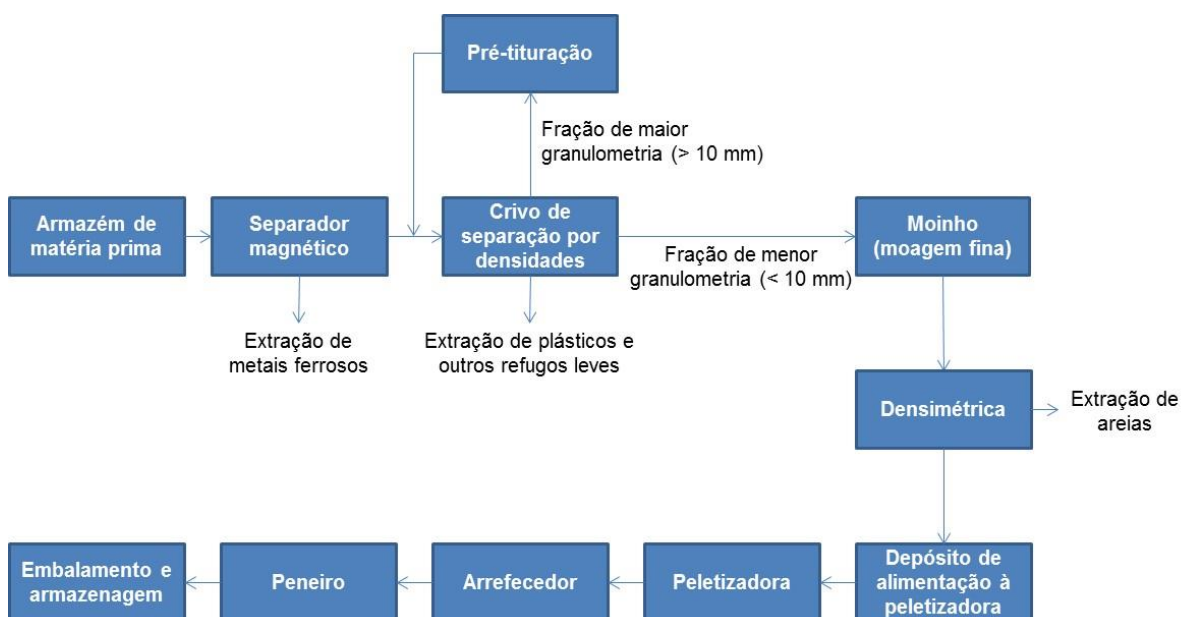


Figura 2.8 – diagrama do processo de produção de peletes.



**Figura 2.9** – Alguns equipamento usado no processo. Em cima, da esquerda para a direita: separador magnético; crivo de separação por densidade (à direita) e recirculação para trituração (à esquerda); unidade de moagem; interior da peletizadora. Em baixo, da esquerda para a direita: pormenor da matriz anelar; unidade de arrefecimento; peneiro; armazém.

### 2.3.3 Torrefação e carbonização a baixa temperatura da biomassa e dos peletes

Antes de se proceder ao tratamento térmico as amostras de biomassa foram moídas (moinho de café Taurus aromatik) e peneiradas, até se obterem partículas inferiores a 4 mm. Cerca de 5 g de cada biomassa foram pesados numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S,  $d = 0,1$  mg) e colocados em cadinhos de porcelana. Os cadinhos com amostra foram tapados e, de seguida, colocados numa mufla (Nabertherm) para serem submetidos a torrefação/carbonização.

Foram usadas temperaturas de 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C e tempos de residência de 15, 30, 60 e 90 minutos. A codificação das diferentes amostras fez-se com a seguinte nomenclatura: “XT/t”, em que “X” designa a amostra, “T” a temperatura usada em °C e “t” o tempo de residência em minutos. Por exemplo, A200/60 representa arundo tratado a 200 °C durante 60 minutos.

No final de cada ensaio, realizados sempre em triplicado, deixou-se arrefecer a biomassa tratada até à temperatura ambiente e procedeu-se a nova pesagem na balança analítica. Repetiram-se os ensaios até se obter produto em quantidade suficiente para as análises posteriores.

A torrefação dos peletes foi efetuada de forma semelhante ao efetuado com a restante biomassa, embora se tenha utilizado uma gama de temperaturas e de tempos de residência diferente: 200, 225 e 250 °C durante 30 e 60 min.

## 2.3.4 Caracterização das amostras de biomassa e dos peletes, antes e após os tratamentos térmicos

### 2.3.4.1 *Análise imediata*

As determinações referentes à análise imediata foram efetuadas à biomassa não sujeita a tratamento térmico (após moagem e peneiração até obtenção de partículas inferiores a 4 mm) e à biomassa tal como obtida após o tratamento. No caso dos peletes procedeu-se à sua moagem e crivagem, tal como efetuado para a restante biomassa. Foi usada uma estufa (Memmert, tipo U - 30, 220 V, 50/60 Hz, 1400 W,  $T_{\text{máx}} = 220$  °C) para a determinação do teor de humidade e uma mufla (Nabertherm) para a determinação do teor de matéria volátil e do teor de cinzas. Para todas as pesagens foi usada uma balança analítica (Mettler Toledo AB204 - S,  $d = 0,1$  mg).

A determinação do teor de matéria volátil e do teor de cinzas foi feita a partir da biomassa seca, pelo que o valor destes parâmetros (e também o valor do teor de carbono fixo, obtido por diferença) se encontra em base seca, bs.

Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

#### 2.3.4.1.1 *Teor de humidade*

A determinação do teor de humidade,  $M$  (%), foi realizada de acordo com a norma EN 14474-2:2009. Colocaram-se aproximadamente 10 g de amostra em caixas de Petri, previamente secas a  $105 \pm 2$  °C durante 1 h na estufa e pesadas na balança analítica após arrefecimento em excicador ( $m_1$ ). As caixas de Petri com amostra foram, de seguida, pesadas ( $m_2$ ) e colocadas na estufa a  $105 \pm 2$  °C, durante 12h. Após esse período, foram retiradas da estufa, arrefecidas até à temperatura ambiente em excicador e novamente pesadas para se obter a massa de amostra sem humidade ( $m_3$ ). Considera-se o protocolo terminado quando se atinge massa constante.

O teor de humidade foi calculado através da seguinte equação:

$$M(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2.1)$$

#### 2.3.4.1.2 *Teor de matéria volátil*

O teor de matéria volátil,  $MV$  (%), foi determinado com base no procedimento da norma EN 15148:2009. Colocou-se aproximadamente 1 g de amostra em cadinhos de porcelana com tampa, previamente calcinados na mufla a  $900 \pm 10$  °C durante 7 min e pesados após arrefecimento em excicador ( $m_4$ ). Os cadinhos com amostra (e com tampa, de forma a ter-se uma atmosfera pobre em oxigénio) foram pesados na balança analítica ( $m_5$ ) e colocados na mufla também a  $900 \pm 10$  °C

durante 7 min. Depois de arrefecidos até à temperatura ambiente, procedeu-se à pesagem dos cadinhos tapados na balança analítica ( $m_6$ ).

O teor de matéria volátil presente na amostra foi calculado pela equação 2.2:

$$MV(\%) = \frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} \times 100 \quad (2.2)$$

#### 2.3.4.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas,  $A$  (%), foi determinado com base numa adaptação do procedimento da norma EN 14775:2009, tendo-se efetuado uma combustão completa em cadinhos de porcelana na mufla à temperatura de  $550 \pm 10$  °C, na presença de oxigénio do ar em excesso relativamente à necessidade estequiométrica (cadinhos sem tampa). Adicionou-se cerca de 1 g de amostra a cadinhos de porcelana, previamente calcinados a  $550 \pm 10$  °C durante 60 min e pesados na balança analítica após arrefecimento até à temperatura ambiente em excicador ( $m_7$ ). Os cadinhos com amostra foram pesados ( $m_8$ ) e colocados na mufla, incinerando-se as amostras a  $550 \pm 10$  °C durante 120 minutos. Após este período, os cadinhos foram retirados da mufla, arrefecidos até temperatura ambiente e, de seguida, pesados ( $m_9$ ). Em caso de combustão visivelmente incompleta, repetiu-se o aquecimento a 550 °C por períodos de 1 h, até que as cinzas apresentassem uma tonalidade branca ou atingissem massa constante.

O teor de cinzas calculou-se pela equação abaixo.

$$A(\%) = \frac{m_9 - m_7}{m_8 - m_7} \times 100 \quad (2.3)$$

#### 2.3.4.1.4 Teor de carbono fixo

A determinação do teor de carbono fixo,  $CF$  (%), foi efetuada por diferença entre 100 % e a soma dos teores de matéria volátil e de cinzas, em base seca. Esta relação está discriminada na seguinte equação:

$$CF(\%) = 100 - (A(\%) + MV(\%)) \quad (2.4)$$

#### 2.3.4.2 Análise elementar

A determinação dos teores de azoto (N), carbono (C), hidrogénio (H) e enxofre (S), presentes em cada amostra foi realizada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, com recurso a um analisador elementar (Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 112 CHNS series). Em cada análise usaram-se 3 mg de amostra homogeneizada e todas as amostras foram analisadas em duplicado. Os valores médios e desvios-padrão são expressos em % m/m, bs.

O teor de oxigénio,  $O$  (%), é calculado por diferença, através da equação 2.5:

$$O(\%) = 100 - N(\%) - C(\%) - H(\%) - S(\%) \quad (2.5)$$

### 2.3.4.3 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior, PCS (MJ/kg, bs), foi calculado a partir da correlação proposta por J. Parikh e colaboradores [67], que incluiu no seu estudo um elevado número de materiais, nomeadamente várias espécies de biomassa carbonizada. Essa correlação traduz-se pela equação abaixo:

$$PCS(\text{MJ/kg, bs}) = 0,3536 \times CF(\%) + 0,1559 \times MV(\%) - 0,0078 \times A(\%) \quad (2.6)$$

Sendo  $CF$  (%),  $MV$  (%) e  $A$  (%), respetivamente, os teores de carbono fixo, de matéria volátil e de cinzas, em base seca.

### 2.3.4.4 Propriedades mecânicas dos peletes

#### 2.3.4.4.1 Durabilidade mecânica

A durabilidade mecânica dos peletes foi determinada colocando 100 g de peletes, previamente peneirados manualmente numa peneira analítica de 4 mm (Retsch), numa peneira vibratória (Retsch) durante 10 min, usando uma peneira analítica de 4 mm (Retsch) em conjunto com outra de 500  $\mu\text{m}$  (Retsch), para melhor caracterizar as partículas finas produzidas.

Mediu-se a massa inicial ( $m_{pi}$ ) e final ( $m_{pf}$ ) de peletes, sendo a durabilidade mecânica dada pela percentagem de peletes que sobram após a peneiração, a partir da equação seguinte:

$$\text{Durabilidade mecânica}(\%) = \frac{m_{pf}}{m_{pi}} \times 100 \quad (2.7)$$

Os ensaios foram realizados em duplicado.

#### 2.3.4.4.2 Teor de finos dos peletes

A determinação do teor de finos fez-se seguindo um método baseado na norma EN 15210-1:2009. Uma amostra de aproximadamente 100 g foi manualmente peneirada com uma peneira analítica de 4 mm (Retsch), garantindo a separação das partículas finas sem a formação de mais partículas devido a uma peneiração demasiado intensiva. A massa de peletes utilizada ( $m_p$ ) foi determinada na balança analítica (Mettler Toledo AB204 - S,  $d = 0,1$  mg), assim como a massa de finos obtida ( $m_F$ ), sendo o teor de finos dado pela equação abaixo:

$$\text{Teor de finos}(\%) = \frac{m_F}{m_p} \times 100 \quad (2.8)$$

Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

#### 2.3.4.4.3 Densidade aparente

A densidade aparente, dos peletes foi determinada seguindo um método baseado na norma EN 15103. Os peletes foram largados de uma altura de 10 a 20 cm para o interior de uma proveta de plástico de 500 cm<sup>3</sup>, até se ultrapassar ligeiramente o traço de referência. De seguida a proveta foi largada 3 vezes a partir de uma altura de 15 cm, de forma a compactar os peletes. Sempre que depois deste processo os peletes ficaram abaixo do traço de referência, foram adicionados mais e repetiu-se o procedimento.

A massa de peletes contida na proveta foi determinada na balança (KERN FKB, d = 0,1 g) através da diferença entre a massa da proveta com peletes ( $m_{\text{proveta+p}}$ ) e a massa da proveta sem peletes ( $m_{\text{proveta}}$ ). A densidade aparente foi calculada recorrendo à equação seguinte:

$$\text{Densidade aparente}(kg/m^3) = \frac{m_{\text{proveta+p}} - m_{\text{proveta}}}{V} \quad (2.9)$$

Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

### 2.3.5 Impacte da torrefação e da carbonização a baixa temperatura na granulometria da biomassa de arundo e palmeira

No caso da biomassa de palmeira foram cortados pedaços do tronco e das bainhas das folhas em forma de cubos com cerca de 2 a 3 cm de lado, que foram depois submetidos ao tratamento térmico durante 30 min, às temperaturas de 200, 250, 300 e 350 °C. No caso da biomassa de arundo, esta foi submetida ao tratamento térmico tal como recebida (na forma de estilha).

Uma vez terminada a torrefação/carbonização e a biomassa arrefecida até à temperatura ambiente, foi feita a sua moagem (moinho de café Taurus aromatik), nas mesmas condições para todas as amostras. De forma a evitar um sobreaquecimento do moinho, a moagem foi realizada por 3 períodos de 5 segundos. De seguida, uma amostra de massa conhecida foi colocada numa peneira vibratória (Retsch) com um sistema de peneiras analíticas (Retsch) com dimensões de 4000, 500, 250, 100 e 50 μm, efetuando-se a peneiração durante 10 min. Findo este tempo, determinou-se a massa de amostra recolhida em cada peneira e a fração inferior a 50 μm.

### 2.3.6 Rendimento mássico e energético da torrefação/carbonização da biomassa de arundo e palmeira e dos peletes

O rendimento mássico da torrefação/carbonização,  $\eta_m(\%)$ , representa a fração de biomassa que sobra após o processo. Foi determinado, em base húmida, de acordo com a equação 2.10 e em base seca, pela equação 2.11:

$$\eta_m(\%, \text{bh}) = \frac{m_t}{m_i} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\eta_m(\%, \text{bs}) = \frac{m_t \times (100 - M_t(\%))}{m_i \times (100 - M_i(\%))} \times 100 \quad (2.11)$$

em que  $m_t$  e  $M_t(\%)$  representam a massa e o teor de humidade da biomassa após o tratamento térmico e  $m_i$  e  $M_i(\%)$  representam as mesmas grandezas relativamente à biomassa não tratada.

O rendimento energético da torrefação/carbonização,  $\eta_e(\%)$ , representa a fração da energia presente na quantidade de material que sobra após o tratamento térmico, relativamente à energia presente na quantidade de biomassa inicial. É determinado, em base seca, pela equação 2.12:

$$\eta_e(\%, \text{bs}) = \eta_m(\%, \text{bs}) \times \frac{PCS_t}{PCS_i} \quad (2.12)$$

em que  $PCS_t$  e  $PCS_i$  (MJ/kg, bs) representam, respetivamente, o poder calorífico superior da biomassa após e antes do tratamento térmico.

## 2.4 Resultados e discussão

### 2.4.1 Torrefação e carbonização a baixa temperatura da biomassa de arundo e palmeira

Nas Figuras 2.10 – 2.12 mostra-se o aspeto da biomassa verde e após submetida aos diferentes tratamentos térmicos. Em todos os casos se verificou um escurecimento da biomassa com o aumento do tempo de residência ou com o aumento da temperatura do tratamento. Contudo, a temperatura é, claramente, o parâmetro que mais influencia o aspeto final da biomassa, verificando-se um escurecimento acentuado com o seu aumento, para qualquer tempo de residência.

Observa-se, também, que nas condições extremas de temperatura o aspeto da biomassa parece ser pouco influenciado pelo tempo de residência. A 200 °C o escurecimento da biomassa é mais notório apenas para tempos de residência a partir de 60 min, enquanto que a 350 °C a biomassa já está praticamente de cor preta ao fim de 15 min de tratamento.

É de notar, ainda, que a biomassa apresenta um aspeto final pouco uniforme para os tratamentos feitos com tempos de residência inferiores a 60 min, sobretudo no caso dos ensaios feitos a 200 e 250 °C.



**Figura 2.10** - Aspeto do *Arundo* (A), antes e após os tratamentos térmicos.



**Figura 2.11** - Aspeto do tronco de palmeira (TP), antes e após os tratamentos térmicos.



Figura 2.12 - Aspeto das bainhas das folhas de palmeira (BP), antes e após os tratamentos térmicos.

#### 2.4.1.1 Caracterização das amostras da biomassa de arundo e palmeira, antes e após o tratamento térmico

A composição aproximada, a composição elementar e o poder calorífico superior são propriedades importantes que permitem obter uma primeira impressão sobre o uso destas biomassas como combustível. Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para estes parâmetros, para a biomassa de arundo e de palmeira.

##### 2.4.1.1.1 Composição aproximada e poder calorífico

Nas tabelas seguintes (Tabelas 2.2 – 2.4) apresentam-se os resultados, tratados estatisticamente através de análise de variância (ANOVA unidirecional,  $p < 0,05$ , SPSS), relativos à análise aproximada e ao poder calorífico da biomassa de arundo e palmeira, antes e após o tratamento térmico aplicado.

O tempo de residência de 60 min foi aquele a partir do qual foram mais evidentes e uniformes as alterações provocadas no aspeto da biomassa. Também Chen e Kuo [46], num estudo feito com diversas biomassas (bambu, salgueiro, casca de coco e madeira de figueira), reportam que o período de maior atividade reacional decorre no período inicial do tratamento, prolongando-se até à primeira hora, a partir da qual essa atividade diminui. Com base nestes factos, foi decidido avaliar o impacte da temperatura dos tratamentos na composição imediata e no poder calorífico da biomassa, para o tempo de residência de 60 minutos. Um estudo de pirólise de Jeguirim e Trouvé [68] com arundo e outro de El May e colaboradores [69] com diversa biomassa proveniente de outra espécie de palmeira (*Phoenix dactylifera*), mostram que a perda de massa mais significativa ocorre próximo dos 300 °C, pelo que foi selecionada esta temperatura para o estudo do efeito do tempo de residência.

**Tabela 2.2** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise aproximada e ao poder calorífico do arundo (A), para a biomassa original e para a sujeita a tratamento térmico.

Amostra	M (% m/m, bh)	MV (% m/m, bs)	A (% m/m, bs)	CF (% m/m, bs)	PCS (MJ/kg)
A	9,71±0,06 <sup>e</sup>	74,37±1,18 <sup>e</sup>	8,30±0,77 <sup>a</sup>	17,33±0,84 <sup>a</sup>	17,66±0,20 <sup>a</sup>
A200/60	1,99±0,10 <sup>b,c</sup>	75,54±0,13 <sup>e</sup>	7,10±0,63 <sup>a</sup>	17,37±0,72 <sup>a</sup>	17,86±0,24 <sup>a</sup>
A250/60	2,60±0,12 <sup>c</sup>	65,10±0,74 <sup>d</sup>	8,61±0,22 <sup>a</sup>	26,29±0,75 <sup>b</sup>	19,38±0,16 <sup>b</sup>
A300/15	2,40±0,05 <sup>b,c</sup>	66,61±2,05 <sup>d</sup>	8,57±0,68 <sup>a</sup>	24,82±1,67 <sup>b</sup>	19,09±0,30 <sup>b</sup>
A300/30	2,05±0,08 <sup>b,c</sup>	55,79±2,49 <sup>c</sup>	12,95±0,18 <sup>b</sup>	31,26±2,34 <sup>c</sup>	19,65±0,44 <sup>b</sup>
A300/60	1,82±0,12 <sup>b</sup>	48,26±1,73 <sup>b</sup>	14,03±1,15 <sup>b</sup>	37,71±1,44 <sup>d</sup>	20,75±0,36 <sup>c,d</sup>
A300/90	3,57±0,66 <sup>d</sup>	45,06±1,09 <sup>b</sup>	17,43±1,27 <sup>c</sup>	37,51±2,32 <sup>d</sup>	20,15±0,66 <sup>b,c</sup>
A350/60	0,95±0,18 <sup>a</sup>	33,65±0,77 <sup>a</sup>	20,35±0,91 <sup>d</sup>	46,00±1,38 <sup>e</sup>	21,35±0,41 <sup>d</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.3** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise aproximada e ao poder calorífico do tronco de palmeira (TP), para a biomassa original e para a sujeita a tratamento térmico

Amostra	M (% m/m, bh)	MV (% m/m, bs)	A (% m/m, bs)	CF (% m/m, bs)	PCS (MJ/kg)
TP	16,18±0,26 <sup>d</sup>	80,23±0,44 <sup>d</sup>	9,80±0,26 <sup>a</sup>	9,93±0,47 <sup>a</sup>	15,93±0,12 <sup>a</sup>
TP200/60	3,03±0,06 <sup>c</sup>	77,70±1,25 <sup>d</sup>	10,10±0,10 <sup>a</sup>	12,13±1,16 <sup>a,b</sup>	16,33±0,21 <sup>a</sup>
TP250/60	2,80±0,00 <sup>c</sup>	69,37±0,84 <sup>c</sup>	13,77±0,32 <sup>b</sup>	16,87±0,80 <sup>b,c</sup>	16,67±0,15 <sup>a</sup>
TP300/15	1,90±0,00 <sup>a,b</sup>	69,07±1,82 <sup>c</sup>	13,70±0,35 <sup>b</sup>	17,20±1,44 <sup>b,c</sup>	16,77±0,25 <sup>a</sup>
TP300/30	1,87±0,15 <sup>a,b</sup>	65,00±3,02 <sup>c</sup>	15,33±0,06 <sup>c</sup>	19,63±3,13 <sup>c</sup>	16,93±0,61 <sup>a</sup>
TP300/60	2,17±0,06 <sup>b</sup>	48,73±1,52 <sup>b</sup>	18,43±0,23 <sup>d</sup>	32,83±1,70 <sup>d</sup>	19,07±0,35 <sup>b</sup>
TP300/90	1,77±0,06 <sup>a</sup>	45,20±1,15 <sup>b</sup>	20,10±0,46 <sup>e</sup>	34,73±1,56 <sup>d</sup>	19,17±0,35 <sup>b</sup>
TP350/60	2,10±0,10 <sup>a,b</sup>	39,07±3,98 <sup>a</sup>	23,00±1,25 <sup>f</sup>	37,93±4,23 <sup>d</sup>	19,33±0,90 <sup>b</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.4** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise aproximada e ao poder calorífico das bainhas das folhas de palmeira (BP), para a biomassa original e para a sujeita a tratamento térmico.

Amostra	M (% m/m, bh)	MV (% m/m, bs)	A (% m/m, bs)	CF (% m/m, bs)	PCS (MJ/kg)
BP	14,07±0,15 <sup>f</sup>	80,83±1,64 <sup>d</sup>	6,67±0,15 <sup>a</sup>	12,50±1,42 <sup>a</sup>	17,00±0,26 <sup>a,b</sup>
BP200/60	3,27±0,06 <sup>e</sup>	77,50±0,95 <sup>d</sup>	6,87±0,06 <sup>a</sup>	15,60±0,95 <sup>a</sup>	17,57±0,21 <sup>b,c</sup>
BP250/60	2,93±0,12 <sup>d,e</sup>	67,07±3,71 <sup>c</sup>	8,90±0,10 <sup>b</sup>	24,03±3,64 <sup>b</sup>	18,90±0,72 <sup>d</sup>
BP300/15	2,17±0,15 <sup>b</sup>	80,23±2,18 <sup>d</sup>	9,73±0,42 <sup>b,c</sup>	10,00±2,36 <sup>a</sup>	16,00±0,50 <sup>a</sup>
BP300/30	2,53±0,06 <sup>c</sup>	65,27±1,80 <sup>c</sup>	10,23±0,32 <sup>c</sup>	24,50±1,56 <sup>b</sup>	18,73±0,29 <sup>c,d</sup>
BP300/60	2,90±0,00 <sup>d</sup>	62,57±2,11 <sup>b,c</sup>	11,97±0,32 <sup>d</sup>	25,47±1,80 <sup>b</sup>	18,70±0,30 <sup>c,d</sup>
BP300/90	1,73±0,23 <sup>a</sup>	57,77±4,58 <sup>b</sup>	11,73±0,61 <sup>d</sup>	30,53±4,20 <sup>b,c</sup>	19,70±0,80 <sup>d,e</sup>
BP350/60	2,97±0,12 <sup>d,e</sup>	49,67±1,21 <sup>a</sup>	14,10±0,00 <sup>e</sup>	36,23±1,17 <sup>c</sup>	20,43±0,25 <sup>e</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Relativamente à biomassa não tratada, os valores dos vários parâmetros da composição aproximada e do poder calorífico obtidos estão próximos dos reportados nos estudos de Jeguirim e Trouvé [68] e de El May e colaboradores [69] atrás referidos. Apenas o valor do teor de cinzas surge mais elevado no presente trabalho, tanto na biomassa não tratada como na sujeita aos tratamentos térmicos, como se explicará de seguida, o que se reflete no teor do carbono fixo, determinado por diferença.

O efeito que os tratamentos térmicos tiveram no teor de humidade da biomassa é bem visível, uma vez que este decresce acentuadamente após a aplicação do tratamento térmico, para qualquer das temperaturas aplicadas. Esta redução tão significativa é vantajosa, no sentido em que torna a biomassa mais resistente à degradação biológica e melhora o seu poder calorífico inferior.

No que toca aos restantes parâmetros, a primeira impressão é a de que o teor de matéria volátil diminui com o aumento da temperatura e do tempo de residência, enquanto que o teor de cinzas e o teor de carbono fixo seguem a tendência oposta. Observa-se também, para todas as biomassas, que o tratamento mais suave aplicado não altera significativamente qualquer dos parâmetros da composição imediata, relativamente à biomassa original.

O efeito da temperatura foi bastante notório no teor de matéria volátil, para todas as biomassas, tendo-se verificado uma diminuição significativa dos valores médios com o aumento da temperatura. O efeito do tempo de residência também foi evidente, notando-se uma diminuição dos valores médios dos teores de matéria volátil com o aumento do tempo de residência, embora nem todos os valores apresentem diferenças estatisticamente significativas.

Relativamente ao teor de cinzas, realçam-se, em primeiro lugar, os valores bastante elevados que se observaram e que constroem a utilização destas biomassas como biocombustíveis sólidos, tendo-se atingido valores superiores a 20 % m/m, nos casos do arundo e do tronco de

palmeira. Tal poderá dever-se ao facto de não ter sido aplicada qualquer etapa de lavagem à biomassa antes se proceder aos tratamentos térmicos, pelo que é natural a presença de matéria inorgânica devido a contaminação com solo, poeiras ou areias. Também foram observados por Lu e colaboradores [70] valores elevados de cinzas (entre 7,0 e 15,5 %, bs) em fibras de palmeira de óleo torrefeitas na gama 250 – 350 °C.

O teor de cinzas aumentou significativamente com a temperatura, para todas as biomassas, exceto para os tratamentos mais suaves aplicados ao arundo. Quanto ao efeito do tempo de residência, este foi mais notório com o arundo e com o tronco de palmeira. Refira-se que aumento do teor de cinzas com a severidade do tratamento térmico poderá dever-se a um efeito de concentração, devido à perda de massa que ocorre [43]. O aumento menos acentuado aconteceu com as bainhas das folhas de palmeira, tanto com o aumento da temperatura como com o aumento do tempo de residência.

Os valores médios do teor de carbono fixo seguem a tendência observada com o teor de cinzas. Para os tratamentos conduzidos durante 60 minutos, o incremento de temperatura provocou sempre um aumento significativo do teor de carbono fixo no caso do arundo, observando-se com esta biomassa o valor mais elevado ( $46,00 \pm 1,38$  % m/m), obtido com o tratamento a 350 °C. No caso do tronco de palmeira, foi necessário um tratamento a 300 °C para provocar um aumento significativo no teor de carbono fixo. Para o tratamento a 300 °C, o aumento do tempo de residência de 15 minutos para 90 minutos provocou um aumento de cerca de 50 % no teor de carbono fixo no caso do arundo, enquanto que nos casos do tronco de palmeira e das bainhas das folhas, observou-se um aumento para o dobro e para o triplo, respetivamente. Ainda relativamente ao fator tempo, refira-se que o tratamento mais prolongado não provocou diferenças significativas no teor de carbono fixo, comparativamente a 60 minutos de tempo de residência, em qualquer das biomassas.

A tendência de variação dos vários parâmetros da composição aproximada com o tratamento térmico aplicado está de acordo com o observado no já referido estudo de Lu e colaboradores [70] e também nos de Chen e co-autores [71], Rousset e co-autores [45] ou Park e colaboradores [40], embora nestes últimos não se tenha verificado uma concentração de cinzas tão acentuada, certamente por envolverem biomassas que, naturalmente, possuem um menor teor de matéria inorgânica.

Relativamente ao valor médio do PCS, este seguiu a evolução verificada para o teor de carbono fixo, parâmetro que mais peso tem na equação usada para a sua determinação. Em relação ao efeito da temperatura, observa-se que os valores médios mais elevados ocorrem com as biomassas tratadas a 350 °C, embora os valores não sejam significativamente diferentes dos obtidos a 300 °C, no caso do arundo e do tronco de palmeira. Comparando com o valor referente à biomassa não tratada, o tratamento térmico a 350 °C provocou um aumento no PCS de 20,9, 20,1 e 20,5 % na biomassa de arundo, tronco de palmeira e bainhas das folhas, respetivamente, surgindo o arundo com o valor mais elevado ( $21,35 \pm 0,41$  MJ/kg). Quanto ao efeito do tempo de residência, observa-

se que ir além dos 60 minutos a 300 °C não se traduz num aumento significativo do PCS para qualquer das biomassas e que tempos inferiores a 60 minutos não provocam alterações significativas no PCS do tronco de palmeira.

Estes aumentos no poder calorífico são inferiores aos verificados nos estudos atrás referidos [40][45][70][71]. Tal facto poderá dever-se ao elevado teor de cinzas presente nas biomassas estudadas neste trabalho. A perda de matéria volátil com a severidade das condições de torrefação foi acompanhada não só de um aumento no teor de carbono fixo como também de um considerável aumento do teor de cinzas, o que tem um efeito negativo no poder calorífico.

#### 2.4.1.1.2 Composição elementar

Para observar o efeito que o tratamento térmico tem na composição elementar da biomassa foram selecionadas as biomassas originais e as que foram submetidas a torrefação/carbonização às temperaturas de 200 e 300 °C, durante 60 min. Os resultados constam nas tabelas abaixo (Tabelas 2.5 – 2.7).

**Tabela 2.5** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar do arundo (A), para a biomassa original e para a submetida a torrefação/carbonização durante 60 min a 200 e 300 °C.

Amostra	N (% m/m)	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
A	1,81±0,01 <sup>a</sup>	43,15±0,30 <sup>a</sup>	5,43±0,02 <sup>c</sup>	0,34±0,02 <sup>a</sup>	40,98±0,35 <sup>b</sup>
A200/60	1,98±0,01 <sup>b</sup>	40,53±1,63 <sup>a</sup>	4,93±0,10 <sup>b</sup>	0,44±0,04 <sup>a</sup>	45,03±1,70 <sup>b</sup>
A300/60	1,97±0,03 <sup>b</sup>	53,09±0,61 <sup>b</sup>	3,94±0,00 <sup>a</sup>	0,42±0,03 <sup>a</sup>	26,55±0,61 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.6** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar do tronco de palmeira (TP), para a biomassa original e para a submetida a torrefação/carbonização durante 60 min a 200 e 300 °C.

Amostra	N (% m/ - m)	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
TP	0,49±0,02 <sup>a</sup>	41,59±1,00 <sup>a</sup>	5,07±0,08 <sup>b</sup>	0,34±0,01 <sup>b</sup>	42,73±0,95 <sup>b</sup>
TP200/60	0,41±0,01 <sup>a</sup>	41,84±0,23 <sup>a</sup>	5,30±0,03 <sup>b</sup>	0,26±0,01 <sup>a</sup>	42,10±0,22 <sup>b</sup>
TP300/60	0,61±0,03 <sup>b</sup>	46,02±0,30 <sup>b</sup>	3,36±0,19 <sup>a</sup>	0,61±0,01 <sup>c</sup>	30,99±0,46 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.7** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar das bainhas das folhas (BP), para a biomassa original e para a submetida a torrefação/carbonização durante 60 min a 200 e 300 °C.

Amostra	N (% m/m)	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
BP	0,35±0,01 <sup>a</sup>	41,73±0,13 <sup>a</sup>	5,13±0,06 <sup>b</sup>	0,62±0,04 <sup>b</sup>	45,52±0,16 <sup>c</sup>
BP200/60	0,51±0,01 <sup>b</sup>	47,11±0,11 <sup>b</sup>	5,09±0,09 <sup>b</sup>	0,44±0,00 <sup>a</sup>	39,99±0,19 <sup>b</sup>
BP300/60	0,75±0,01 <sup>c</sup>	55,69±0,54 <sup>c</sup>	3,33±0,00 <sup>a</sup>	1,11±0,04 <sup>c</sup>	27,17±0,52 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Relativamente à biomassa não tratada, existem ligeiras diferenças entre os valores obtidos neste trabalho e outros reportados na literatura, como nos já referidos estudos de Jeguirim e Trouvé [68] e de El May e colaboradores [69], ou no estudo de Sajdak e co-autores sobre o aproveitamento de podas de *Phoenix canariensis* [72]. Essas ligeiras diferenças são normais em plantas que cresceram em zonas climáticas e solos diferentes.

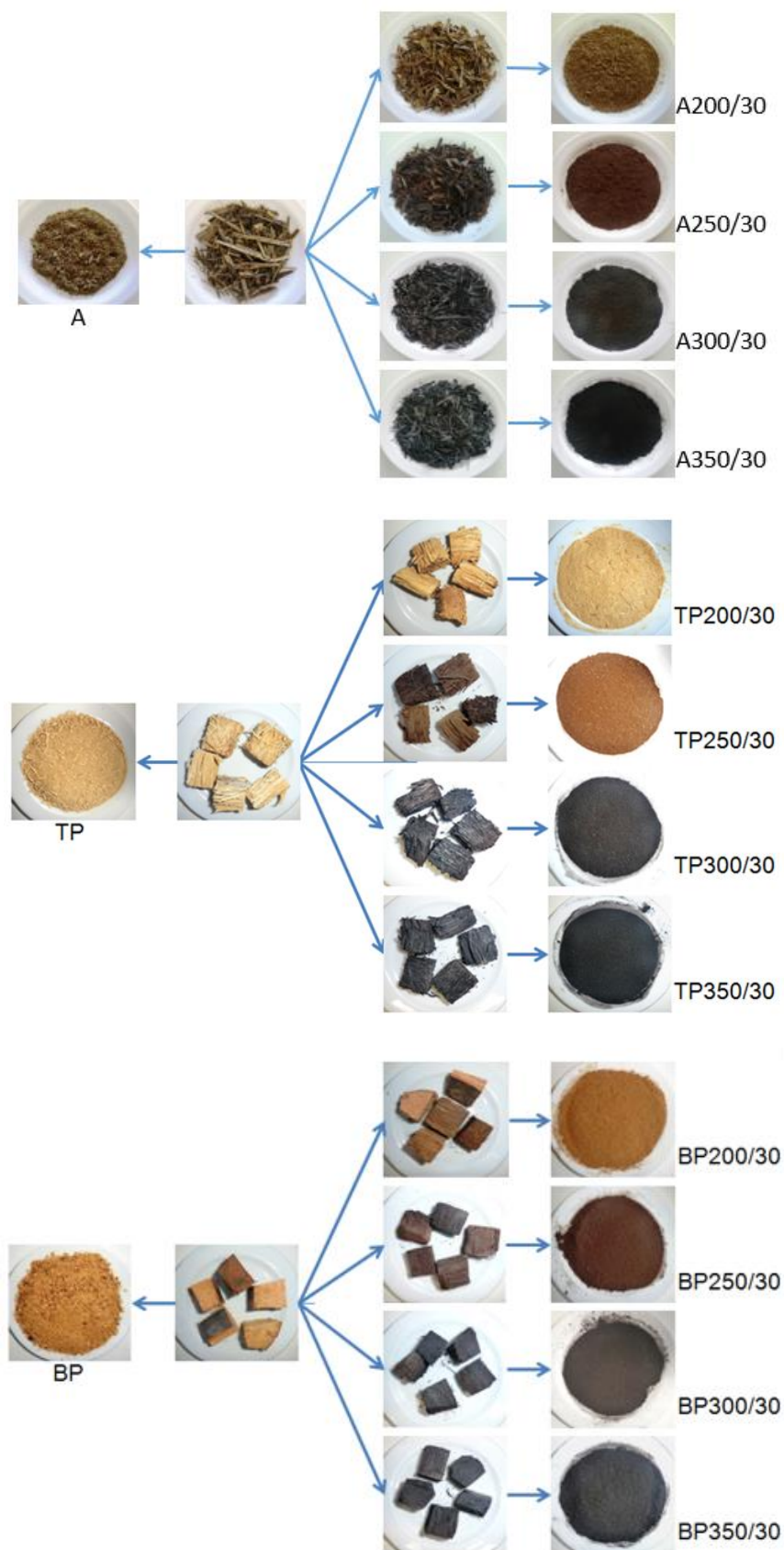
Relativamente à biomassa tratada, já foi referido que uma das vantagens do tratamento consiste no facto deste originar uma maior perda de hidrogénio e de oxigénio do que de carbono, tornando-a mais parecida com o carvão [34]. Esta evolução dos teores de carbono, hidrogénio e oxigénio verificou-se com a biomassa estudada, tendo sido mais evidente com a biomassa proveniente das bainhas das folhas, com as quais se observou um aumento significativo do teor de carbono e uma diminuição significativa dos teores de hidrogénio e de oxigénio com a temperatura de torrefação. No caso do arundo e do tronco de palmeira, apenas o tratamento a 300 °C introduziu modificações significativas nos teores de carbono e de oxigénio dessas biomassas.

Comparando com a biomassa não tratada, a torrefação a 300 °C provocou no arundo um aumento de 23,0 % no teor de carbono e diminuições de 27,4 % e de 35,2 % nos teores de hidrogénio e de oxigénio, respetivamente. Para o caso do tronco de palmeira registou-se um aumento de 10,7 % no teor de oxigénio e diminuições de 33,8 e 27,5 % nos teores de hidrogénio e de oxigénio, respetivamente. As bainhas das folhas registaram as maiores alterações, com um aumento de 33,5 % no teor de carbono e diminuições de 35,0 e 40,3 % nos teores de hidrogénio e de oxigénio, respetivamente.

#### **2.4.1.2 Impacte da torrefação e da carbonização a baixa temperatura na granulometria da biomassa de arundo e palmeira**

A avaliação do impacte dos tratamentos térmicos na moabilidade das biomassas em estudo foi efetuada através da determinação da distribuição do tamanho de partículas. O manuseamento da biomassa tratada durante as várias operações laboratoriais efetuadas permitiu constatar a sua maior friabilidade e tendência para formação de poeiras e partículas finas, quando comparada com a biomassa verde. Para cada temperatura usada, tal parecia evidente mesmo para os tratamentos efetuados com duração inferior a 60 minutos. Desta forma, a distribuição do tamanho de partículas foi determinada com a biomassa tratada sujeita a torrefação/carbonização com o tempo de residência de 30 minutos.

A figura seguinte mostra o aspeto da biomassa nas várias etapas deste procedimento: a biomassa verde, como recebida ou depois de cortada em cubos, tal como descrito na secção 2.3.5, após a aplicação dos tratamentos e após a moagem.



**Figura 2.13** – Aspeto da biomassa verde, depois do tratamento térmico durante 30 minutos e depois de moída.

Os gráficos da figura abaixo representam a distribuição do tamanho de partículas, para as várias biomassas, após tratamento térmico durante 30 minutos, às várias temperaturas.

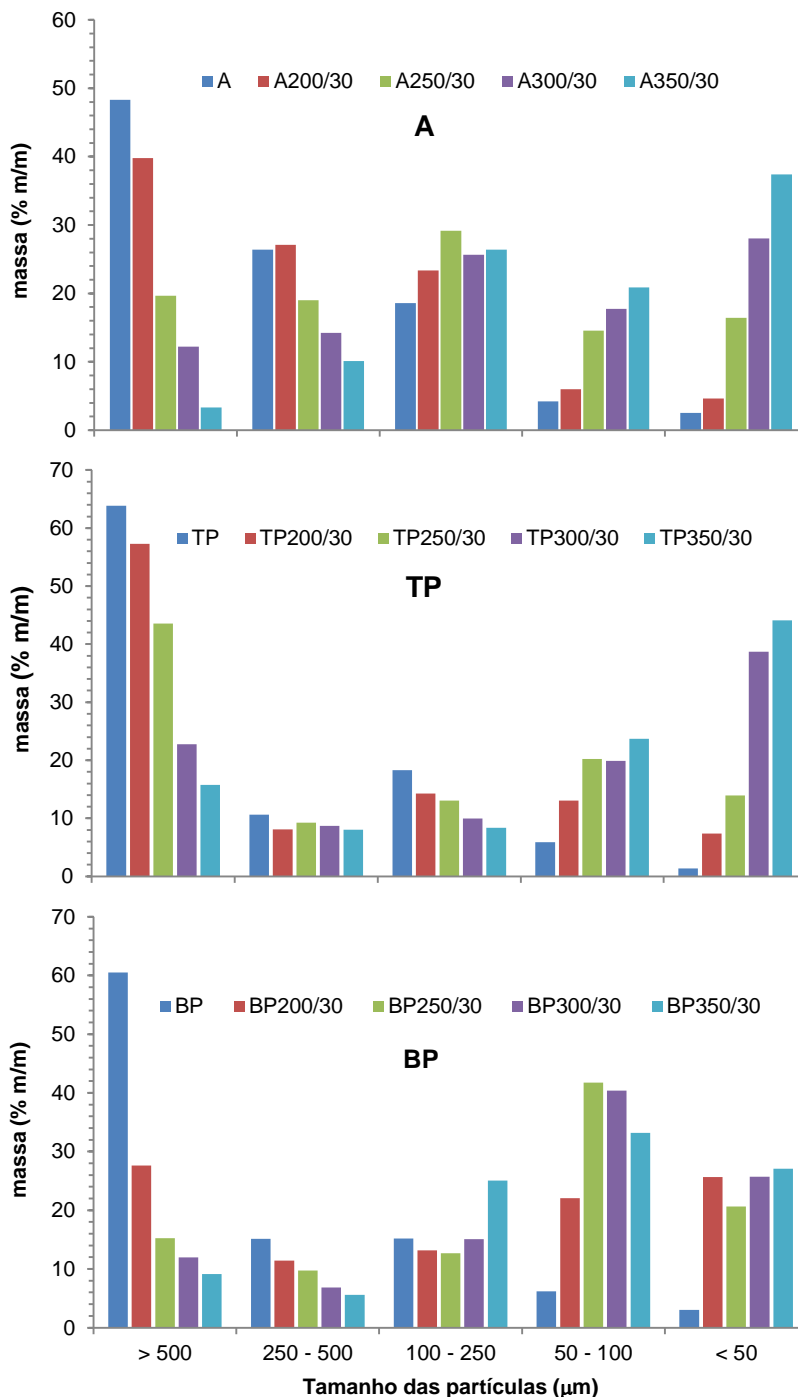


Figura 2.14 – Distribuição do tamanho de partículas (μm): **em cima**, arundo (A); **ao meio**, tronco de palmeira (TP); **em baixo**, bainhas das folhas de palmeira (BP).

As más características de moabilidade associadas a estas biomassas são evidentes. Os gráficos mostram que mais de 60 % m/m da biomassa proveniente da palmeira fica retida na peneira de 500  $\mu\text{m}$ , sendo esse valor um pouco inferior no caso do arundo (aproximadamente 48 % m/m). Com a aplicação do tratamento térmico, a melhoria desta característica é clara. Para qualquer das temperaturas aplicadas, a percentagem de biomassa com tamanho inferior a 100  $\mu\text{m}$  é sempre superior para a biomassa tratada. Para o tratamento feito a 200 °C, essa diferença é mais acentuada no caso das bainhas das folhas e do tronco de palmeira, mas para as restantes temperaturas, a melhoria é mais clara com todas as biomassas testadas.

O melhoramento da moabilidade da biomassa é de grande importância, tendo em mente a sua valorização. Os vários agentes envolvidos na recolha da biomassa para o presente trabalho deram a entender que a sua resistência à trituração, sobretudo no caso da palmeira, é um factor que não só dificulta e encarece as operações de remoção como também condiciona a sua valorização, uma vez que as operações de trituração serão sempre necessárias.

A melhoria na moabilidade da biomassa avaliada pela distribuição do tamanho de partículas foi também verificada por Gil e colaboradores [73] com estilha de pinheiro, choupo e castanheiro, após torrefação na gama 240 – 300 °C durante 22 minutos. Os autores observaram melhorias na moabilidade, sobretudo com a biomassa de castanheiro.

Além da distribuição do tamanho de partículas, a melhoria da moabilidade pode ser também avaliada pela energia requerida para efetuar a moagem. Num estudo com estilha de pinheiro e resíduos provenientes do corte de pinheiros, Phanphanich e Mani [43] observaram uma diminuição da energia requerida para a moagem com o aumento da temperatura de torrefação, realizada na gama 225 – 300 °C durante 30 minutos, que passou de 237 kWh/ton para valores entre 23-78 kWh/ton, com os tratamentos a 275 e 300 °C. Também Repellin e colaboradores [47] registaram um decréscimo acentuado na energia requerida na moagem, neste caso de estilha de abeto e de faia. Após torrefação durante 5 minutos a 280 °C e a 300 °C, a energia gasta na moagem da estilha de faia e de abeto, respetivamente, diminuiu cerca de 90 %. Num estudo com biomassa de eucalipto, Arias e co-autores [44] verificaram melhorias na moabilidade com o aumento do tempo de residência e da temperatura aplicada, após ensaios efetuados na gama 240 – 280 °C com tempos de residência entre 0 e 3 horas. Os autores consideraram mais apropriado o tratamento a 240 °C durante 30 minutos, pois a melhoria observada da moabilidade pareceu compensar a perda de massa e a diminuição do rendimento energético.

#### **2.4.1.3 Rendimento mássico e energético da torrefação/carbonização da biomassa de arundo e palmeira**

Nas Tabelas 2.8 – 2.10 apresentam-se os rendimentos mássicos do tratamento térmico aplicado à biomassa de arundo e de palmeira, para cada temperatura e para cada tempo de residência, obtidos a partir da equação 2.10.

Os valores foram submetidos a tratamento estatístico através da análise de variância (ANOVA unidirecional,  $p < 0,05$ , SPSS).

**Tabela 2.8** – Rendimento mássico (% , bh) da torrefação/carbonização para o arundo (A).

A	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
15 min	91,03±0,40 <sup>g</sup>	88,01±0,65 <sup>g</sup>	58,64±2,35 <sup>d</sup>	38,81±1,05 <sup>a,b</sup>
30 min	90,90±0,26 <sup>g</sup>	80,47±2,66 <sup>f</sup>	49,51±4,13 <sup>c</sup>	37,67±1,84 <sup>a,b</sup>
60 min	88,65±0,46 <sup>g</sup>	70,18±0,90 <sup>e</sup>	43,33±2,02 <sup>b</sup>	36,67±1,51 <sup>a</sup>
90 min	88,54±0,70 <sup>g</sup>	68,76±2,92 <sup>e</sup>	38,44±3,64 <sup>a,b</sup>	36,36±1,25 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.9** - Rendimento mássico (% , bh) da torrefação/carbonização para o tronco de palmeira (TP).

TP	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
15 min	88,35±1,46 <sup>f</sup>	72,00±1,60 <sup>e</sup>	62,24±2,69 <sup>c,d</sup>	40,72±1,84 <sup>a,b</sup>
30 min	86,65±0,44 <sup>f</sup>	65,27±3,33 <sup>d</sup>	58,39±1,49 <sup>c</sup>	39,42±1,15 <sup>a,b</sup>
60 min	86,29±0,70 <sup>f</sup>	65,86±4,39 <sup>d,e</sup>	43,99±3,01 <sup>b</sup>	38,13±2,83 <sup>a,b</sup>
90 min	82,59±0,93 <sup>f</sup>	64,77±2,22 <sup>c,d</sup>	40,92±1,13 <sup>a,b</sup>	35,21±1,04 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.10** - Rendimento mássico (% , bh) da torrefação/carbonização para as bainhas das folhas de palmeira (BP).

BP	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
15 min	82,29±2,57 <sup>g</sup>	74,47±2,59 <sup>f</sup>	60,24±3,28 <sup>d,e</sup>	43,09±1,50 <sup>a,b,c</sup>
30 min	77,68±0,54 <sup>f,g</sup>	65,40±2,92 <sup>e</sup>	54,01±0,80 <sup>d</sup>	41,85±1,05 <sup>a,b,c</sup>
60 min	77,48±1,26 <sup>f,g</sup>	56,86±2,38 <sup>d</sup>	46,96±2,90 <sup>c</sup>	39,43±1,12 <sup>a,b</sup>
90 min	77,32±0,79 <sup>f,g</sup>	56,83±3,16 <sup>d</sup>	45,91±3,48 <sup>b,c</sup>	38,72±1,41 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

O rendimento mássico varia entre 36,36 %, bh (arundo carbonizado a 350 °C durante 90 minutos) e 91,03 %, bh (arundo torrefeito a 200 °C durante 15 minutos). Para todas as biomassas se observa, como seria de esperar, a diminuição do rendimento mássico com o tempo de residência, para as várias temperaturas usadas, embora essa diminuição não seja estatisticamente significativa nas condições mais extremas (200 e 350 °C). No entanto, os resultados indicam claramente que a temperatura é o parâmetro que mais influencia o rendimento mássico, uma vez que a diminuição deste com a temperatura é bastante mais acentuada, para qualquer tempo de residência usado. Este facto já foi reportado por Bergman e colaboradores [74], após um estudo de torrefação de biomassa proveniente de várias espécies de coníferas, folhosas e de herbáceas. Constata-se,

também, para qualquer tempo de residência, que a maior perda de massa com o aumento da temperatura acontece com o arundo, seguindo-se o tronco de palmeira e as bainhas das folhas.

A perda de massa deve-se à perda de água e à libertação de voláteis resultantes, inicialmente, da decomposição das hemiceluloses e, para temperaturas superiores a 250 – 275 °C, também devido à decomposição da lenhina e da celulose [46][71]. Nota-se que na condição mais suave de temperatura a perda de massa dever-se-á apenas à perda de humidade, nos casos do arundo e do tronco de palmeira, enquanto que as bainhas das folhas mostram ser mais reativas a essa temperatura, a avaliar pela perda de massa significativamente superior ao teor de humidade, mesmo ao fim de 15 minutos de aquecimento.

Os resultados obtidos estão em concordância com outros retirados da literatura, tomando como referência um tempo de residência de 60 minutos, embora com biomassas de outras espécies, como os estudos de Lu e colaboradores [70] com fibras de palmeira de óleo e com eucalipto (variação na gama 43,9 - 75,5 %, para temperaturas entre 250 e 350 °C), Chen e colaboradores [71] (variação na gama 36 - 66 %, para temperaturas entre 250 e 350 °C), Rousset e colaboradores [45] (variação na gama 57 - 91 %, para temperaturas entre 220 e 280 °C) com bambu, Wilk e colaboradores [75] com uma mistura de diversa biomassa lenhosa (variação aproximadamente entre 38 e 85 %, para temperaturas entre 230 e 290 °C) ou o de Peng e co-autores [63] com podas de mistura de várias espécies de pinheiro (variação na gama 39 – 87 %, para temperaturas entre 240 e 340 °C).

Na tabelas seguintes (Tabelas 2.11 – 2.13) estão representados os rendimentos energético e mássico para a biomassa de arundo e de palmeira, em base seca, determinados a partir das equações 2.12 e 2.11, respetivamente.

**Tabela 2.11** – Valores médios e desvios-padrão do rendimento mássico e energético, em base seca, relativos aos tratamentos térmicos aplicados ao arundo (A).

A	$\eta_m$ (% bs)	$\eta_e$ (% bs)
<b>A200/60</b>	96,23±0,50 <sup>e</sup>	97,34±0,50 <sup>f</sup>
<b>A250/60</b>	75,71±0,97 <sup>d</sup>	83,09±1,06 <sup>e</sup>
<b>A300/15</b>	63,39±2,54 <sup>c</sup>	68,54±2,74 <sup>d</sup>
<b>A300/30</b>	53,71±4,48 <sup>b</sup>	59,78±4,98 <sup>c</sup>
<b>A300/60</b>	47,11±2,20 <sup>a, b</sup>	55,36±2,58 <sup>b, c</sup>
<b>A300/90</b>	41,05±3,89 <sup>a</sup>	46,86±4,44 <sup>a</sup>
<b>A350/60</b>	40,22±1,66 <sup>a</sup>	48,64±2,00 <sup>a, b</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.12** – Valores médios e desvios-padrão do rendimento mássico e energético, em base seca, relativos aos tratamentos térmicos aplicados ao tronco de palmeira (TP).

TP	$\eta_m$ (% bs)	$\eta_e$ (% bs)
TP200/60	99,83±0,81 <sup>c</sup>	102,25±0,83 <sup>c</sup>
TP250/60	76,36±5,08 <sup>b</sup>	79,81±5,31 <sup>b</sup>
TP300/15	72,83±3,14 <sup>b</sup>	76,44±3,30 <sup>b</sup>
TP300/30	68,36±1,75 <sup>b</sup>	72,69±1,86 <sup>b</sup>
TP300/60	51,34±3,52 <sup>a</sup>	61,37±4,20 <sup>a</sup>
TP300/90	47,97±1,33 <sup>a</sup>	57,63±1,60 <sup>a</sup>
TP350/60	44,54±3,30 <sup>a</sup>	53,95±4,00 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.13** – Valores médios e desvios-padrão do rendimento mássico e energético, em base seca, relativos aos tratamentos térmicos aplicados às bainhas das folhas de palmeira (BP).

BP	$\eta_m$ (% bs)	$\eta_e$ (% bs)
BP200/60	87,24±1,41 <sup>d</sup>	90,23±1,46 <sup>e</sup>
BP250/60	64,26±2,69 <sup>c</sup>	71,51±2,99 <sup>d</sup>
BP300/15	68,62±3,73 <sup>c</sup>	64,59±3,51 <sup>b, c, d</sup>
BP300/30	61,26±0,91 <sup>c</sup>	67,74±1,01 <sup>c, d</sup>
BP300/60	53,07±3,28 <sup>b</sup>	58,40±3,61 <sup>a, b</sup>
BP300/90	52,50±3,97 <sup>b</sup>	60,98±4,62 <sup>a, b, c</sup>
BP350/60	44,53±1,26 <sup>a</sup>	53,67±1,52 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

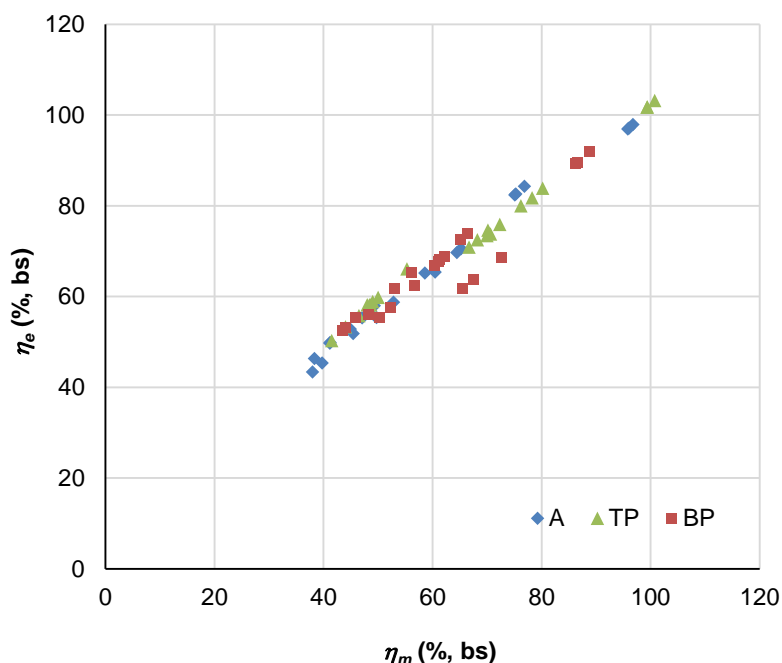
Para os tratamentos conduzidos durante 60 minutos, verifica-se que o rendimento energético diminui com o aumento da temperatura, embora essa diferença não seja significativa entre os tratamentos a 300 e 350 °C. Acontece que apesar de ocorrer um aumento do poder calorífico com a temperatura do tratamento, a perda de massa é tão significativa que provoca a diminuição do rendimento energético. Isto é, apesar do aumento da energia presente por unidade de massa de material, a perda de massa provocada pelo tratamento térmico faz com que a energia presente na massa de material que sobra seja menor. Note-se que com o tratamento a 350 °C, para o qual se verificam os valores mais elevados do poder calorífico, o produto final apenas contém cerca de metade da energia que tinha inicialmente (aproximadamente 49 % o caso do arundo e 54 % no caso da biomassa proveniente da palmeira).

Para os tratamentos efetuados a 300 °C, como a perda de massa com o aumento do tempo de residência não é tão acentuada como a que ocorre com o aumento da temperatura, tal reflete-se numa menor perda de rendimento energético em todas as biomassas testadas. No caso das bainhas

das folhas observam-se, até, algumas flutuações no valor médio do rendimento energético, que apresenta o valor mais elevado no tratamento feito durante 30 minutos.

Atendendo à elevada perda de rendimento energético, observada mesmo nas circunstâncias em que ocorreram os maiores incrementos do poder calorífico superior da biomassa, realçam-se os tratamentos mais suaves, com os quais se preservou a maior parte da energia contida na biomassa verde, devido à menor perda de massa ocorrida nessas condições.

De facto, a perda de massa parece ser um parâmetro fortemente correlacionado com o rendimento energético. Para evidenciar esta correlação, na Figura 2.15 mostra-se o rendimento energético em função do rendimento mássico, calculados para todas as réplicas dos tratamentos discriminados nas Tabelas 2.11 – 2.13.



**Figura 2.15** – Rendimento energético em função do rendimento mássico, para todas as réplicas dos tratamentos feitos durante 60 minutos e para todos os conduzidos a 300 °C.

Observa-se pelo gráfico a existência de linearidade entre o rendimento energético e o rendimento mássico, confirmada com um elevado coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,97$ ). Para as biomassas em estudo, a relação entre o rendimento energético e o rendimento mássico, em base seca, traduz-se pela seguinte expressão:

$$\eta_e(\%, \text{bs}) = 0,8730 \times \eta_m(\%, \text{bs}) + 13,674 \quad (2.13)$$

Tendo em mente a utilização de biomassa como biocombustível sólido, uma correlação deste tipo é bastante importante, uma vez que permite ter uma ideia bastante aproximada do rendimento

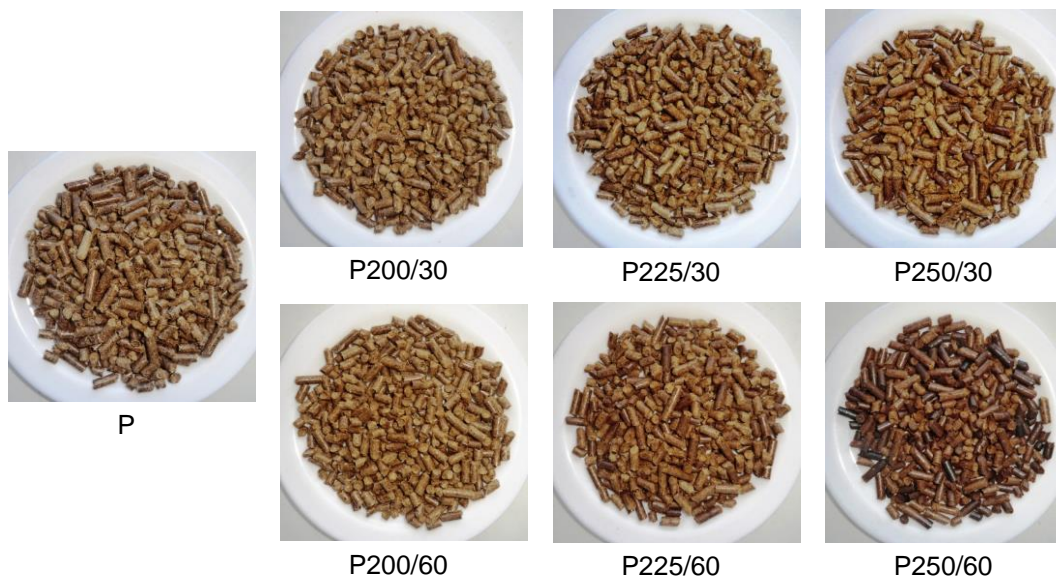
energético apenas com base no rendimento mássico, que é de fácil determinação. Desta forma, experimentando diversas condições de temperatura e de tempo de residência, pode ter-se, rapidamente, uma ideia do rendimento energético correspondente, sem efetuar mais determinações. A correlação acima não é muito diferente da obtida por Grigante e Antolini [76], num estudo envolvendo também torrefação de arundo a várias temperaturas e tempos de residência.

Contudo, como já se deu a entender pelo elevado teor de cinzas destas biomassas e, também, pela diminuição acentuada da energia presente no material que sobra após o tratamento térmico, a sua valorização como biocombustível sólido não será equacionada neste trabalho.

#### 2.4.2 Torrefação dos *peletes*

Na Figura 2.16 mostra-se o aspeto dos peletes originais e depois de submetidos a torrefação nas diferentes condições testadas.

Os tratamentos feitos a 200 °C provocaram uma alteração muito ténue no aspeto dos peletes, já os restantes permitiram observar peletes com uma tonalidade um pouco mais escura, sobretudo os conduzidos durante 60 minutos. No entanto, constata-se que o aspeto visual só é significativamente alterado com o tratamento mais severo.



**Figura 2.16** - Aspeto dos peletes, antes e após de submetidos a torrefação.

### 2.4.2.1 Caracterização dos peletes, antes e após o tratamento térmico

#### 2.4.2.1.1 Composição aproximada e poder calorífico

Tal como efetuado para a biomassa de arundo e palmeira, apresentam-se na Tabela 2.14 os resultados estatisticamente tratados através da análise de variância (ANOVA unidirecional,  $p < 0,05$ , SPSS), referentes à composição aproximada e ao poder calorífico superior dos peletes tratados, não tratados e também da mistura original, antes da operação de densificação.

**Tabela 2.14** – Valores médios e desvios-padrão relativos à análise imediata dos *peletes* originais e dos torrefeitos durante 30 e 60 min, às temperaturas de 200, 225 e 250 °C.

Amostra	M (% m/m, bh)	MV (% m/m, bs)	A (% m/m, bs)	CF (% m/m, bs)	PCS (MJ/kg)
MIXCMC	11,50±0,08 <sup>g</sup>	77,99±0,53 <sup>a,b</sup>	4,08±0,17 <sup>a</sup>	17,93±0,58 <sup>a,b</sup>	18,47±0,13 <sup>b</sup>
P	7,48±0,03 <sup>f</sup>	77,83±1,15 <sup>a,b</sup>	5,00±0,17 <sup>b</sup>	17,17±1,08 <sup>a,b</sup>	18,17±0,21 <sup>a,b</sup>
P200/30	3,25±0,04 <sup>e</sup>	77,23±0,37 <sup>a,b</sup>	5,27±0,07 <sup>b</sup>	17,50±0,38 <sup>a,b</sup>	18,19±0,08 <sup>a,b</sup>
P225/30	2,01±0,05 <sup>d</sup>	78,20±0,91 <sup>b</sup>	5,33±0,13 <sup>b</sup>	16,47±0,78 <sup>a</sup>	17,97±0,14 <sup>a</sup>
P250/30	1,03±0,03 <sup>b</sup>	77,52±0,45 <sup>a,b</sup>	5,22±0,19 <sup>b</sup>	17,27±0,59 <sup>a,b</sup>	18,15±0,14 <sup>a,b</sup>
P200/60	1,20±0,02 <sup>c</sup>	77,10±1,13 <sup>a,b</sup>	5,23±0,05 <sup>b</sup>	17,67±1,09 <sup>a,b</sup>	18,23±0,21 <sup>a,b</sup>
P225/60	0,61±0,02 <sup>a</sup>	75,86±0,38 <sup>a</sup>	5,39±0,31 <sup>b</sup>	18,76±0,55 <sup>b</sup>	18,42±0,15 <sup>a,b</sup>
P250/60	0,61±0,02 <sup>a</sup>	75,90±0,91 <sup>a</sup>	5,24±0,19 <sup>b</sup>	18,86±0,96 <sup>b</sup>	18,46±0,20 <sup>b</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Comparando os valores da composição aproximada e do poder calorífico da mistura de resíduos de pinheiro e dos peletes correspondentes, verifica-se que a densificação apenas provocou alterações significativas no teor de humidade e no teor de cinzas. Enquanto a diminuição do teor de humidade pode ser explicada pelo calor gerado durante a compressão, o aumento do teor de cinzas em aproximadamente 1 % poderá ter ficado a dever-se a contaminações devidas ao próprio processo de moagem fina e densificação necessários para a preparação dos peletes. De qualquer forma, o teor de humidade de 7,48±0,03 % m/m ainda poderá tornar os peletes suscetíveis de degradação biológica, sobretudo pelo facto de este valor poder aumentar durante o período de armazenagem, devido à higroscopia inerente à biomassa.

Ainda em relação ao parâmetro da humidade, verifica-se que os tratamentos térmicos aplicados aos peletes lhe provocaram uma diminuição significativa, chegando a atingir-se valores inferiores a 1 % m/m para o caso dos tratamentos feitos a 225 e 250 °C durante 60 minutos. Mesmo o tratamento mais suave reduz o teor de humidade para um valor cerca de 50 % inferior ao teor inicial.

Relativamente aos restantes parâmetros da composição aproximada e ao poder calorífico, observa-se que nenhum deles foi significativamente alterado por qualquer dos tratamentos térmicos aplicados.

Em suma, nas condições experimentais adotadas, embora não tenha aumentado o poder calorífico dos peletes, a torrefação permitiu reduzir o teor de humidade para valores residuais, tornando-os mais resistentes à degradação, sem provocar um aumento do teor de cinzas, mantendo esse parâmetro dentro dos limites aceitáveis tendo em vista o seu uso na indústria. Além disso, a perda de humidade também se traduz numa redução da quantidade de água na caldeira durante a sua combustão, permitindo um aumento da temperatura da chama e uma combustão mais eficiente.

#### 2.4.2.1.2 Composição elementar

O efeito dos tratamentos térmicos na composição elementar dos peletes está representado na Tabela 2.15.

Verifica-se que, na gama de temperaturas usada, ocorre um aumento significativo do teor de carbono e uma redução significativa do teor de oxigénio, como é de esperar que aconteça no processo de torrefação. No entanto, apesar de estatisticamente significativas, essas alterações não foram suficientes para provocar um aumento significativo no valor do poder calorífico superior dos peletes.

**Tabela 2.15** - Valores médios e desvios-padrão relativos à análise elementar dos peletes originais e dos torrefeitos durante 60 min, às temperaturas de 200 e 300 °C.

Amostra	N (% m/m, bs)	C (% m/m, bs)	H (% m/m, bs)	S (% m/m, bs)	O (% m/m, bs)
P	2,70±0,01 <sup>b</sup>	43,51±0,41 <sup>a</sup>	5,48±0,07 <sup>a</sup>	0,11±0,03 <sup>b</sup>	43,20±0,30 <sup>c</sup>
P200/60	2,63±0,01 <sup>a</sup>	45,69±0,28 <sup>b</sup>	5,62±0,08 <sup>a,b</sup>	0,07±0,00 <sup>b</sup>	40,77±0,37 <sup>b</sup>
P250/60	2,59±0,01 <sup>a</sup>	48,57±0,49 <sup>c</sup>	5,88±0,06 <sup>b</sup>	0,00±0,00 <sup>a</sup>	37,73±0,57 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Além do oxigénio, constata-se também uma diminuição do teor dos heteroátomos azoto e enxofre, o que estará associado à perda de alguma matéria volátil, facto que se poderá explicar pela polaridade das suas ligações ao carbono, o que as torna mais fáceis de quebrar nesta baixa gama de temperaturas do que as ligações C–C ou C–H. Apesar de não parecer tão relevante, a julgar pelos valores médios constantes na tabela, a redução do teor de azoto foi estatisticamente significativa e tem sempre um impacte benéfico nas emissões de NO<sub>x</sub> resultantes da queima destes peletes.

### 2.4.2.2 Impacte da torrefação nas propriedades mecânicas dos peletes

A tabela abaixo contém os valores médios e respetivos desvios padrão, tratados estatisticamente através de análise de variância (ANOVA unidirecional,  $p < 0,05$ , SPSS), dos parâmetros relativos às propriedades mecânicas estudadas: a durabilidade mecânica, o teor de finos e a densidade aparente.

**Tabela 2.16** – Propriedades mecânicas dos peletes.

Amostra	Durabilidade mecânica (%)	Teor de finos (%)	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )
MIXCMC	---	---	297,7±2,6
P	99,507±0,025 <sup>b</sup>	0,089±0,008 <sup>a</sup>	654,6±7,8 <sup>c</sup>
P200/30	99,040±0,216 <sup>a,b</sup>	0,122±0,014 <sup>a,b</sup>	641,8±1,2 <sup>b</sup>
P225/30	98,781±0,200 <sup>a</sup>	0,130±0,016 <sup>b</sup>	639,0±1,8 <sup>b</sup>
P250/30	98,847±0,074 <sup>a</sup>	0,116±0,017 <sup>a,b</sup>	639,9±0,3 <sup>b</sup>
P200/60	98,826±0,240 <sup>a</sup>	0,143±0,014 <sup>b</sup>	641,5±0,6 <sup>b</sup>
P225/60	98,894±0,005 <sup>a</sup>	0,137±0,009 <sup>b</sup>	636,2±1,8 <sup>b</sup>
P250/60	98,875±0,252 <sup>a</sup>	0,120±0,002 <sup>a,b</sup>	613,1±6,1 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

No que toca à durabilidade mecânica, convém referir que o método usado para a sua determinação não é o que consta na norma existente para a determinação desse parâmetro (EN 15210-1:2009), pelo que os valores não são comparáveis aos limites exigidos pelas normas ou com outros valores existentes na literatura. O objetivo foi o de comparar o efeito que os diferentes tratamentos têm na resistência mecânica dos peletes, submetendo-os a um stresse mecânico durante 10 minutos numa peneira vibratória, tal como descrito na metodologia na seção 2.3.4.4. Nestas condições, verificou-se que todos os tratamentos provocaram uma ligeira diminuição da durabilidade dos peletes ( $p < 0,05$ ), à exceção do tratamento mais ligeiro, embora esta se mantenha com valores elevados. Entre os vários tratamentos, não se observaram diferenças significativas no valor da durabilidade mecânica.

A granulometria das partículas finas geradas durante o ensaio de durabilidade foi grosseiramente analisada, pretendendo-se apenas determinar as frações superiores ou inferiores a 500  $\mu\text{m}$ . Os resultados estão discriminados no gráfico abaixo.

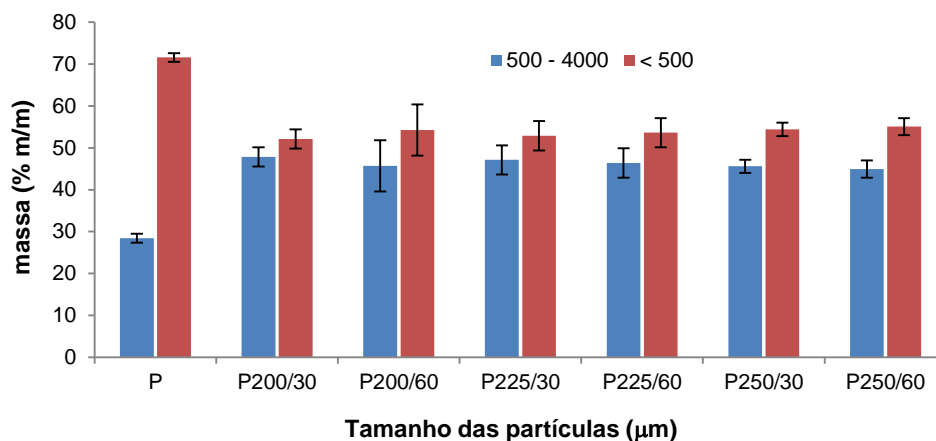


Figura 2.17 – Tamanho das partículas finas geradas durante o ensaio da durabilidade mecânica.

Observa-se que a maior fração de finos gerados pelos peletes não tratados corresponde a partículas inferiores a 500 µm (cerca de 70 %). A aplicação de qualquer um dos tratamentos provocou um aumento significativo da fração correspondente às partículas de maiores dimensões. Tal indica que a torrefação aplicada aos peletes fez com que os pedaços que tendem a desagregar-se são formados por aglomerados de partículas de maior dimensão, comparativamente ao que sucede com os peletes não tratados.

Quanto ao teor de finos, determinado por um método baseado na norma EN 15210-1:2009, há a registar o facto de ter sido possível manter este parâmetro com um valor reduzido, bastante inferior a 1 %, mesmo com os tratamentos mais severos. De facto, verifica-se que apenas os tratamentos feitos a 225 °C e o de 60 minutos a 200 °C provocaram um aumento significativo do teor de finos, embora o valor máximo registado não tenha chegado sequer a 0,2 %. Tal como no caso da durabilidade, não se registaram diferenças significativas entre os vários tratamentos aplicados no que toca ao teor de finos.

Relativamente à densidade aparente, comprova-se, em primeiro lugar, a melhoria desta propriedade da biomassa com a peletização, tendo-se registado um aumento para mais do dobro, passando de  $297,7 \pm 2,6$  para  $654,6 \pm 7,8$  kg/m<sup>3</sup>. Verificou-se, também, que a aplicação de qualquer dos tratamentos térmicos diminuiu significativamente a densidade aparente dos peletes originais. Comparando os vários tratamentos, observou-se um valor de densidade aparente significativamente mais baixo apenas com a torrefação mais severa, não se registando diferenças significativas entre os restantes tratamentos. Tratando-se de um parâmetro de qualidade que se pretende maximizar, o tratamento a 250 °C durante 60 minutos será o menos adequado.

#### 2.4.2.3 Rendimento mássico e energético da torrefação dos peletes

Na tabela abaixo apresentam-se os rendimentos mássicos dos tratamentos térmicos aplicados aos peletes, obtidos a partir da equação 2.10.

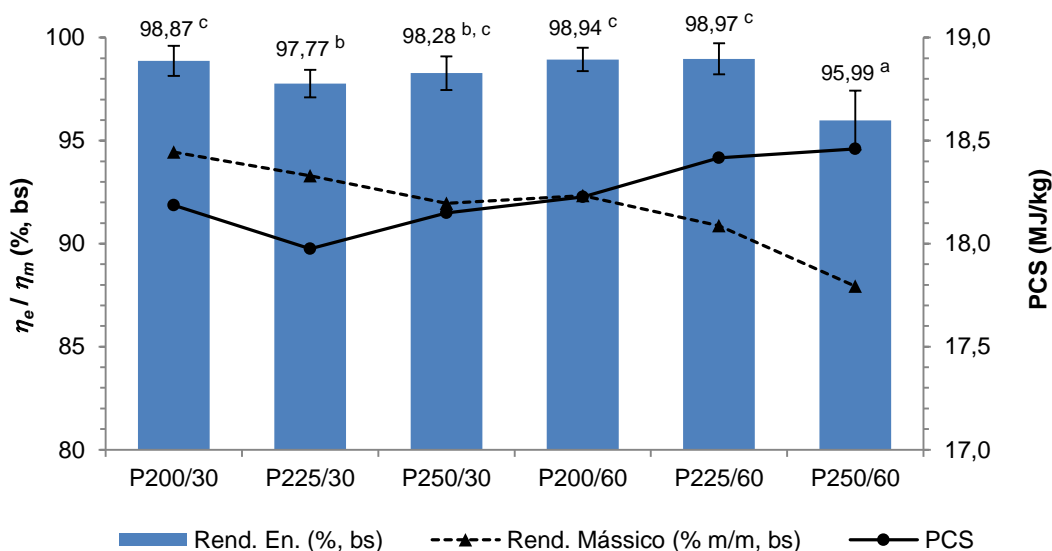
**Tabela 2.17** – Rendimento mássico da torrefação dos *peletes*.

	200 °C	225 °C	250 °C
<b>30 min</b>	94,45±0,70 <sup>e</sup>	93,29±0,64 <sup>d</sup>	91,96±0,76 <sup>c</sup>
<b>60 min</b>	92,33±0,53 <sup>c,d</sup>	90,87±0,69 <sup>b</sup>	87,93±1,32 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Em primeiro lugar, realçam-se os valores elevados para o rendimento mássico, baixando dos 90 % apenas no caso do tratamento mais severo. Tal poderá indicar que nas condições de operação aplicadas, se tenha promovido, essencialmente, a perda de humidade dos peletes. De qualquer forma, refira-se que se a diminuição do rendimento mássico foi estatisticamente significativa, quer com a temperatura de torrefação, para os dois tempos de residência testados, quer com o tempo de residência, para as várias temperaturas aplicadas.

Quanto ao rendimento energético, também se constata valores bastante elevados. À exceção do tratamento mais severo, este parâmetro não apresenta diferenças relevantes com a aplicação dos restantes tratamentos. Os valores seguem a tendência observada para o poder calorífico superior, observando-se o valor médio mais baixo para o caso do tratamento mais severo, situação em que se reflete a perda de massa mais acentuada, como se mostra na figura abaixo.



**Figura 2.18** – Rendimento energético da torrefação dos peletes (valores classificados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ )).

## 2.5 Conclusões

### 2.5.1 Densificação e torrefação dos peletes

No que respeita ao processo de peletização, foi confirmado, como esperado, um aumento significativo da densidade aparente da biomassa, que aumentou de  $297,7 \pm 2,6$  para  $654,6 \pm 7,8$  kg/m<sup>3</sup>. A densificação provocou, também, um ligeiro aumento no teor de cinzas, possivelmente devido a alguma contaminação nas etapas de moagem ou de compressão. Foi notório, ainda, uma diminuição significativa do teor de humidade da biomassa com a densificação, que passou de  $11,50 \pm 0,08$  % m/m para  $7,48 \pm 0,03$  % m/m. No entanto, este valor ainda torna os peletes suscetíveis de degradação biológica, o que tem um efeito negativo na segurança do seu armazenamento ou do seu transporte.

Na sequência do ponto anterior, apesar de não ter alterado de forma significativa o aspeto visual dos peletes, à exceção do tratamento mais severo, a torrefação na gama 200 – 250 °C permitiu, para qualquer dos tempos de residência testados, diminuir acentuadamente o seu teor de humidade. Registaram-se valores próximos de 1 % m/m, ou até inferiores, no caso dos tratamentos de 60 minutos ou no tratamento a 250 °C durante 30 minutos. Além de tornar os peletes mais resistentes à ação de microrganismos, beneficiando a segurança do seu transporte e armazenamento, a perda de humidade também se traduz numa redução da quantidade de água na caldeira durante a sua combustão, permitindo um aumento da temperatura da chama e uma combustão mais eficiente.

A análise da composição aproximada dos peletes revelou que os tratamentos aplicados não provocaram alterações significativas nos teores de matéria volátil, cinzas ou de carbono fixo. Apesar de não ter acontecido um desejável aumento deste último parâmetro, foi positivo o facto dos tratamentos terem permitido a diminuição da humidade sem se ter notado um efeito de concentração do teor de cinzas, tendo-se mantido esse parâmetro num valor próximo de 5 % m/m, o que será aceitável tendo em vista o seu uso na indústria.

Apesar das vantagens conferidas pelos tratamentos térmicos, mencionadas nos parágrafos anteriores, a gama de temperaturas usada não permitiu alterações na constituição da biomassa que possibilitassem um aumento significativo do poder calorífico superior dos peletes.

A análise da composição elementar revelou um aumento no teor de carbono e uma redução do teor de oxigénio, que, como foi atrás referido, não se refletiu num aumento significativo do poder calorífico superior. No entanto, verificou-se uma diminuição estatisticamente significativa do teor de azoto, que terá um impacto benéfico no que toca às emissões de NO<sub>x</sub> resultantes da combustão destes peletes.

Verificou-se, também, que os tratamentos térmicos aplicados aos peletes não alteraram significativamente o teor de finos ou a sua durabilidade. O teor de finos manteve-se em valores

muito baixos após a aplicação de qualquer dos tratamentos. Quanto à durabilidade, embora esta não tenha sido determinada de acordo com estabelecido na respetiva norma, o método usado permite inferir que os tratamentos não provocaram uma diminuição relevante da durabilidade, em comparação com os peletes originais.

O valor médio da densidade aparente dos peletes diminuiu de  $654,6 \pm 7,8$  kg/m<sup>3</sup> para valores entre  $613,1 \pm 6,1$  e  $641,8 \pm 1,2$  kg/m<sup>3</sup>, com a aplicação dos tratamentos, correspondendo o valor mais baixo ao tratamento mais severo aplicado. Embora se tenha mantido sempre acima de 600 kg/m<sup>3</sup>, o tratamento a 250 °C durante 60 minutos será de evitar, uma vez que leva a uma diminuição significativa da densidade aparente, comparando com a obtida após os restantes tratamentos, sem que tal se tenha refletido num aumento do poder calorífico.

Também o rendimento mássico e o rendimento energético dos peletes não foram afetados de forma relevante com os tratamentos, sendo apenas mais evidente a descida destes parâmetros aquando da aplicação do tratamento mais severo. Ainda assim, verificaram-se com esse tratamento valores elevados de rendimento mássico e energético, aproximadamente 88 % m/m e 96 % m/m, respetivamente.

Em suma, a integração do processo de torrefação após a densificação, permitiu obter um biocombustível mais resistente à biodegradação sem aumentar significativamente o seu teor de cinzas e sem afetar de forma relevante as suas propriedades mecânicas, como a durabilidade, o teor de finos ou a densidade aparente.

## **2.5.2 Torrefação e carbonização a baixa temperatura da biomassa de arundo e de palmeira**

O impacte dos tratamentos térmicos no aspeto visual da biomassa de arundo e de palmeira foi evidente, embora se tenha observado um maior escurecimento da biomassa com o aumento da temperatura do que com o aumento do tempo de residência, deixando antever que a temperatura terá um maior impacte nas suas alterações estruturais do que a duração do tratamento.

A análise da composição aproximada revelou que os tratamentos provocaram alterações significativas em todos os parâmetros, à exceção do tratamento mais suave para o qual foi feita esta análise, que apenas diminuiu significativamente o teor de humidade em todas as biomassas. Na globalidade, verificou-se uma diminuição acentuada dos teores de humidade e de matéria volátil e um aumento acentuado dos teores de cinzas e de carbono fixo.

A redução do teor de humidade, já esperada com estes tratamentos, foi evidente e muito importante para estabilizar a biomassa, uma vez que a torna mais resistente à biodegradação, como já foi referido para o caso dos peletes. Também a redução do teor de matéria volátil foi bastante evidente, tanto com o aumento da temperatura como com o aumento do tempo de residência, tendo-

se verificado, no caso do tratamento mais severo, reduções superiores a 50 % no caso do arundo e do tronco de palmeira e de cerca de 40 % no caso das bainhas das folhas de palmeira.

O aumento do teor de carbono fixo com a temperatura ou com o tempo também foi evidente, tendo aumentado 2,7, 3,8 e 2,9 vezes o seu valor inicial com a aplicação do tratamento mais severo, para o caso do arundo, tronco de palmeira e bainhas das folhas, respetivamente. No entanto, este aumento do carbono fixo, determinado por diferença, poderia ter sido mais acentuado, com vantagens para o valor do poder calorífico da biomassa, caso não se tivesse verificado um aumento tão acentuado do teor de cinzas.

O teor de cinzas aumentou significativamente com a temperatura e com o tempo de residência dos tratamentos, chegando a obter-se com o tratamento mais severo valores superiores a 20 % m/m no caso do arundo e do tronco de palmeira e de cerca de 14 % m/m no caso das bainhas das folhas. Valores desta ordem constroem a utilização desta biomassa como biocombustíveis sólidos. Para comparação, refira-se que o teor máximo de cinzas permitido em peletes para uso não industrial é de 3,5 % m/m, bs, correspondente à classe de menor qualidade prevista na norma EN 14961-2 [9]. Mesmo os valores de aproximadamente 8 % m/m, 10 % m/m e 7 % m/m, verificados para a biomassa não tratada de arundo, tronco de palmeira e bainhas das folhas, respetivamente, já são proibitivos tendo em vista a sua queima num sistema de combustão doméstico sob a forma de peletes.

Os valores do poder calorífico superior das várias biomassas tratadas seguiram a tendência verificada com o teor de carbono fixo. Comparando com o valor referente à biomassa verde, o tratamento térmico a 350 °C provocou um aumento do poder calorífico de 20,9, 20,1 e 20,5 % na biomassa de arundo, tronco de palmeira e bainhas das folhas, respetivamente, surgindo o arundo com o valor mais elevado ( $21,35 \pm 0,41$  MJ/kg). Como já se deu a entender, o elevado teor de cinzas presente nestas biomassas contribuiu negativamente para o poder calorífico, uma vez que o aumento da perda de matéria volátil com a severidade dos tratamentos não se traduziu no aumento mais desejado do teor de carbono fixo, em virtude do acentuado efeito de concentração de cinzas com a perda de massa registada.

A análise da composição elementar permitiu constatar uma diminuição dos teores de oxigénio e de hidrogénio e um aumento do teor de carbono, com a aplicação do tratamento a 300 °C durante 60 minutos, o que terá contribuído para o aumento do poder calorífico da biomassa.

No que respeita à moabilidade, os tratamentos aplicados vieram contribuir de forma bastante positiva, a avaliar pela distribuição do tamanho de partículas obtida para cada uma das biomassas. Com todas se verifica que a fração superior a 500  $\mu$ m é sempre superior no caso da biomassa não tratada, passando-se o oposto com a fração inferior a 100  $\mu$ m, sendo que as diferenças são mais acentuadas para os tratamentos realizados a temperaturas de 250 °C e superiores.

Relativamente ao rendimento mássico, observou-se, de forma clara para todas as biomassas, que este é mais influenciado pela temperatura do que pelo tempo de residência, ocorrendo uma

perda de massa acentuada com o aumento da temperatura, para qualquer duração de tratamento. A perda de massa com o tempo de residência foi menos acentuada, não tendo sido estatisticamente significativa no caso das condições mais extremas aplicadas (200 e 300 °C).

Quanto ao rendimento energético, verificou-se que este apenas diminui significativamente com o aumento da temperatura do tratamento de 200 até 300 °C. A perda de energia foi menos acentuada com o aumento do tempo de residência, em virtude da menor perda de massa nessas condições e do aumento do poder calorífico.

Verificou-se, também, que o rendimento energético é fortemente dependente do rendimento mássico. Apesar de se verificar um aumento do poder calorífico com a temperatura ou com o tempo de residência, a acentuada perda de massa nessas circunstâncias tem maior impacte na variação do rendimento energético. Foi deduzida uma relação linear que traduz a dependência do rendimento energético do rendimento mássico, com um coeficiente de determinação elevado ( $R^2 = 0,97$ ).

Em resumo, apesar das melhorias na moabilidade e no poder calorífico que os tratamentos térmicos conferiram à biomassa, a acentuada diminuição dos rendimentos mássico e energético e o elevado teor de cinzas constringem a utilização destes materiais como biocombustíveis sólidos, mesmo em sistemas de queima industriais, onde existe uma margem maior para o teor de cinzas. Desta forma, a opção de valorização destas biomassas recaiu sobre uma valorização material, mais concretamente, sobre a sua aplicação como agentes adsorventes do corante azul de metileno, o que será abordado no Capítulo 3.



## **Capítulo 3 – Valorização da biomassa torrefeita de arundo e palmeira como adsorventes do corante azul de metileno**

### **3.1 Introdução**

Muitas indústrias usam corantes para dar cor aos seus produtos, originando águas residuais com compostos orgânicos de cor forte. A descarga destes efluentes pode afetar não só as pessoas que contactam com essas águas contaminadas, como também causar danos no meio aquático, por afetarem a transmissão da luz do Sol através da água e por lhe conferirem toxicidade [77]. Mesmo em pequenas concentrações conferem uma cor acentuada aos efluentes, provocando um impacto visual indesejado.

Os corantes são particularmente difíceis de remover, devido à sua origem sintética e estrutura molecular à base de grupos aromáticos, que os tornam estáveis e difíceis de degradar biologicamente [78]. Entre os vários processos físicos, químicos ou biológicos aplicados para a remoção da cor das águas residuais referidos na literatura [78],[79], a adsorção é uma técnica que tem sido empregue com sucesso e a que mais vantagens oferece relativamente ao custo inicial, flexibilidade e simplicidade de design e operação, além de possibilitar o tratamento de maiores caudais de efluente e não originar substâncias perigosas, como ozono ou radicais livres [79],[80].

O uso de carvão ativado é o procedimento mais comum para a limpeza das águas residuais e a sua eficiência tem sido demonstrada, no entanto, o seu uso acaba por apresentar algumas restrições devido aos custos elevados, tanto no processo de fabrico como no de regeneração [79]. Este facto tem levado à procura de adsorventes alternativos, de baixo custo, que podem ser encontrados em materiais naturais, em resíduos ou subprodutos industriais, agrícolas ou domésticos, ou em materiais sintéticos [79],[81].

É neste contexto que se enquadra a via escolhida para a valorização da biomassa torrefeita/carbonizada de arundo e de palmeira. Além de ter tornado a biomassa mais resistente à degradação biológica e de ter melhorado significativamente a sua moabilidade, é de esperar que o tratamento térmico tenha contribuído para aumentar a porosidade da biomassa e ao mesmo tempo preservado grupos funcionais à sua superfície, uma vez que não foi muito intenso, características a ter em conta no seu uso como adsorventes de poluentes em solução aquosa. O corante usado para

avaliar a capacidade de adsorção dos produtos obtidos foi o azul de metileno (Figura 3.1). Trata-se de um corante catiónico, bastante usado na indústria têxtil no tingimento de algodão, lã ou seda, nos curtumes ou nas indústrias do papel, farmacêutica, alimentar, entre outras [78],[80].

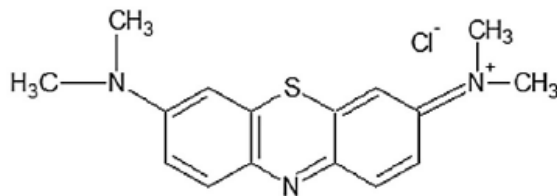


Figura 3.1 – Estrutura molecular do azul de metileno [82].

Apesar não ser considerado muito tóxico, estão reportados na literatura alguns efeitos que pode ter na saúde, tais como irritação ocular, dificuldades respiratórias, náuseas, vômitos, confusão mental, cianose, icterícia, necrose, entre outros [78][81][82], pelo que há sempre interesse em estudar a sua remoção das águas residuais.

### 3.1.1 Adsorção

#### 3.1.1.1 Processo de adsorção

Pode definir-se adsorção como um processo no qual ocorre a transferência de um determinado material (adsorvato) de um fluido (líquido ou gasoso) para a superfície de um sólido (adsorvente), onde vai sendo concentrado [79][83]. Sendo um fenómeno de superfície, a área superficial é um parâmetro de qualidade importante num adsorvente, pelo que é comum recorrer-se a processos de ativação para aumentar a estrutura porosa do adsorvente e, assim, aumentar a sua área superficial [83].

É comum a distinção entre dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. Na adsorção física (fisissorção), a atração entre o adsorvato e o adsorvente envolve, geralmente, interações de Van der Waals (forças de dispersão, interações dipolo-dipolo ou forças de indução), que, embora tendo um longo alcance, são interações relativamente fracas, podendo assim possibilitar uma adsorção reversível [79][83][84]. Na adsorção química (quimissorção), estão envolvidas ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, o que corresponde a interações mais fortes, pelo que é mais difícil a remoção do adsorvato da superfície do adsorvente [79][83][84]. Por vezes são vários os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, como atrações eletrostáticas, por exemplo, tornando-se difícil estabelecer uma distinção entre a adsorção física e a adsorção química. Esta deverá ser feita através da entalpia de adsorção, que é, geralmente, inferior a 50 kJ/mol no caso de adsorção física e superior no caso de adsorção química [83]. São comuns valores de cerca de 20 kJ/mol para adsorção física e de cerca de 200 kJ/mol para adsorção química [84].

Quanto ao mecanismo de adsorção, geralmente, são consideradas as seguintes etapas [83][85][86][87]:

- Transporte do adsorvato do seio da solução até ao filme de líquido que envolve a partícula de adsorvente;
- Difusão do adsorvato através do filme de líquido até à superfície externa do adsorvente (denominada difusão no filme ou difusão externa);
- Transporte do adsorvato no interior das partículas do adsorvente (difusão intrapartícula ou difusão interna), através da difusão pelo líquido do poro (difusão no poro) ou pela superfície interna, já depois de adsorvido (difusão de superfície);
- Interação energética (química ou física) entre o adsorvato e os sítios ativos.

Normalmente, assume-se que o primeiro e o último passos são muito rápidos, podendo a adsorção ser controlada ou pela difusão no filme ou pela difusão intrapartícula [83][85][87].

No que respeita à adsorção de poluentes orgânicos em biocarvões, caso em estudo na presente dissertação, Tan e colaboradores reportam, num estudo de revisão sobre a aplicação de destes materiais na adsorção de poluentes a partir de soluções aquosas, que os principais mecanismos envolvidos no processo são atrações eletrostáticas, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogénio e o preenchimento dos poros [87]. Os vários mecanismos referidos encontram-se esquematizados na Figura 3.2.

Os autores referem que as características da superfície desempenham um papel fundamental no processo de adsorção. Uma vez que a superfície poderá ser heterogénea, devido à coexistência de frações carbonizadas e não carbonizadas, a adsorção poderá ocorrer quer por partição na fração não carbonizada como por adsorção na fração carbonizada. São ainda reportadas possíveis forças de dispersão através da interação entre eletrões  $\pi$  presentes no biocarvão e no adsorvato.

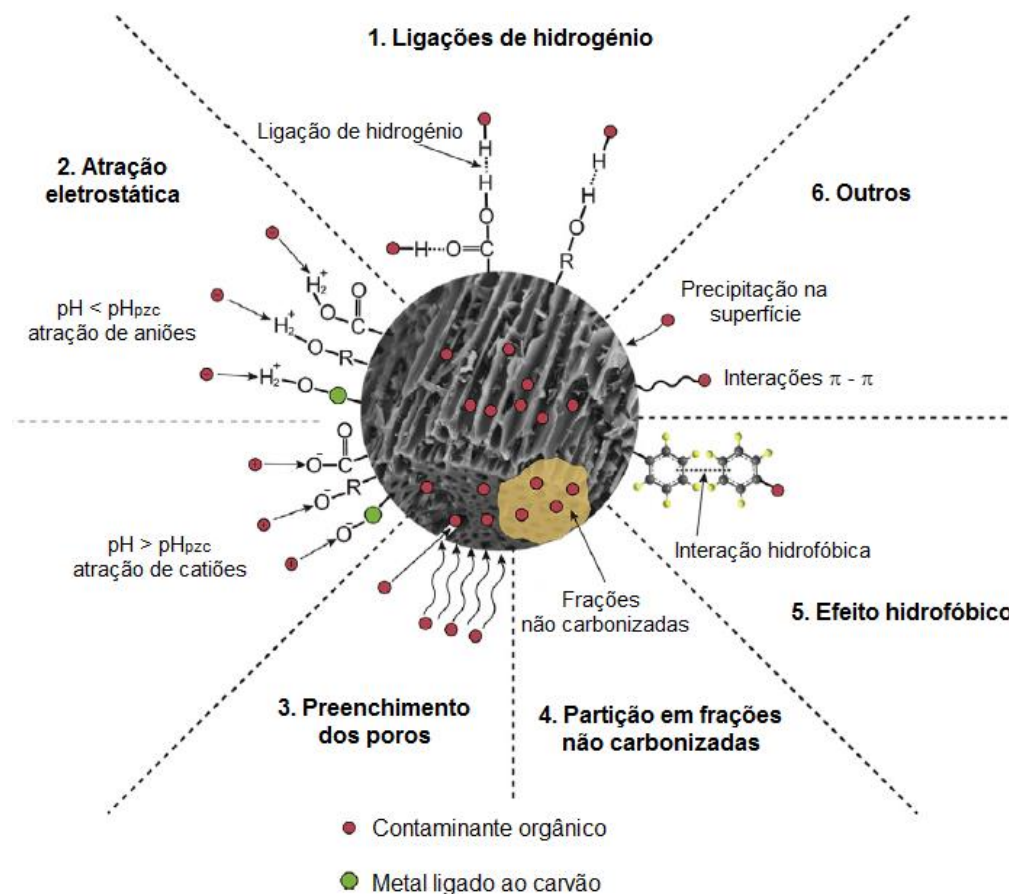


Figura 3.2 – Possíveis mecanismos envolvidos na adsorção de poluentes orgânicos em biocarvões (adaptado de [87]).

### 3.1.1.2 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção indicam como o adsorvato se distribui entre a fase líquida e o adsorvente, quando o processo atinge o equilíbrio, fornecendo assim informação importante para efeitos de dimensionamento de um sistema de adsorção [88]. Obtém-se pela representação da massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (capacidade de adsorção) em função da concentração de adsorvato que permanece na fase líquida, após se atingir o equilíbrio. Entre os modelos mais conhecidos e usados para descrever esta relação estão o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich [83].

#### Isotérmica de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se nos pressupostos de que a adsorção não vai além do recobrimento com uma monocamada, que todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme (plana à escala microscópica) e de que a capacidade do adsorvato ser

adsorvido num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (isto é, não existem interações entre as partículas adsorvidas) [84].

A equação seguinte traduz a forma não linear da isotérmica de Langmuir [89]:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

onde  $q_e$  (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $C_e$  (mg/L) é a concentração de adsorvato que permanece em solução no equilíbrio,  $q_m$  (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção na monocamada e  $K_L$  (L/mg) é a constante de Langmuir, parâmetro relacionado com a energia de adsorção. A forma linearizada pode ser dada pela equação abaixo [90]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3.2)$$

pelo que os valores de  $q_m$  e de  $K_L$  podem ser calculados através do declive e da ordenada na origem, respetivamente, da representação gráfica de  $\frac{C_e}{q_e}$  em função de  $C_e$ .

A isotérmica de Langmuir pode ser também analisada em termos de uma constante adimensional, o fator de separação  $R_L$ , dado pela equação seguinte [91]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.3)$$

em que  $C_0$  (mg/L) é a concentração inicial de adsorvato. O valor de  $R_L$  está relacionado com a forma da isotérmica, definindo a natureza do processo de adsorção como desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) [91][92][93].

#### *Isotérmica de Freundlich*

O modelo de Freundlich é um modelo empírico adequado para sistemas heterogéneos, baseado na assunção de uma superfície heterogénea na qual ocorrem interações entre partículas de adsorvato adsorvidas e numa distribuição não uniforme das energias de adsorção sobre a superfície [90].

A equação 3.4 traduz a forma não linear do modelo de Freundlich [94]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Onde  $K_F$  (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$  é a constante de Freundlich, que é uma medida da capacidade de adsorção e  $n$  é uma constante empírica relacionada com a intensidade de adsorção [78]. A forma linearizada pode ser dada pela equação seguinte [92]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3.5)$$

sendo  $K_F$  e  $n$  obtidos pela ordenada na origem e pelo declive da representação gráfica de  $\ln(q_e)$  em função de  $\ln(C_e)$ , respetivamente.

### 3.1.1.3 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção descrevem a redução da concentração do adsorvato na fase líquida (ou o aumento da quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente), ao longo do tempo [83]. O seu estudo é importante pois pode fornecer informação sobre o mecanismo das reações envolvidas e também sobre a taxa com que o adsorvato é removido da fase líquida, que determina o tempo necessário para se completar a adsorção, fator importante no dimensionamento de um sistema à escala industrial [95][96].

Têm sido propostos vários modelos matemáticos para descrever dados obtidos em estudos cinéticos, que se podem classificar como modelos de reação ou modelos de difusão. A principal diferença entre eles é que os modelos de reação, como os conhecidos modelos de pseudo-primeira ordem ou de pseudo-segunda ordem, são baseados na cinética das reações químicas e encaram o processo de adsorção como um todo, não tendo em conta as várias etapas do processo já descritas anteriormente, como a difusão do adsorvato ao longo do filme ou a difusão intrapartícula [96].

Entre os modelos mais usados estão o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren [97], o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho [98] e o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris [99], que serão aplicados aos dados obtidos neste trabalho.

#### *Modelo de pseudo-primeira ordem*

Em 1898, Lagergren descreveu a adsorção de ácido oxálico e ácido malónico em carvão usando a equação de primeira ordem apresentada abaixo (equação 3.6), que foi a primeira equação conhecida para descrever a taxa de adsorção baseada na capacidade de adsorção [97]:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (3.6)$$

Onde  $X$  e  $x$  (mg/g) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ , respetivamente e  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de adsorção de primeira ordem. Integrando a equação anterior considerando as condições fronteira de  $t = 0$  até  $t = t$  e  $x = 0$  até  $x = x$  [100], obtém-se:

$$x = X(1 - e^{-kt}) \quad (3.7)$$

que pode ser linearizada na seguinte forma [100]:

$$\log(X - x) = \log(X) - \frac{k}{2.303} t \quad (3.8)$$

De forma a distinguir equações de cinética baseadas em concentrações de adsorvato em solução de cinéticas baseadas em capacidades de adsorção, a equação de primeira ordem de

Lagergren tem sido denominada de pseudo-primeira ordem [101]. A equação 3.8 também pode escrever-se na seguinte forma [90][96]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.9)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  (mg/g) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ , respetivamente e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem. A representação gráfica de  $\log(q_e - q_t)$  em função de  $t$  permite obter  $q_e$  e  $k_1$ , a partir da ordenada na origem e do declive, respetivamente. Usando a mesma nomenclatura para a equação 3.7, tem-se:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.10)$$

Nas últimas décadas, o modelo de pseudo-primeira ordem tem sido bastante usado para descrever a adsorção de poluentes a partir de soluções aquosas, tais como metais e corantes [100], sendo por vezes associado a uma adsorção física [86][102]. No entanto, está reportado na literatura que o modelo não se consegue ajustar aos dados experimentais para todo o tempo de contacto, sendo, geralmente, apenas aplicável aos primeiros 20 a 30 minutos de adsorção [103]. Além disso, existe o constrangimento de a aplicação da forma linearizada pressupor o conhecimento ou a necessidade de se fazer uma extrapolação, ou usar métodos de tentativa e erro, para se encontrar o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_e$  [103].

#### *Modelo de pseudo-segunda ordem*

Os trabalhos de Ho sobre a cinética de adsorção de metais divalentes e de corantes em turfa [98][88][95][104] deram origem a uma forma diferente de encarar o modelo cinético de segunda ordem, pressupondo a ocorrência de adsorção química envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de eletrões entre o adsorvente e o adsorvato [95], o que se traduziu pelo modelo de pseudo-segunda ordem, representado pela equação abaixo [98]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (3.11)$$

novamente,  $q_e$  e  $q_t$  (mg/g) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ , respetivamente e  $k_2$  (g/mgmin) é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem. Integrando a equação anterior considerando as condições fronteira de  $t = 0$  até  $t = t$  e  $q_t = 0$  até  $q_t = q_t$  [101], obtém-se a seguinte equação:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.12)$$

que se pode linearizar na forma [101]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.13)$$

A taxa inicial de adsorção,  $h$  (mg/gmin), à medida que  $t$  tende para 0, pode ser dada pela seguinte equação [101]:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.14)$$

A representação gráfica de  $t/q_t$  em função de  $t$  permite obter diretamente a capacidade de adsorção no equilíbrio e determinar a constante de pseudo-segunda ordem e a taxa inicial de adsorção, a partir do declive e da ordenada na origem, respetivamente, sem a necessidade sem a necessidade do conhecimento prévio de nenhum parâmetro [103], o que não acontece com o modelo de pseudo-primeira ordem, como foi atrás referido.

O modelo de pseudo-segunda tem sido aplicado com sucesso na adsorção de metais, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas [101].

#### *Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris*

Weber e Morris [99], estabeleceram que se a difusão intrapartícula for a etapa que controla o processo de adsorção, a remoção do adsorvato é proporcional à raiz quadrada do tempo, podendo escrever-se:

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (3.15)$$

onde  $q_t$  (mg/g) é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  e  $k_i$  (mg/gmin<sup>0.5</sup>) a constante de difusão intrapartícula.

Segundo este modelo, para se concluir que a difusão intrapartícula é a única etapa limitante do processo de adsorção, é necessário que a representação gráfica de  $q_t$  em função de  $t^{0.5}$  seja uma reta que passe pela origem, caso contrário, a adsorção é controlada, pelo menos em parte, pela difusão no filme [85][105].

Frequentemente, observa-se multilinearidade na representação de  $q_t$  em função de  $t^{0.5}$ : uma primeira porção, atribuída à difusão do adsorvato até à superfície externa do adsorvente ou difusão no filme, uma segunda porção, que descreve a adsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula e uma terceira porção, atribuída ao equilíbrio que vai sendo atingido, em que decorre o movimento lento do adsorvato dos poros maiores para os poros de menores dimensões [85][106].

### **3.1.2 Adsorventes de baixo custo usados na remoção de corantes**

Materiais naturais, resíduos ou subprodutos industriais, agrícolas ou domésticos ou ainda outros materiais sinteticamente preparados, que possuam um custo menor e possam ser usados como adsorventes como tal ou depois de submetidos a tratamentos ligeiros, são denominados de adsorventes de baixo custo [79]. A aplicação destes materiais na remoção de corantes encontra-se

já extensivamente revista na literatura [77][79][80][81]. De uma forma sucinta, são referidos como materiais naturais argilas, zeólitos e outros materiais siliciosos, vária biomassa lenhosa, carvão natural, turfa, quitosano ou bioadsorventes (biomassa viva ou morta, como fungos, algas e outras culturas microbianas). Como resíduos e subprodutos agrícolas são referenciados essencialmente cascas e sementes de frutos secos e outros ou serradura e casca de várias espécies provenientes da indústria da madeira. Como resíduos industriais é referido o aproveitamento de lamas ou de cinzas volantes, por exemplo.

Uma outra via importante, no que respeita a adsorventes de baixo custo, é o aproveitamento de biocarvões, como consta no trabalho de revisão de Tan e colaboradores [87], do qual se apresentam alguns exemplos na Tabela 3.1. Os autores referem que os biocarvões apresentam características que os tornam capazes de se serem usados na remoção de poluentes de soluções aquosas, tais como uma estrutura porosa semelhante à dos carvões ativados, uma elevada área superficial e uma superfície rica em grupos funcionais, que podem ter um papel importante no mecanismo de adsorção. Além disso, a produção de biocarvões é bastante menos dispendiosa do que a produção de carvão ativado, que requer o uso de temperaturas mais elevadas e processos de ativação adicionais e podem ser obtidos a partir de matérias-primas bastante abundantes e de baixo custo, como a biomassa de origem agrícola.

**Tabela 3.1** – Características da adsorção de corantes usando biocarvões (adaptado de [87]).

Matéria prima	T <sub>pirólise</sub> / t <sub>residência</sub>	Corante	q <sub>m</sub> (mg/g)	Observações	Ref.
Eucalipto	400 °C / 30 min	Azul de metileno	2,06	Isotérmica de Langmuir; cinética de pseudo-segunda ordem	[102]
Casca de palmeira	400 °C / 30 min	Azul de metileno	2,66	Isotérmica de Langmuir; cinética de pseudo-segunda ordem	[102]
Fibra de kenaf	1000 °C / ---	Azul de metileno	18,18	Isotérmica de Langmuir; cinética de pseudo-segunda ordem	[107]
Casca de arroz	350 °C / 4 h	Violeta de metilo	123,5 <sup>1</sup>	Isotérmica de Langmuir	[108]
Palha de amendoim	350 °C / 4 h	Violeta de metilo	256,4 <sup>1</sup>	Isotérmica de Langmuir	[108]
Palha de soja	350 °C / 4 h	Violeta de metilo	178,6 <sup>1</sup>	Isotérmica de Langmuir	[108]

<sup>1</sup>(mmol/kg)

No contexto deste trabalho, a produção de biocarvões através da torrefação ou da carbonização a baixas temperaturas da biomassa de arundo e de palmeira, poderá ter a vantagem de aliar o controlo de uma planta infestante como o arundo e o controlo da praga do escaravelho da

palmeira com a produção de um material que poderá ser usado na remoção de poluentes de soluções aquosas.

O uso de biomassa proveniente de arundo e de algumas espécies de palmeira como adsorventes está já referenciado na literatura. A grande maioria das referências encontradas diz respeito ao uso destas biomassas sem qualquer tratamento aplicado ou então após a aplicação de algum processo de ativação. Referências ao uso destas biomassas como adsorventes, após a aplicação de tratamentos térmicos sem uma ativação posterior, são escassas. A tabela seguinte contém algumas referências ao uso destas biomassas na adsorção de vários materiais:

**Tabela 3.2** – Uso de biomassa de arundo e de várias espécies de palmeira como adsorventes.

Matéria prima	Adsorvato	$q_m$ (mg/g)	Observação	Ref.
Casca de palmeira	Azul de metileno	2,66	Carbonizada a 400 °C durante 30 min	[102]
Folhas de palmeira ( <i>Phoenix</i> )	Azul de metileno	80,9 – 89,7	Sem tratamento	[109]
Folhas de tamareira ( <i>Phoenix dactylifera</i> )	Azul de metileno	43,10 – 58,14	Sem tratamento	[110]
Tronco de palmeira de óleo	Verde malaquite	149,35	Sem tratamento	[111]
Tronco de palmeira de óleo	Azul de metileno	277,78 – 384,62	Com ativação	[112]
Fibras de tamareira ( <i>Phoenix dactylifera</i> )	Fosfatos	4,35	Sem tratamento	[113]
Folhas de palmeira ( <i>Phoenix canariensis</i> )	Imazalil (fungicida)	57,46	Com ativação	[114]
Folhas de <i>Arundo donax</i> L.	Cádmio (Cd <sup>2+</sup> )	27,90	Sem tratamento	[115]
Caule de <i>Arundo donax</i> L.	Cobre (Cu <sup>2+</sup> )	256,41	Sem tratamento	[116]
Caule de <i>Arundo donax</i> L.	Cádmio (Cd <sup>2+</sup> )	172,41	Sem tratamento	[116]
Caule de <i>Arundo donax</i> L.	Níquel (Ni <sup>2+</sup> )	147,05	Sem tratamento	[116]
Caule de <i>Arundo donax</i> L.	Chumbo (Pb <sup>2+</sup> )	270,27	Sem tratamento	[116]
Caule de <i>Arundo donax</i> L.	Zinco (Zn <sup>2+</sup> )	106,38	Sem tratamento	[116]
<i>Arundo donax</i> L.	Oxitetraciclina	534,8 – 649,4	Com ativação	[117]
<i>Arundo donax</i> L.	Cefalexina	113,64 – 285,71	Com ativação	[118]
Raízes de <i>Arundo donax</i> L.	Verde malaquite	8,69	Carbonizada a 300 °C durante 60 min	[90]

## 3.2 Objetivos

Este capítulo tem como objetivo a avaliação do potencial da biomassa de arundo e palmeira, torrefeita ou carbonizada a baixa temperatura, como adsorventes do corante azul de metileno.

## 3.3 Metodologia

### 3.3.1 Seleção da biomassa usada nos ensaios de adsorção

Para avaliar a afinidade da biomassa torrefeita/carbonizada com o corante e decidir qual a utilizar nos ensaios de adsorção, foi realizado um teste rápido em tubos de ensaio, com uma dose de adsorvente de 5 g/L, agitando durante 3 segundos num vórtex (Heidolph Reax Top) uma mistura de 0,025 g de biomassa peneirada a 500  $\mu\text{m}$  com 5 mL de solução de azul de metileno de 100 mg/L. Uma parte do líquido sobrenadante foi centrifugada a 3000 rpm durante 5 min (Hettich zentrifugen EBA 20) e a concentração de corante foi determinada por espectrofotometria UV – vis (Biochrom Libra S4 UV – VIS Spectrophotometer) a 664 nm. No Anexo A constam os gráficos correspondentes às retas de calibração, usadas neste e nos restantes ensaios de adsorção.

### 3.3.2 Caracterização dos adsorventes

#### 3.3.2.1 *Granulometria*

O estudo da distribuição do tamanho de partículas dos materiais usados como adsorventes foi efetuada de forma idêntica à descrita na metodologia usada no estudo do impacto do tratamento térmico na moabilidade da biomassa (secção 2.3.5).

Uma amostra de massa conhecida foi colocada numa peneiradora vibratória (Retsch) com um sistema de peneiras analíticas (Retsch) com dimensões de 500, 250, 100 e 50  $\mu\text{m}$ , efetuando-se a peneiração durante 10 min. Findo este tempo, determinou-se a massa de amostra recolhida em cada peneira e a fração inferior a 50  $\mu\text{m}$ .

#### 3.3.2.2 *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR*

Os grupos funcionais presentes na superfície dos vários adsorventes foram detetados por espectroscopia FT-IR, realizada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, com o espectrofotómetro Perkin-Elmer (spectrum 1000), na gama 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , em suporte de KBr.

### 3.3.2.3 Determinação do pH no ponto de carga nula ( $pH_{pzc}$ )

Para a determinação do pH no ponto de carga nula,  $pH_{pzc}$ , foi seguida uma metodologia baseada no trabalho de Jia e colaboradores [119]. Colocou-se 30 mL de solução 0,01 M de NaCl em frascos de vidro de 125 mL e ajustou-se o pH para valores entre 2 e 12 ( $pH_{inicial}$ ), adicionando pequenas quantidades de solução 0,1 M de NaOH ou de HCl. De seguida, adicionou-se 0,090 g de cada adsorvente e deixou-se a agitar durante 24 h num agitador rotativo a 15 rpm (Heidolph) (Figura 3.3), ao fim das quais se mediu o pH ( $pH_{final}$ ). Por último, representou-se graficamente o  $pH_{final}$  em função do  $pH_{inicial}$ , considerando-se como valor do  $pH_{pzc}$  o ponto em que a curva interceta a reta  $pH_{final} = pH_{inicial}$ , tal como efetuado por vários autores [119],[120],[121],[122],[123].



Figura 3.3 – Agitador rotativo, do tipo *overhead*, usado na determinação do  $pH_{pzc}$  e em todos os ensaios de adsorção.

### 3.3.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios para determinar o modelo cinético e as isotérmicas de adsorção foram realizados usando uma dose de adsorvente de 5 g/L, num sistema descontínuo, adicionando 200 mg de adsorvente a 40 mL de solução de azul de metileno de concentração conhecida, em frascos de vidro de 250 mL. As misturas foram agitadas a 15 rpm no agitador rotativo (Heidolph) atrás referido (Figura 3.3), à temperatura ambiente.

A capacidade de adsorção, após os diferentes intervalos de tempo,  $q_t$  (mg/g) e no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g), foi calculada através das equações 3.16 e 3.17, respetivamente:

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3.16)$$

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.17)$$

onde  $C_0$ ,  $C_t$  e  $C_e$  (mg/L) representam a concentração de azul de metileno no início, ao fim do tempo  $t$  e no equilíbrio, respetivamente,  $V$  (L) é o volume de solução e  $m$  (g) a massa de adsorvente usados.

A eficiência de remoção,  $ER$  (%), foi calculada pela seguinte expressão:

$$ER (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.18)$$

Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e sem qualquer ajuste de pH. O pH não sofreu alterações significativas durante os ensaios, tendo-se mantido num valor aproximadamente igual a 6. Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

### 3.3.3.1 Estudos de equilíbrio

Para o estudo das isotérmicas de adsorção foram usadas concentrações de azul de metileno de 50, 100, 200, 400, 600 e 800 mg/L. As misturas foram agitadas durante 24 h, para garantir que se atinge o equilíbrio. Ao fim deste tempo, retiraram-se amostras de 5 mL dos frascos e a solução corada foi separada numa centrifugadora (Hettich zentrifugen EBA 20) a 3000 rpm durante 5 min). A concentração de corante presente na amostra foi, depois, determinada por espectrofotometria UV – vis (Biochrom Libra S4 UV-VIS Spectrophotometer) a 664 nm.

A quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g), foi determinada através da equação 3.17.

### 3.3.3.2 Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção foram usadas soluções de concentrações 100, 200 e 400 mg/L. Retiraram-se amostras de 5 mL dos frascos após determinados intervalos de tempo e mediu-se a concentração de corante que permanece na fase líquida tal como foi descrito no ponto anterior, sendo depois as amostras introduzidas de novo nos frascos de vidro. Os ensaios decorreram durante 3 horas, à exceção de alguns ensaios com a concentração de 400 mg/L, que decorreram durante 4 horas.

A capacidade de adsorção em cada intervalo de tempo,  $q_t$  (mg/g), foi determinada através da equação 3.16.

Os dados experimentais foram modelados com os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, na sua forma não linear, dada pelas equações 3.10 e 3.12, respetivamente. A modelação foi realizada com recurso à ferramenta *Solver* do Microsoft Excel 2007, usada com o objetivo de minimizar a soma dos quadrados dos erros (diferenças entre o valor de  $q_t$  calculado pela equação do modelo,  $q_{t\text{ teórico}}$  e o valor de  $q_t$  determinado experimentalmente,  $q_{t\text{ exp}}$ ). Este procedimento é designado por método dos mínimos quadrados.

A soma dos quadrados dos erros (SQE), neste contexto, é dada por:

$$SQE = \sum (q_{t\text{ exp}} - q_{t\text{ teórico}})^2 \quad (3.19)$$

Na aplicação da ferramenta foram indicadas como variáveis, para o modelo de pseudo-primeira ordem, os parâmetros  $k_1$  e  $q_e$  e, para o modelo de pseudo-segunda ordem, os parâmetros  $k_2$  e  $q_e$ . Como objeto foi indicada a célula com o cálculo da soma dos quadrados dos erros. Desta forma, os valores dos parâmetros  $q_e$ ,  $k_1$  e  $k_2$  foram ajustados por tentativa e erro até que o valor da soma dos quadrados dos erros fosse o menor possível.

O grau de bondade do ajuste foi avaliado através do cálculo do coeficiente de determinação,  $R^2$ , pela equação seguinte:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{t\text{exp}} - q_{t\text{teórico}})^2}{\sum (q_{t\text{exp}} - \overline{q_{t\text{exp}}})^2} \quad (3.20)$$

onde  $\overline{q_{t\text{exp}}}$  é a média dos valores de  $q_t$  determinados experimentalmente.

### 3.3.3.3 Efeito da dose de adsorvente

Para avaliar o efeito da dose de adsorvente foram realizadas adsorções por um período de 2 horas, com doses de 7,5 e 10 mg/L, a partir de uma concentração inicial de azul de metileno de 400 mg/L. A concentração de corante foi determinada em vários intervalos de tempo, tal como nos estudos cinéticos.

### 3.3.3.4 Adsorção seletiva de azul de metileno

Para estudar a seletividade dos adsorventes, foi testada a adsorção a partir de uma mistura de azul de metileno com o corante aniônico alaranjado de metilo. Para tal foi preparada uma solução com 100 mg/L de ambos os corantes, que teve de ser filtrada devido à formação de uma suspensão de partículas de corante que não dissolveram.

Os ensaios foram conduzidos nas mesmas condições experimentais dos ensaios anteriores, usando a dose de 5 g/L e um tempo de contacto de 1 hora. Após este período, retirou-se uma amostra de 5 mL do frasco de vidro, separou-se a solução corada por centrifugação, tal como descrito anteriormente, procedendo-se de seguida à sua análise num espectrofotómetro de UV – vis (Analytic Jena – Spekol 1500), fazendo-se um varrimento na gama 390 – 710 nm.

Foram realizados ensaios em branco nas mesmas condições, apenas com a biomassa torrefeita e água destilada em agitação, uma vez que se notou que a biomassa confere um tom ligeiramente alaranjado à solução e tal retiraria rigor à determinação da concentração de alaranjado de metilo que permanece em solução.

### 3.3.4 Ensaios de dessorção

A recuperação do corante a partir do adsorvente foi avaliada de duas formas distintas. Foram feitos ensaios numa coluna de vidro, fazendo passar pequenas quantidades de eluente por uma mistura de adsorvente/adsorvato de massa conhecida (cerca de 0,200 g) e foram realizados ensaios em gobelés, sob agitação durante 2 horas. O ensaio em coluna foi efetuado usando metanol como eluente e foi realizado a partir de um adsorvente carregado com diferente quantidade de corante: após 24 horas de contacto com solução de azul de metileno de 400 mg/L e após 60 minutos de contacto com solução de 100 mg/L. Nos ensaios em descontínuo foram testados como eluentes metanol, que em ensaios prévios mostrou ser a melhor opção entre outros eluentes (tais como etanol ou acetona), e solução aquosa de ácido clorídrico 0,05 M.

No ensaio em coluna a concentração de azul de metileno foi medida por espectrofotometria, como já foi descrito, após a recolha de pequenas quantidades pré-definidas de solução. Nos ensaios em descontínuo, a concentração foi medida também por espectrofotometria, tal como descrito anteriormente.

A massa de azul de metileno presente na amostra de adsorvente utilizada no ensaio de dessorção,  $m_{MB}$ , foi calculada pela seguinte expressão:

$$m_{MB}(\text{mg}) = \frac{m_a \times q_t}{m_a \times q_t + m_a \times 1000} \times m_{a+MB} \times 1000 \quad (3.21)$$

onde  $m_{a+MB}$  (g) é a massa de adsorvente carregado com corante,  $m_a$  (g) a massa de adsorvente usada no ensaio prévio de adsorção e  $q_t$  (mg/g) a capacidade de adsorção do adsorvente.

A eficiência de recuperação,  $ERec$  (%), é dada por:

$$ERec (\%) = \frac{V_e \times C_d}{m_{MB}} \times 100 \quad (3.22)$$

onde  $V_e$  (L) é o volume de eluente com corante e  $C_d$  (mg/L) é a concentração de corante dissolvida no eluente.

## 3.4 Resultados e discussão

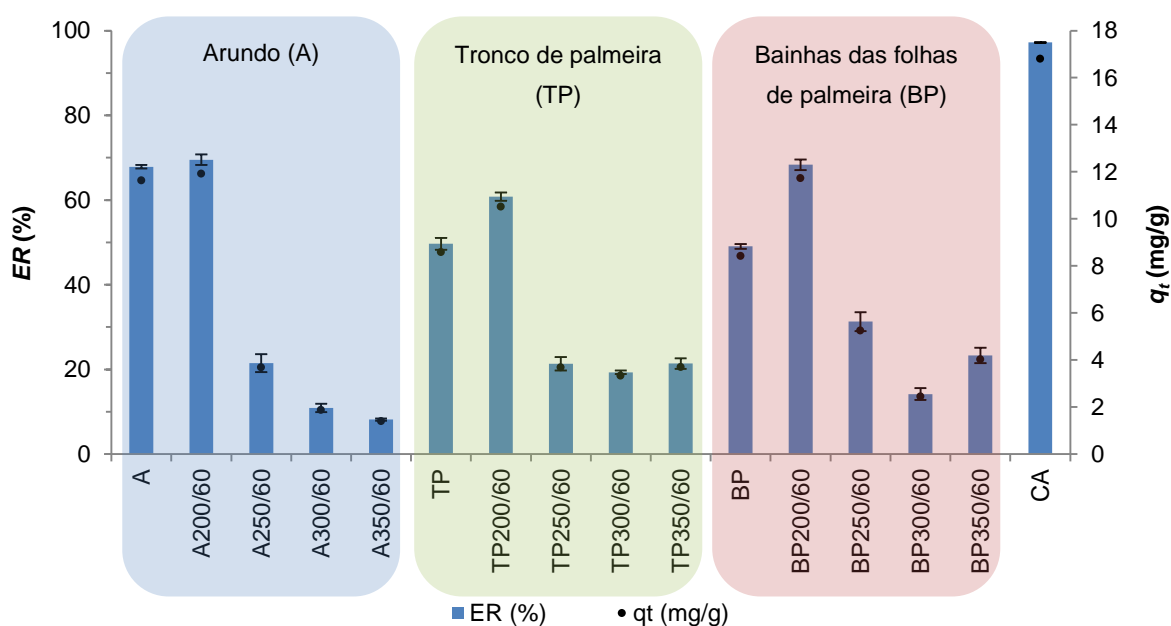
### 3.4.1 Seleção da biomassa usada nos ensaios de adsorção

Foram consideradas para possíveis ensaios de adsorção as amostras obtidas com os tratamentos térmicos levados a cabo durante 60 minutos, para as várias temperaturas. Os resultados do teste rápido descrito na secção 3.3.1, feito para avaliar a afinidade da biomassa

torrefeita com o corante e selecionar quais os produtos a testar como adsorvente, encontram-se representados no gráfico da Figura 3.4 (os valores constam na Tabela C.1, no anexo C).

Na Figura 3.4 é possível comparar a eficiência de remoção,  $ER$  (%) e a capacidade de adsorção,  $q_t$  (mg/g) de todas as biomassas tratadas durante 60 minutos, às várias temperaturas. Os valores são ainda comparados com o obtido usando um carvão ativado comercial (Panreac granulated n.º 1 QP) e as biomassas não tratadas.

É perfeitamente notório que os melhores resultados foram obtidos com as biomassas torrefeitas a 200 °C. Realça-se, também, que a biomassa não tratada apresentou melhores resultados neste teste rápido do que a torrefeita a temperaturas de 250 °C e superiores. Apenas com agitação durante 3 segundos no vórtex obtiveram-se eficiências de remoção de 69,5 % para a amostra A200/60, de 68,3 % para a amostra BP200/60 e de 60,8 % para a amostra TP200/60. O carvão ativado comercial conseguiu retirar 97,2 % de azul de metileno, nas mesmas condições.



**Figura 3.4** – Eficiência de remoção e quantidade de corante adsorvida após 3 segundos no vórtex ( $C_0 = 100$  mg/L, dose = 5 g/L).

O aumento da temperatura dos tratamentos térmicos aplicados à biomassa levou a uma perda acentuada de matéria volátil, como se viu no capítulo anterior e isso traduziu-se numa diminuição da capacidade de adsorção. Este facto poderá indicar que o processo de adsorção envolva grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, que tendem a diminuir com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Esta hipótese será confirmada através da análise de espectroscopia de infravermelhos FT-IR, como se verá mais adiante.

Apesar dos bons resultados obtidos com a biomassa não tratada, esta não foi considerada para os ensaios de adsorção, em virtude dos constrangimentos já mencionados nesta dissertação acerca da biomassa e que por vezes limitam a sua valorização, nomeadamente o risco de biodegradação e a resistência à trituração. Foi decisivo o facto de já ter sido mostrado que um tratamento térmico ligeiro aplicado aos resíduos de arundo e de palmeira reduz significativamente o seu teor de humidade e melhora a sua moabilidade. Desta forma, foram seleccionados para os ensaios de adsorção as biomassas torrefeitas a 200 °C provenientes do arundo (A200/60), do tronco de palmeira (TP200/60) e das bainhas das folhas de palmeira (BP200/60).

### 3.4.2 Caracterização dos adsorventes

#### 3.4.2.1 Composição aproximada e elementar

Na tabela seguinte resume-se a composição aproximada e a composição elementar da biomassa seleccionada para ser testada como adsorvente, já apresentada no Capítulo 2.

**Tabela 3.3** – Composição aproximada e elementar da biomassa seleccionada para os ensaios de adsorção.

	A200/60	TP200/60	BP200/60
<b>Composição aproximada</b>			
M (% m/m, bh)	1,99±0,10	3,03±0,06	3,27±0,06
MV (% m/m, bs)	75,54±0,13	77,70±1,25	77,50±0,95
A (% m/m, bs)	7,10±0,63	10,10±0,10	6,87±0,06
CF (% m/m, bs)	17,37±0,72	12,13±1,16	15,60±0,95
<b>Composição elementar (% m/m, bs)</b>			
C	40,53±1,63	41,84±0,23	41,73±0,13
H	4,93±0,10	5,30±0,03	5,09±0,09
N	1,98±0,01	0,41±0,01	0,51±0,01
S	0,44±0,04	0,26±0,01	0,44±0,00
O	45,03±1,70	42,10±0,22	39,99±0,19

#### 3.4.2.2 Granulometria

Nas figuras que se seguem apresenta-se a distribuição do tamanho de partículas (Figura 3.5) e a distribuição cumulativa do tamanho de partículas (Figura 3.6) para a biomassa torrefeita usada como adsorvente.

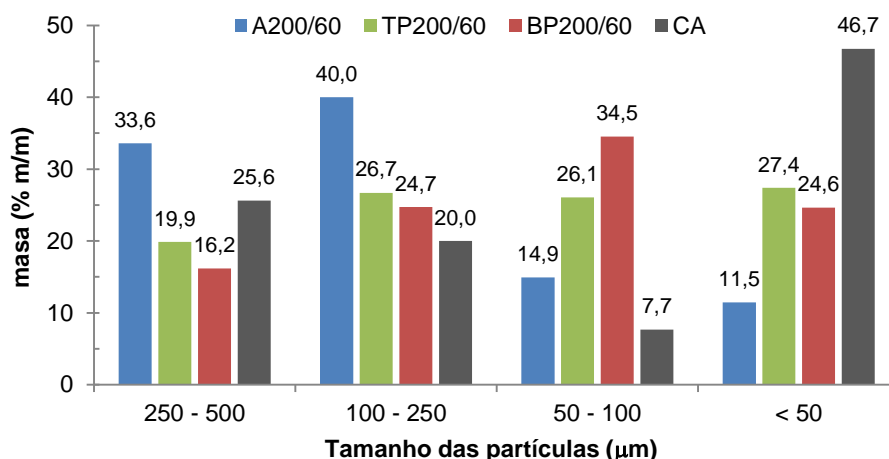


Figura 3.5 – Distribuição do tamanho de partículas.

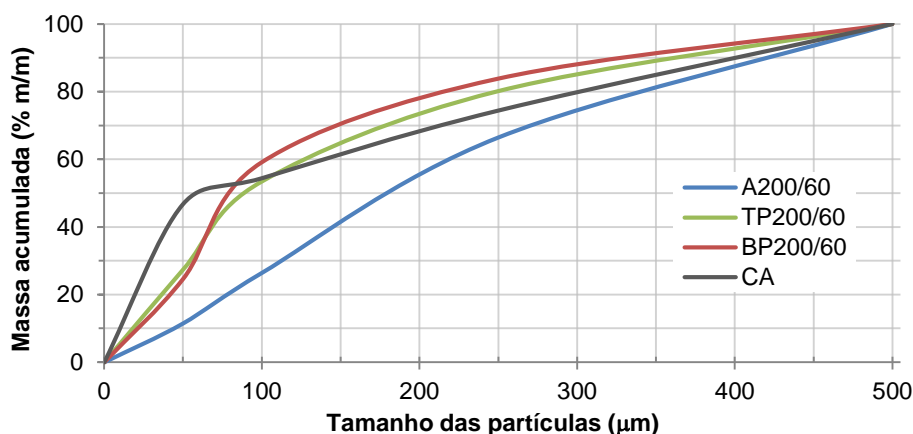


Figura 3.6 – Distribuição cumulativa do tamanho de partículas.

Os gráficos revelam que o carvão ativado (CA) é o adsorvente com maior percentagem de partículas com tamanho inferior a 50 µm, embora tanto este como os adsorventes provenientes da palmeira (TP200/60 e BP200/60) contenham mais de 50 % das partículas com tamanho inferior a 100 µm. A biomassa torrefeita de arundo é o adsorvente que tem maior percentagem de partículas nas frações de maior granulometria.

### 3.4.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR

Para averiguar o efeito do tratamento térmico nos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, analisou-se por espectroscopia de infravermelho a biomassa verde e a torrefeita a 200 e 300 °C, durante 60 minutos. Os resultados estão discriminados nas tabelas que se seguem. Mostra-se ainda, para comparação, a mesma análise aplicada ao carvão ativado comercial.

Os espectros referentes a todas as análises efetuadas encontram-se no Anexo B.

**Tabela 3.4** – Resultados da análise FT-IR (arundo).

A	Banda (cm <sup>-1</sup> )		Descrição
	A200/60	A300/60	
3410	3420	3398	extensão de O–H em álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos [124][125]
2918 e 2851	2918 e 2848	2922 e 2851	extensão de C–H em alifáticos saturados (>CH <sub>2</sub> ) [126]
1734	1734	---	extensão de C=O em lactonas [125], aldeídos [126] ou ésteres [126]
---	---	1702	extensão em grupos C=O conjugados [127]
---	---	1603	extensão de anéis aromáticos (C=C–C) [126][125]
1654	1654	---	extensão C=C em alquênios [126] ou C=O em carbonatos [102]
1508	---	---	extensão de anéis aromáticos (C=C–C) [126][125] e extensão C=C em alquênios [128]
1420	---	---	extensão C–O ou flexão O–H em ácidos carboxílicos [125]
---	1381	---	flexão de O–H em fenóis [126][127] ou flexão simétrica de C–H em alifáticos saturados (–CH <sub>3</sub> ) [126][111]
1249	1247	---	C–O–C na cadeia de celulose [129][128]
---	1162	---	extensão de O–CH <sub>3</sub> ou O–CH <sub>2</sub> em éteres [127]
---	1112	1109	extensão em anéis de éteres cíclicos [127]
1037	1051	---	extensão simétrica de C–O–C em éteres e extensão C–O na celulose, hemiceluloses e lenhina [128]
---	609	---	flexão fora do plano de O–H em álcoois [126]

**Tabela 3.5** - Resultados da análise FT-IR (tronco de palmeira).

TP	Banda (cm <sup>-1</sup> )		Descrição
	TP200/60	TP300/60	
3400	3401	3399	extensão de O–H em álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos [124][125]
2937	2936 e 2916	2929	extensão de C–H em alifáticos saturados (>CH <sub>2</sub> ) [126]
1735	1734	---	extensão de C=O em lactonas [125], aldeídos [126] ou ésteres [126]
---	---	1701	extensão em grupos C=O conjugados [127]
1609 e 1508	1608 e 1508	1609 e 1508	extensão de anéis aromáticos (C=C–C) [126][125] e extensão C=C em alquênios [128]
1458	1458	---	extensão de anéis aromáticos (C=C–C) [126][127]
---	1425	---	extensão C–O ou flexão O–H em ácidos carboxílicos [125]
---	1375	---	flexão de O–H em fenóis [126][127] ou flexão simétrica de C–H em alifáticos saturados (–CH <sub>3</sub> ) [126][111]
---	1332	---	extensão C–O em anéis siringilo [125]
1245	1246	---	C–O–C na cadeia de celulose [129] [128]
---	1164	---	extensão de O–CH <sub>3</sub> ou O–CH <sub>2</sub> em éteres [127]
---	1110	1109	extensão em anéis de éteres cíclicos [127]

**Tabela 3.5** (Continuação)

1053	1054	---	extensão simétrica de C–O–C em éteres e extensão C–O na celulose, hemiceluloses e lenhina [128]
---	609	---	flexão fora do plano de O–H em álcoois [126]

**Tabela 3.6** - Resultados da análise FT-IR (bainhas das folhas de palmeira).

Banda (cm <sup>-1</sup> )			Descrição
BP	BP200/60	BP300/60	
3399	3401	3399	extensão de O–H em álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos [124][125]
2927	2927	2926 e 2851	extensão de C–H em alifáticos saturados (>CH <sub>2</sub> ) [126]
---	---	1702	extensão em grupos C=O conjugados [127]
1608 e 1508	1609 e 1508	1603 e 1508	extensão de anéis aromáticos (C=C–C) [126][125] e extensão C=C em alquênios [128]
1458	---	1458	extensão de anéis aromáticos (C=C–C) [126][127]
1271	---	---	extensão de Aril–O em éteres aromáticos [127]
---	1245	---	C–O–C na cadeia de celulose [129] [128]
---	1162	---	extensão de O–CH <sub>3</sub> ou O–CH <sub>2</sub> em éteres [127]
---	1110	1113	extensão em anéis de éteres cíclicos [127]
1054	1056	---	extensão simétrica de C–O–C em éteres e extensão C–O na celulose, hemiceluloses e lenhina [128]

**Tabela 3.7** - Resultados da análise FT-IR (carvão ativado comercial).

CA	
Banda (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
3435	extensão de O–H em fenóis e ácidos carboxílicos [118]

Estes resultados mostram a existência de diversos grupos orgânicos na biomassa de arundo e palmeira, tais como lactonas, éteres, álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, anéis aromáticos e a presença de cadeias de carbono insaturadas. No caso do carvão ativado comercial, apenas se detetou a banda correspondente ao grupo hidroxilo de fenóis ou ácidos carboxílicos.

Comparando com a biomassa verde, a torrefação a 200 °C não introduz alterações relevantes na superfície dos adsorventes, havendo até o aparecimento de bandas correspondentes a álcoois, fenóis ou éteres depois do tratamento, que poderão ter resultado da transformação de outros grupos funcionais durante o tratamento.

Com a biomassa torrefeita a 300 °C nota-se o desaparecimento de bandas correspondentes ao grupo carbonilo (lactonas, aldeídos ou ésteres), a éteres e ao grupo hidroxilo de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos. Este facto poderá explicar os melhores resultados obtidos com a adsorção de corante na biomassa torrefeita a 200 °C, a qual poderá conter mais grupos funcionais à sua

superfície que possibilitem, por exemplo, a existência de ligações de hidrogénio ou de atrações eletrostáticas entre o adsorvente e as moléculas de corante.

#### 3.4.2.4 Valor do pH no ponto de carga nula ( $pH_{pzc}$ )

No gráfico seguinte mostram-se as curvas do  $pH_{final}$  em função do  $pH_{inicial}$ , para todas os adsorventes testados. Os valores do  $pH_{pzc}$  correspondem ao ponto em que as curvas intercetam a reta  $pH_{final} = pH_{inicial}$  [119],[120],[121],[122],[123].

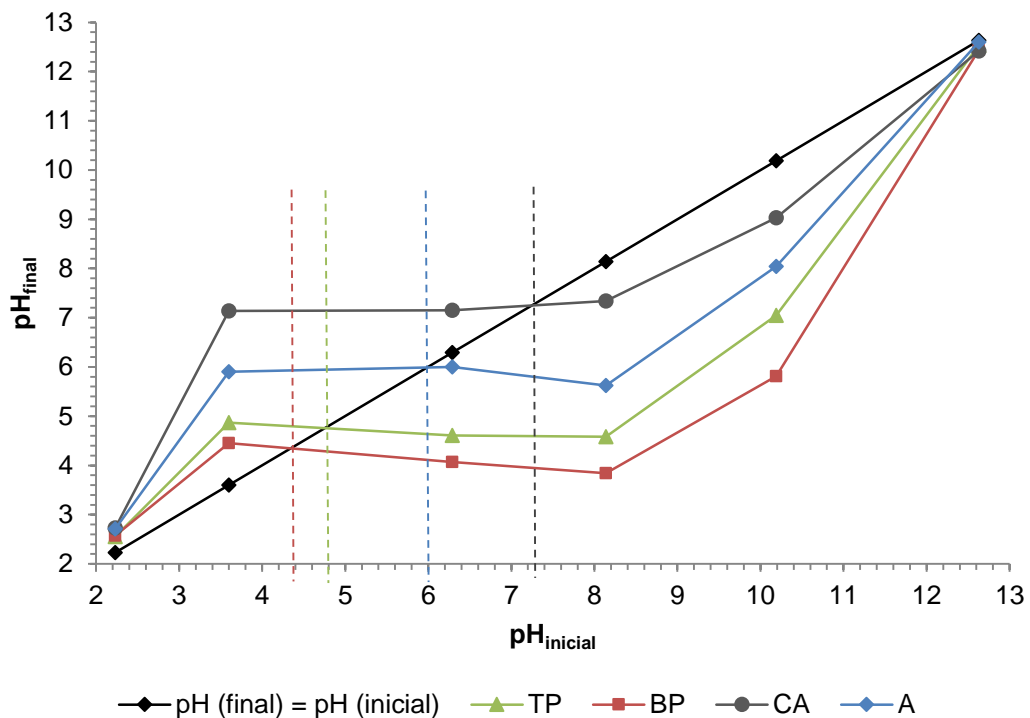


Figura 3.7 –  $pH_{final}$  em função do  $pH_{inicial}$ , para determinação do  $pH_{pzc}$ .

Do gráfico pode obter-se:

- $pH_{pzc}$  (A) = 6,0;
- $pH_{pzc}$  (TP) = 4,8;
- $pH_{pzc}$  (BP) = 4,4;
- $pH_{pzc}$  (CA) = 7,3.

De acordo com o conceito do  $pH_{pzc}$ , para valores de  $pH < pH_{pzc}$ , existe predominância de cargas positivas na superfície do adsorvente e para valores de  $pH > pH_{pzc}$  a superfície do adsorvente já possui carga predominantemente negativa [120],[121],[122],[123].

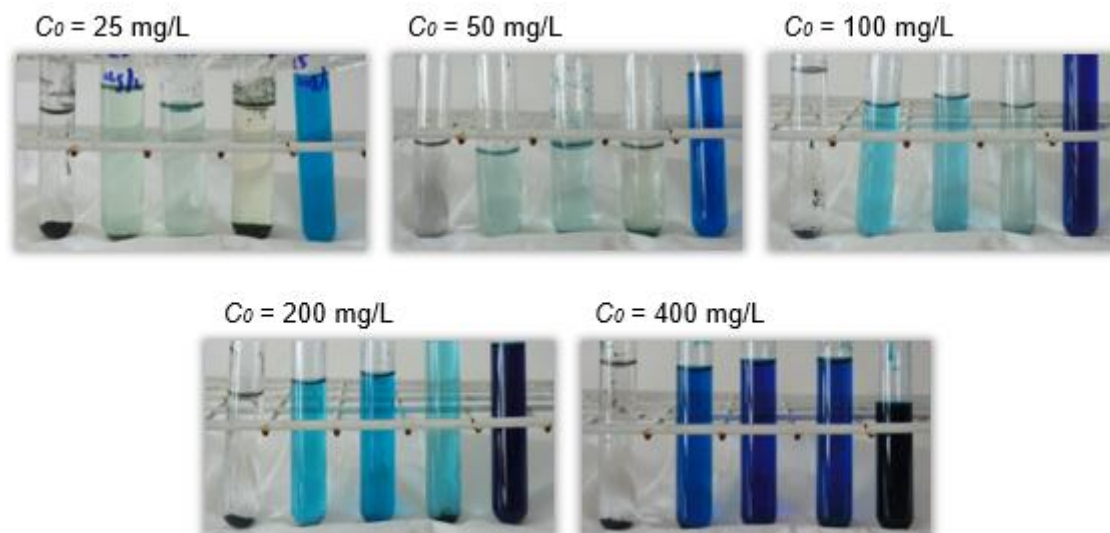
### 3.4.3 Ensaio de adsorção

Nesta etapa do trabalho, procurou-se avaliar o potencial da biomassa de arundo e palmeira como adsorventes do corante azul de metileno, da forma mais simples possível. A biomassa torrefeita foi apenas peneirada a 500  $\mu\text{m}$  e depois testada como adsorvente. Não foi efetuado qualquer processo de ativação. Mais uma vez, em alguns dos estudos foram feitos ensaios com um carvão ativado comercial (Panreac granulated nº 1 QP), para comparar os resultados obtidos.

Começou-se por estudar o comportamento dos adsorventes perante diferentes concentrações iniciais de corante, efetuando-se, depois, os estudos de equilíbrio, os estudos cinéticos e o estudo do efeito da dose de adsorvente, com as concentrações iniciais para as quais se verificou algum sinal de saturação. Para explorar um pouco mais as potencialidades destes adsorventes de baixo custo, foi, ainda, avaliada a sua seletividade por determinado tipo de poluentes e a possibilidade de se poder recuperar o corante a partir do adsorvente.

#### 3.4.3.1 Efeito da concentração inicial de azul de metileno

Foram realizados ensaios usando uma dose de 5 g de adsorvente por litro de solução e um tempo de contacto de 60 minutos, com concentrações iniciais de corante de 25, 50, 100, 200 e 400 mg/L. Os resultados estão apresentados nas imagens da Figura 3.8 e no gráfico da Figura 3.9.

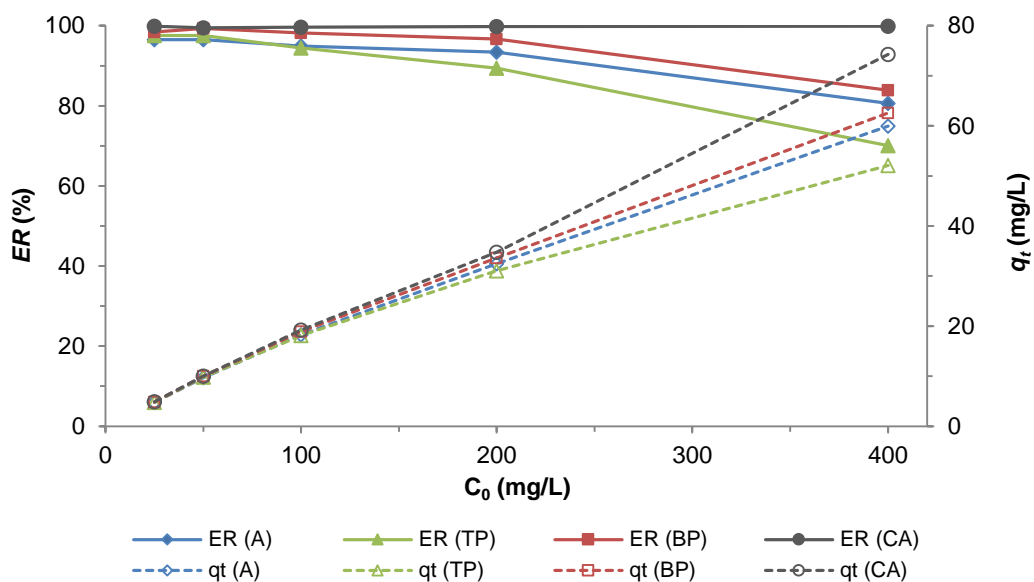


**Figura 3.8** – Aspeto das várias soluções, após 60 min de contacto com o adsorvente. Em todas as figuras, os tubos representam, por esta ordem, a adsorção com carvão ativado comercial, arundo, tronco de palmeira, bainhas das folhas de palmeira e a solução corada original.

As imagens da Figura 3.8 evidenciam, de forma clara, uma acentuada remoção da cor da solução original (tubo de ensaio da direita, em cada imagem), para qualquer das concentrações

iniciais testadas, embora a quantidade de corante presente em solução após a adsorção seja, naturalmente, superior nos ensaios com as concentrações iniciais mais elevadas.

No gráfico da Figura 3.9 estão representadas a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção dos adsorventes, para as várias concentrações iniciais de corante (o tratamento estatístico e os valores dos parâmetros estão discriminados no Anexo C (Tabela C.2).



**Figura 3.9** – Efeito da concentração inicial de azul de metileno na eficiência de remoção e na quantidade adsorvida (dose = 5 g/L,  $t$  = 60 min, velocidade de agitação = 15 rpm).

Os resultados obtidos para a eficiência de remoção traduzem o que se observou nas imagens da figura anterior. Para concentrações iniciais de corante até 200 mg/L, a eficiência de remoção dos adsorventes em estudo foi bastante elevada, variando na gama 89,4 – 99,3 %, diminuindo de forma mais visível apenas com a concentração inicial mais elevada. No caso do carvão ativado comercial, a eficiência de remoção situou-se sempre muito próximo dos 100 %. Com as concentrações iniciais mais baixas, a razão entre o número de sítios de adsorção e as moléculas de corante é elevada, daí a maior eficiência observada, observando-se depois alguma saturação desses sítios à medida que a concentração inicial de corante aumenta, o que se traduz na diminuição da eficiência de remoção [130],[131]. Realça-se que a eficiência de remoção das bainhas das folhas não é estatisticamente diferente da eficiência do carvão ativado comercial até concentrações iniciais de 200 mg/L, verificando-se o mesmo com o arundo, até concentrações iniciais de 100 mg/L, e com o tronco de palmeira, até concentrações iniciais de corante de 50 mg/L. Para a concentração inicial mais elevada, verificou-se uma melhor performance com as bainhas das folhas e com o arundo, com remoções de 83,9 e 80,6 %, respetivamente.

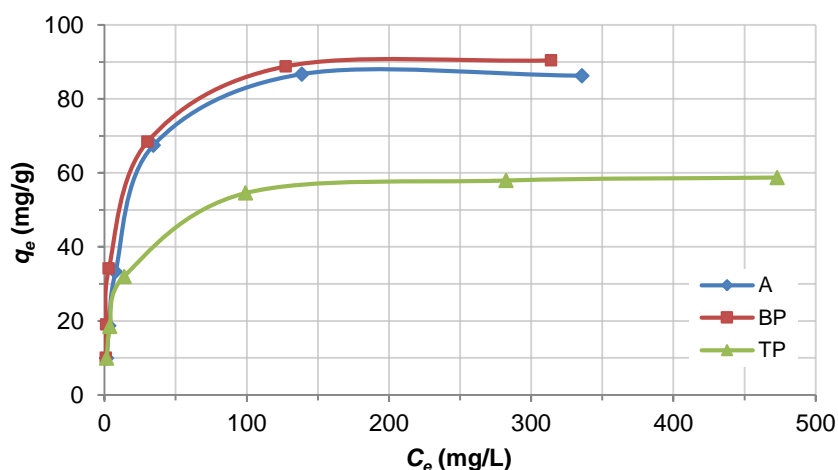
Os resultados mostram, também, por parte de todos os adsorventes, um contínuo aumento da capacidade de adsorção com a concentração inicial de corante, sempre com valores muito

próximos ao verificado com o carvão ativado comercial até à concentração inicial de 200 mg/L. Só existem diferenças estatisticamente significativas entre a biomassa torrefeita e o carvão ativado comercial quando se usa a concentração inicial mais elevada e também no caso do tronco de palmeira com a concentração inicial de 200 mg/L. A capacidade de adsorção mais elevada, obtida com a concentração inicial de corante de 400 mg/L, foi de 62,6, 60,0 e 62,6 mg/g, para as bainhas das folhas, arundo e tronco de palmeira, respetivamente. Estes valores já não estão tão próximos do observado com o carvão ativado, que foi de 74,3 mg/g.

O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de corante está reportado em vários estudos, como o de Peydayesh e Rahbar-Kelishami com folhas de *Platanus orientalis* [124], o de Deniz e colaboradores com pinhas de *Pinus brutia* Ten. [132] ou o de Özer e co-autores com cascas de amendoim [131]. O aumento da capacidade de adsorção pode ser explicado pelo aumento da força motriz para vencer a resistência à transferência de massa entre a fase líquida e a superfície do adsorvente ou pelo aumento das interações entre o corante e o adsorvente [131], que ocorrem com o aumento da quantidade de corante no sistema reacional.

### 3.4.3.2 Estudos de equilíbrio

A Figura 3.10 representa as isotérmicas de adsorção, obtidas com soluções de azul de metileno com concentrações iniciais de 50, 100, 200, 400, 600 e 800 mg/L. Os ensaios tiveram a duração de 24 horas, considerado neste estudo tempo suficiente para se atingir o equilíbrio.

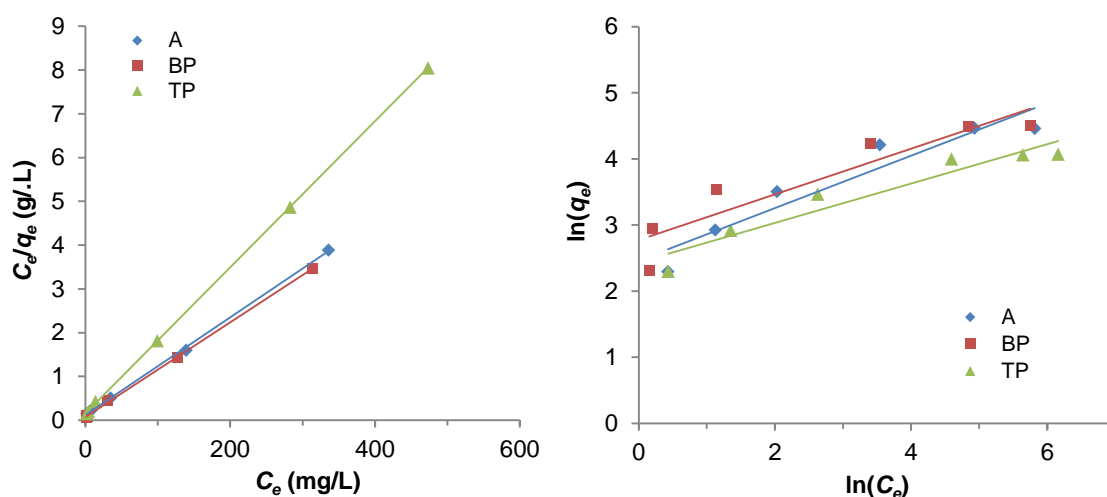


**Figura 3.10** – Isotérmicas de adsorção de azul de metileno pela biomassa torrefeita de arundo (A), tronco de palmeira (TP) e bainhas das folhas de palmeira (BP).

As isotérmicas representam a relação entre a quantidade de corante adsorvida e a concentração que permanece na fase líquida, após se atingir o equilíbrio. Analisando o gráfico, pode concluir-se que a melhor performance é conseguida com as bainhas das folhas e com o arundo. À exceção dos ensaios feitos com as concentrações iniciais de corante mais baixas, verifica-se que a

capacidade de adsorção do tronco de palmeira é visivelmente menor do que a do arundo e das bainhas das folhas, permanecendo com esse adsorvente uma maior quantidade de azul de metileno na fase líquida após a obtenção do equilíbrio.

Os modelos usados para descrever estes dados de equilíbrio foram os modelos de Langmuir e de Freundlich, na sua forma linearizada, dada pelas equações 3.2 e 3.5, respetivamente. Os gráficos correspondentes estão representados na Figura 3.11 e os valores dos vários parâmetros dos modelos e os respetivos coeficientes de determinação,  $R^2$ , estão discriminados na Tabela 3.8.



**Figura 3.11** – Modelação de Langmuir (à esquerda) e de Freundlich (à direita), para a adsorção de azul de metileno pela biomassa torrefeita de arundo (A), tronco de palmeira (TP) e bainhas das folhas de palmeira (BP).

Refira-se que não foi possível comparar diretamente o carvão ativado comercial com as biomassas torrefeitas testadas, porque a gama de concentrações de equilíbrio é completamente diferente. Nas condições em que a biomassa foi avaliada, a concentração de equilíbrio relativa à adsorção no carvão ativado comercial foi vestigial em toda a gama de concentrações iniciais de corante.

A partir do ajuste pelo modelo de Freundlich, através da equação 3.5, foram calculadas as constantes  $K_F$  e  $n$  (Tabela 3.8). O parâmetro  $n$  é uma constante empírica, relacionada com a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente, que define a forma da isotérmica [83]. Para  $n > 1$ , a forma da isotérmica indica elevadas capacidades de adsorção para concentrações baixas, pelo que a adsorção é considerada favorável, sendo que quanto maior for o valor de  $n$  maior é a intensidade da adsorção [78]. Os valores de  $n$  determinados permitem inferir que o processo de adsorção de azul de metileno nos adsorventes em estudo é favorável. A constante  $K_F$ , relacionada com a capacidade de adsorção, pode ser definida como um coeficiente de adsorção, representando nessa situação a quantidade de corante adsorvida para uma concentração de equilíbrio unitária [78]. A julgar pelos valores obtidos, pode dizer-se que as bainhas das folhas possuam uma melhor capacidade de adsorção do que os restantes adsorventes.

Com o ajuste dos dados obtidos ao modelo de Langmuir (equação 3.2) determinou-se a constante de Langmuir,  $K_L$ , o fator de separação,  $R_L$  e a capacidade máxima de adsorção na monocamada,  $q_m$ . O fator de separação está relacionado com a forma da isotérmica, tendo-se uma adsorção favorável para  $0 < R_L < 1$  [92][93]. Os valores obtidos permitem concluir que a adsorção de azul de metileno na biomassa torrefeita de arundo e de palmeira é bastante favorável em toda a gama de concentrações usada. Verifica-se que a adsorção é mais favorável para as concentrações iniciais mais elevadas, como também foi observado por Ho e colaboradores na adsorção do corante vermelho básico 13 usando feto arbóreo como adsorvente [93].

**Tabela 3.8** – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de azul de metileno na biomassa torrefeita de arundo (A), tronco de palmeira (TP) e bainhas das folhas de palmeira (BP).

		A	TP	BP		
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	89,77	59,92	92,68		
	$K_L$ (L/mg)	0,0895	0,1049	0,1370		
	$R_L$		0,1786	0,1565	0,1244	$C_0 = 50$ mg/L
			0,1038	0,0899	0,0703	$C_0 = 100$ mg/L
			0,0602	0,0519	0,0402	$C_0 = 200$ mg/L
			0,0291	0,0249	0,0192	$C_0 = 400$ mg/L
			0,0191	0,0164	0,0126	$C_0 = 600$ mg/L
			0,0143	0,0123	0,0094	$C_0 = 800$ mg/L
$R^2$	0,9994	0,9996	0,9999			
Freundlich	$K_F$ (mg/g)	11,73	11,43	15,98		
	$n$	2,522	3,358	2,890		
	$R^2$	0,9033	0,9182	0,8637		

Como se vê claramente pelos gráficos e se confirma pelos valores dos coeficientes de determinação (Tabela 3.8), em todos os casos os resultados experimentais são melhor ajustados pelo modelo de Langmuir ( $R^2 > 0,999$ ) do que pelo modelo de Freundlich ( $R^2 < 0,9182$ ). Este facto sugere a formação de uma monocamada de corante na superfície dos adsorventes, assim como uma distribuição homogénea dos sítios ativos na superfície [90]. De acordo com este modelo, a capacidade máxima de adsorção na monocamada é de 92,68 mg/g para as bainhas das folhas, 89,77 mg/g para o arundo e 59,92 mg/g para o tronco de palmeira. O melhor ajuste pela isotérmica de Langmuir foi observado, também, noutros estudos de adsorção de azul de metileno em adsorventes de baixo custo, como no de Hameed e colaboradores [92] com resíduos de cachos de coco (*Cocos nucifera*), no de Dahri e co-autores [82] com agulhas de casuarina (*Casuarina equisetifolia*) ou no de Sun e colaboradores [102] com casca de palmeira e eucalipto carbonizados.

Na Tabela 3.9 constam valores da capacidade máxima de adsorção de azul de metileno na monocamada, obtidos pelo ajuste ao modelo de Langmuir, referentes a outros estudos com adsorventes de baixo custo, incluindo alguns sujeitos a ativação. Observa-se que a biomassa

torrefeita de arundo e palmeira apresenta uma capacidade máxima de adsorção superior a outros resíduos de biomassa lenhocelulósica, embora inferior a outros sujeitos a processos de ativação.

**Tabela 3.9** – Capacidades máximas de adsorção na monocamada de outros adsorventes, obtidos pela isotérmica de Langmuir, na adsorção de azul de metileno.

Adsorvente	$q_m$ (mg/g)	Observações	Ref.
Eucalipto carbonizado	2,06	$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 8 g/L; incubadora com a agitação a 180 rpm; $t = 24\text{ h}$	[102]
Casca de palmeira carbonizada	2,66		
Fibra de kenaf (tratada com HCl)	18,18	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 5 g/L; incubadora com a agitação a 150 rpm; $t = 24\text{ h}$	[107]
Serradura de <i>pitch pine</i>	27,78	$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 10 g/L; agitador rotativo a 60 ciclos/min; $75 < d_p < 180\text{ }\mu\text{m}$	[133]
Serradura de carvalho	29,94		
Serradura de cerejeira	39,84		
Serradura de noqueira	59,17		
Casca de avelã	76,9		
Resíduos de cachos de coco	70,92	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 1 g/L; agitação isotérmica a 100 rpm; $t = 5,25\text{ h}$	[92]
Resíduos de folhas de palmeira ( <i>Phoenix</i> )	80,9	$T = 22\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 2 g/L; agitação em banho de água a 100 rpm; $t = 3\text{ h}$	[134]
Tronco de palmeira torrefeito	59,92	$T = T_{amb}$ ; dose = 5 g/L; agitador rotativo a 15 rpm; $t = 24\text{ h}$ ; $d_p < 500\text{ }\mu\text{m}$	Este estudo
Arundo torrefeito	89,77		
Bainhas de folhas de palmeira torrefeitas	92,68		
Resina de amendoeira	250	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 2 g/L; agitador rotativo a 150 rpm; $d_p < 500\text{ }\mu\text{m}$	[130]
Resina de pessegueiro	298	$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 2 g/L; agitação a 150 rpm; $t = 24\text{ h}$ .	[135]
Carvão ativado (pó de bambu)	143,2	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ; dose = 10 g/L; agitador orbital a 200 rpm; $5 < t < 120\text{ (min)}$ ; $90 < d_p < 250\text{ }\mu\text{m}$	[136]
Carvão ativado (casca de amendoim)	164,9		
Carvão ativado (casca de coco)	277,9		
Carvão ativado (casca de arroz)	343,5		
Carvão ativado (palhas)	472,1		

Nota:  $T$  = temperatura,  $T_{amb}$  = Temperatura ambiente,  $d_p$  = diâmetro das partículas

### 3.4.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um aspeto fundamental a estudar, de forma a avaliar a eficiência do processo. A informação que fornece acerca da taxa com que um poluente é removido de uma solução é importante para efeitos de dimensionamento, determinando o tempo necessário para se completar o processo [95][96].

O efeito do tempo de contacto na adsorção de azul de metileno, estudado para as concentrações iniciais de 100, 200 e 400 mg/L, com uma dose de adsorvente de 5 g/L, está

representado nos gráficos das Figuras 3.12 e 3.13, referentes à evolução temporal da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção, respetivamente (os valores estão discriminados no Anexo C (Tabela C.3)).

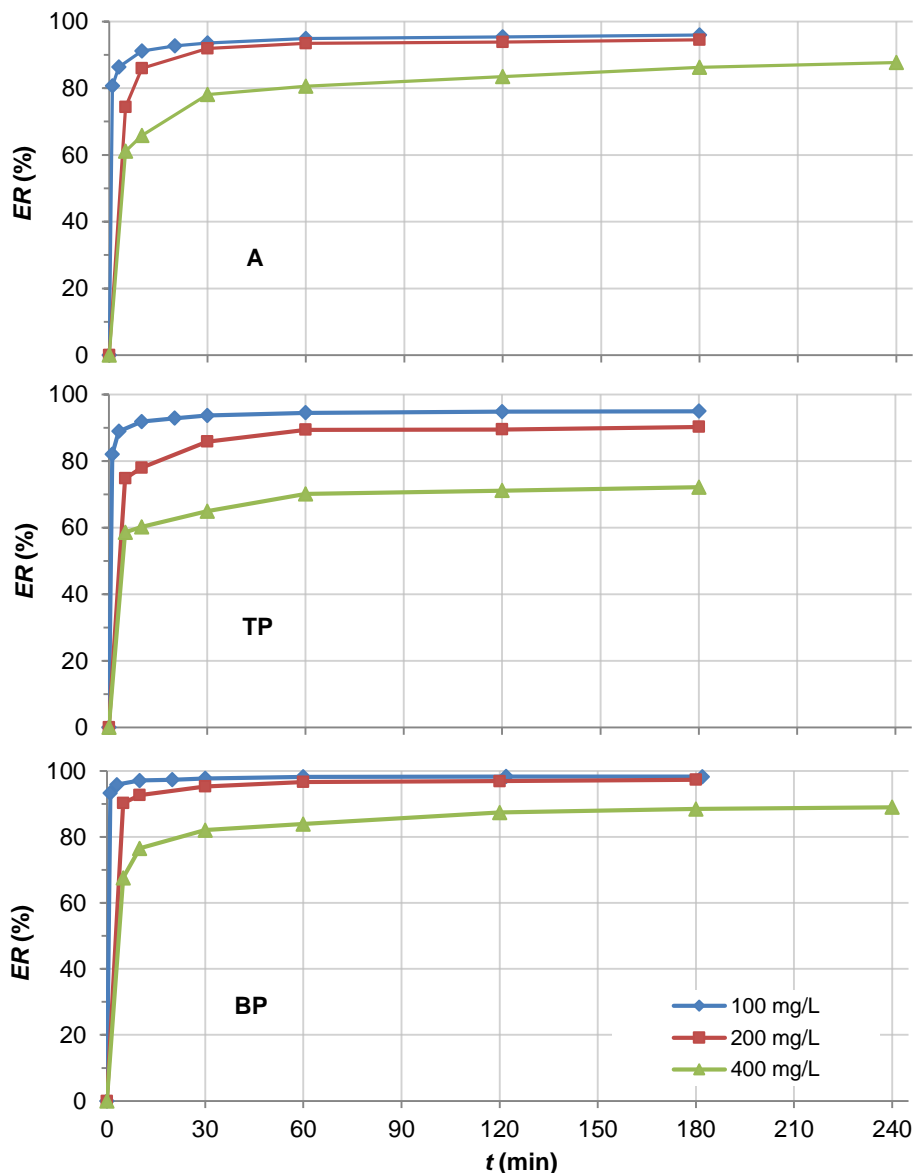
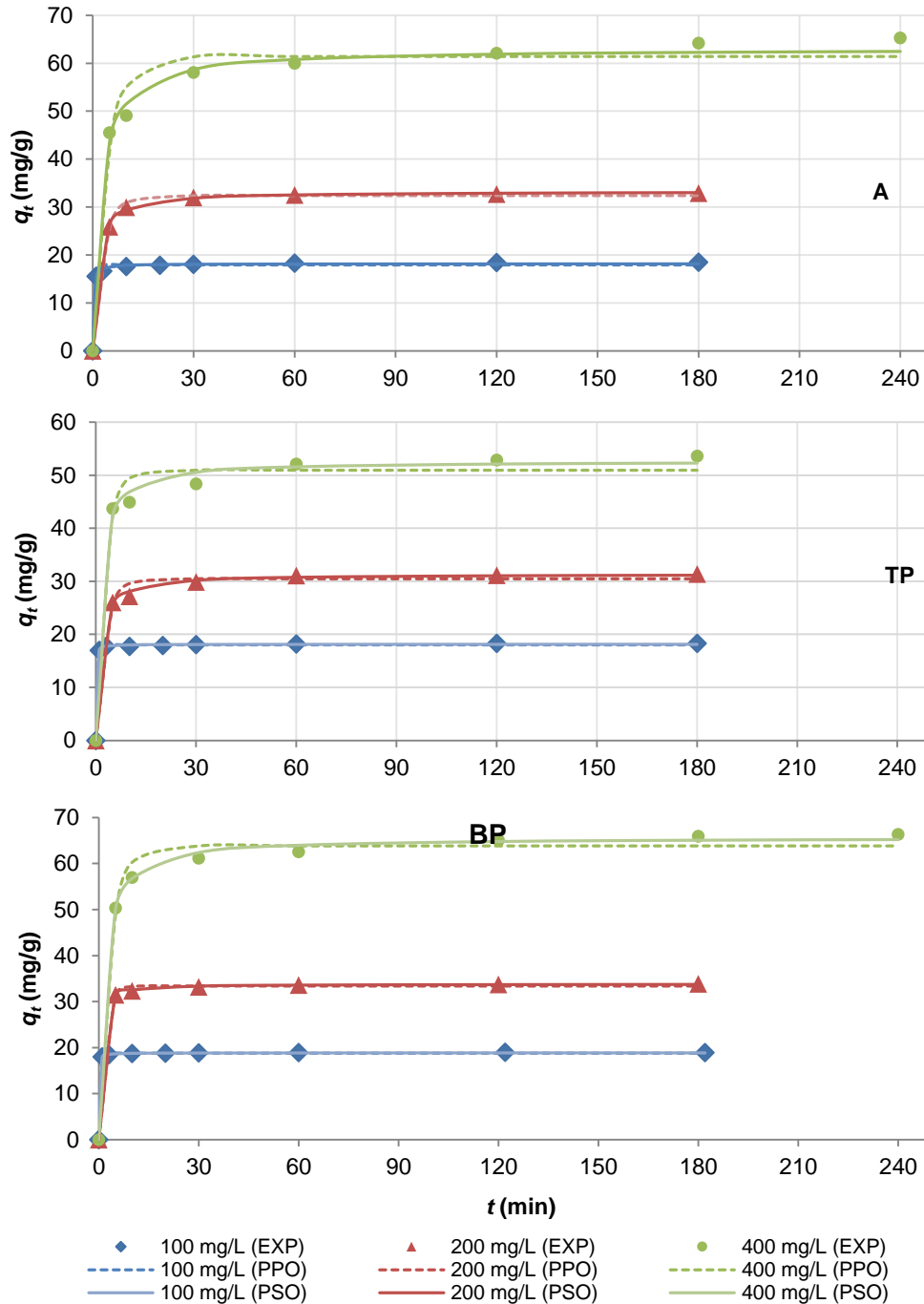


Figura 3.12 – Efeito do tempo de contacto na eficiência de remoção de azul de metileno.

É, novamente, visível a diminuição da eficiência de remoção com o aumento da concentração inicial de corante (Figura 3.12), embora, no caso das concentrações iniciais de 100 e 200 mg/L, as diferenças sejam praticamente nulas a partir de 60 minutos de contacto, no caso do arundo e das bainhas das folhas. As diferenças são mais visíveis no ensaio com a concentração inicial de 400 mg/L, o que se deverá à saturação dos sítios ativos da superfície do carvão [130],[131]. O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de azul de metileno

foi, agora, observado ao longo do tempo (Figura 3.13). Como já foi explicado, tal deve-se ao aumento das interações entre as moléculas de corante e o adsorvente e ao aumento da força motriz para vencer a resistência à transferência de massa [131].



**Figura 3.13 – Evolução temporal da capacidade de adsorção e modelação da cinética de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) aos dados experimentais (EXP) obtidos com arundo (A) (em cima), tronco de palmeira (TP) (ao meio) e bainhas das folhas de palmeira (BP) (em baixo), para concentrações iniciais de corante de 100, 200 e 400 mg/L.**

Os adsorventes revelam uma evolução semelhante da eficiência de remoção (Figura 3.12) ou da capacidade de adsorção (Figura 3.13), ao longo do tempo, para cada concentração inicial. Observou-se a obtenção de equilíbrio nos primeiros 10 minutos com qualquer dos adsorventes, para a concentração inicial de 100 mg/L. Para a concentração inicial de 200 mg/L o equilíbrio é atingido ao fim de cerca de 30 minutos no caso do arundo e das bainhas das folhas e ao fim de cerca de 60 minutos, com o tronco de palmeira. Para a concentração inicial mais elevada, o aumento da percentagem de remoção ou da capacidade de adsorção já é um pouco mais gradual, deixando de variar significativamente (aumento inferior a 2 %) ao fim de 60 minutos, no caso do tronco de palmeira, de 120 minutos, no caso das bainhas das folhas de palmeira e ao fim de 180 minutos, no caso do arundo.

O perfil suave e contínuo das curvas, até se verificar a saturação, sugere a formação da monocamada de corante sobre a superfície do adsorvente [137], tal como previsto com o melhor ajuste dos dados experimentais à isotérmica de Langmuir.

A análise das curvas da eficiência de remoção (Figura 3.12) ou da capacidade de adsorção (Figura 3.13), permite observar duas fases distintas no processo. A primeira fase é revelada pelo declive acentuado verificado no início, correspondente ao primeiro minuto para a concentração inicial de 100 mg/L e aos primeiros 5 min para as concentrações superiores, na qual a adsorção é bastante rápida. Segue-se uma segunda fase, onde se observa uma remoção de corante mais lenta, até se atingir o equilíbrio. Refira-se que, no primeiro minuto, para a concentração inicial de 100 mg/L, conseguiu-se uma remoção de corante de cerca de 93, 82 e 81 %, para as bainhas das folhas, tronco de palmeira e arundo, respetivamente. Ao fim de 5 minutos, a eficiência de remoção para a concentração inicial de 200 mg/L e de 400 mg/L, para as bainhas das folhas, tronco de palmeira e arundo, foi aproximadamente 90, 75 e 74 % e de 68, 59 e 61 %, respetivamente.

A adsorção mais rápida no início é reveladora de uma grande afinidade entre as moléculas de corante e a superfície do adsorvente, devido ao facto de, no início, todos os sítios ativos estarem acessíveis e o gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a fase líquida ser bastante elevado [138][124]. De acordo com Mohan e colaboradores [139], o acentuado declive inicial indica uma capacidade de adsorção instantânea por parte dos adsorventes, que se poderá dever a interações químicas entre o corante e a superfície do adsorvente. A adsorção mais lenta que se segue, traduzida pelo menor aumento da eficiência de remoção ou da capacidade de adsorção, será devida à saturação dos sítios ativos com moléculas de corante e à redução do gradiente de concentração [82][138][124]. Este comportamento está reportado na literatura em vários estudos de adsorção de azul de metileno [82] [138][130][124][132][135].

Os dados experimentais foram modelados com os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, na sua forma não linear, dada pelas equações 3.10 e 3.12, respetivamente. A modelação foi realizada com recurso à ferramenta *Solver* do *Microsoft Excel* 2007, tal como explicado na secção 3.3.3.2. Nos gráficos da Figura 3.13 constam os dados experimentais

referentes à capacidade de adsorção,  $q_t$ , assim como os valores previstos pelos modelos. Os parâmetros dos modelos,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $q_{e\text{ teórico}}$ , os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio determinados experimentalmente,  $q_{e\text{ exp}}$ , os coeficientes de determinação,  $R^2$  e os valores da soma dos quadrados dos erros,  $SQE$ , estão representados na Tabela 3.10.

**Tabela 3.10** – Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), para as várias concentrações iniciais de azul de metileno.

$C_0$ (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Parâmetros (PPO)				Parâmetros (PSO)				
		$k_1$ (1/min)	$q_{e\text{ teórico}}$ (mg/g)	$R^2$	$SQE$	$k_2$ (g/(mg.min))	$q_{e, \text{teórico}}$ (mg/g)	$h$ (mg/(g.min))	$R^2$	$SQE$
<b>A</b>										
100	18,62	1,997	17,89	0,9916	2,369	0,2925	18,17	96,54	0,9980	0,5760
200	33,28	0,310	32,36	0,9981	1,629	0,0226	33,24	25,02	0,9993	0,5747
400	67,51	0,226	61,38	0,9775	86,23	0,0071	63,05	28,21	0,9952	14,43
<b>TP</b>										
100	18,49	2,855	18,01	0,9988	0,349	0,8071	18,11	264,7	0,9994	0,1773
200	32,01	0,350	30,45	0,9891	8,388	0,0274	31,34	26,91	0,9981	1,440
400	54,54	0,350	50,95	0,9808	41,59	0,0153	52,64	42,30	0,9938	13,41
<b>BP</b>										
100	19,03	3,135	18,80	0,9994	0,175	0,9884	18,88	352,2	0,9999	0,0307
200	34,18	0,556	33,40	0,9985	1,387	0,0743	33,80	84,96	0,9999	0,1173
400	68,47	0,289	63,83	0,9900	34,88	0,0097	65,66	42,03	0,9983	5,840

A observação dos gráficos da Figura 3.13 transmite a ideia de que ambos os modelos se apresentam um ajuste muito bom aos dados experimentais. Comparando os coeficientes de determinação, verifica-se que variam na gama 0,9775 - 0,9994 para o modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto que para o modelo de pseudo-segunda ordem variam numa gama superior, 0,9952 – 0,9999. Verifica-se, também, que com o modelo de pseudo-segunda ordem os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio calculados estão sempre ligeiramente mais próximos do valor experimental e que a soma dos mínimos quadrados é sempre inferior ao observado para o modelo de pseudo-primeira ordem. Por estas razões, apesar do ajuste muito bom ao modelo de pseudo-primeira ordem, pode concluir-se que os dados experimentais são melhor descritos por uma cinética de pseudo-segunda ordem, característica de um processo controlado por adsorção química, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de eletrões entre o adsorvente e o adsorvato [95]. Estão reportados na literatura imensos estudos de adsorção de azul de metileno com os mais variados adsorventes, também descritos por uma cinética de pseudo-segunda ordem [110][140][131][82][102][130][132][135]. Este facto está de acordo com a informação retirada da análise por FT-IR, que revela a existência de vários tipos de grupos funcionais na superfície do adsorvente e que poderão estar envolvidos em interações químicas com as moléculas de corante.

No entanto, terão de ser tidas também em conta atrações eletrostáticas entre o corante, que tem carga positiva e grupos funcionais carregados negativamente existentes na superfície dos adsorventes. De acordo com o conceito do  $pH_{pzc}$ , se o pH de trabalho for superior ao  $pH_{pzc}$  dos adsorventes, tal significa que a sua superfície estará carregada de forma predominantemente negativa. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{pzc}$ , a superfície estará com carga global positiva. Tendo em conta o pH a que decorreram os ensaios ( $pH \approx 6$ ) e o valor do  $pH_{pzc}$  determinado para os vários adsorventes, será de esperar a existência de fortes atrações eletrostáticas, com toda a certeza com os adsorventes provenientes da palmeira, que apresentam um  $pH_{pzc} < 6$  ( $pH_{pzc} (TP) = 4,8$  e  $pH_{pzc} (BP) = 4,4$ ), embora estas também existam no caso do arundo, apesar deste ter um  $pH_{pzc}$  aproximadamente igual ao pH a que decorreram os ensaios. Num estudo de adsorção de azul de metileno em resina de amendoeira, de Bouaziz e colaboradores [130], está reportado um aumento da eficiência de remoção com o pH apenas até se atingir um pH igual ao  $pH_{pzc}$  do adsorvente, não havendo aumento da remoção para valores de pH superiores. Os estudos de Dahri e colaboradores [82] com agulhas de casuarina, Peydayesh e co-autores [124] com folhas de plátano ou o de Zhou e colaboradores [135] com resina de pessegueiro, explicam a rápida adsorção inicial, que também verificaram, devido a interações eletrostáticas, embora não descurando a existência de outros mecanismos, tais como interações hidrofóbicas ou ligações de hidrogénio [82].

Constata-se que a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem,  $k_2$ , diminui com o aumento da concentração inicial, o que se pode dever ao aumento da competição pelo acesso aos sítios de adsorção existentes, tal como observado noutros estudos [133][140][141]. Os valores da taxa inicial de adsorção,  $h$ , estão de acordo com observações já referidas. Os valores substancialmente mais elevados para a concentração inicial de 100 mg/L são explicados pela elevada disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, face ao mais reduzido número de moléculas de corante, em linha com as remoções superiores a 80 % no primeiro minuto de contacto com qualquer dos adsorventes. Para as concentrações superiores, verifica-se que a taxa inicial de adsorção aumenta com a concentração inicial de corante, no caso do arundo e do tronco de palmeira, o que poderá ser explicado pelo aumento da força motriz para vencer a resistência à transferência de massa entre a fase líquida e a superfície do adsorvente. No caso das bainhas das folhas esse efeito não foi notado, uma vez que para a concentração inicial de 200 mg/L a adsorção ainda foi bastante rápida na fase inicial, com uma remoção de 90 % no primeiro minuto.

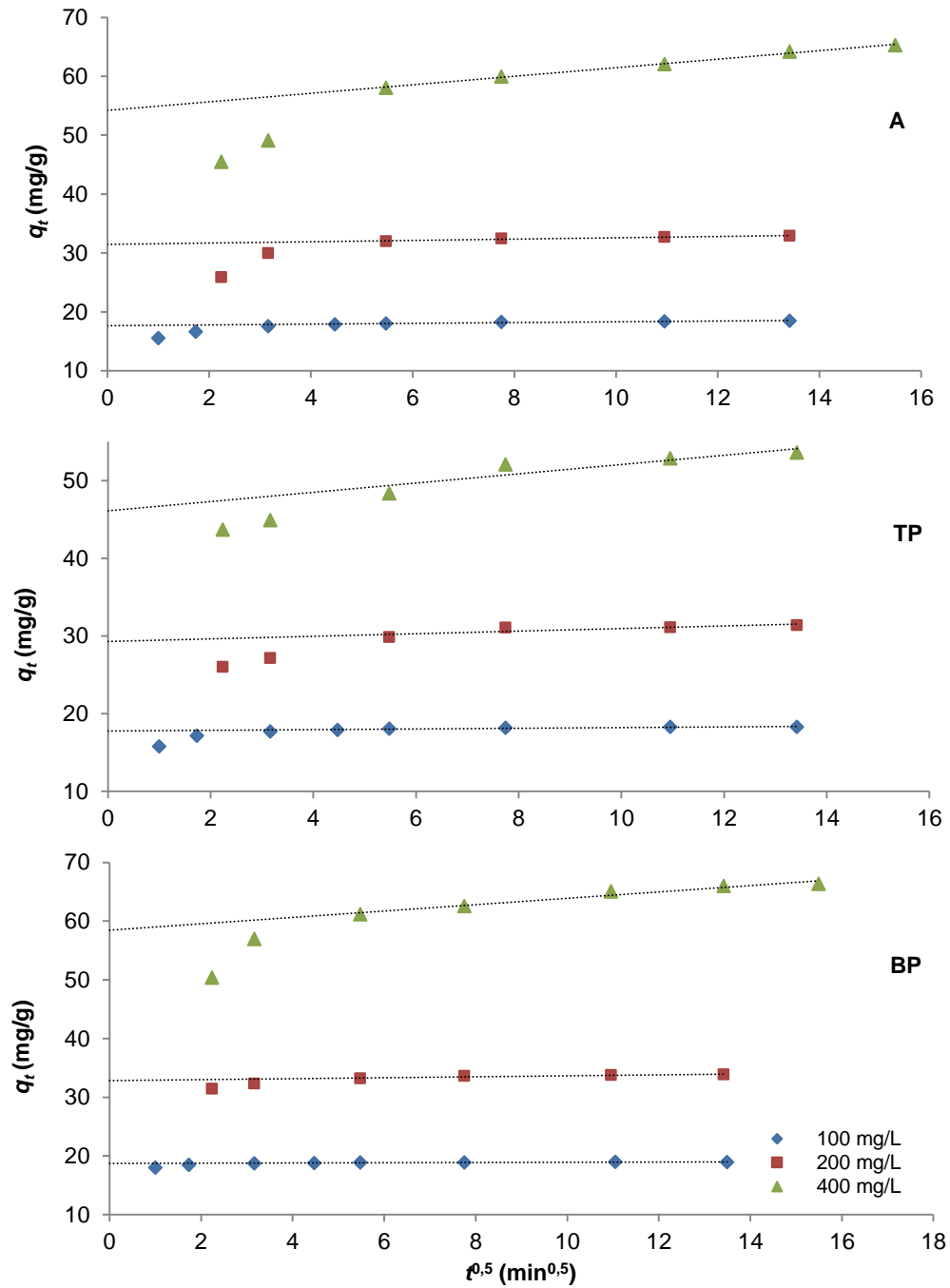
Os modelos de pseudo-primeira ordem ou de pseudo-segunda ordem, sendo modelos de reação que encaram o processo como um todo, não conseguem, geralmente, identificar os mecanismos de difusão e quais as etapas que controlam o processo [96][142]. Relembrando, as etapas que poderão controlar o processo de adsorção são a difusão das moléculas pelo filme de líquido até à superfície externa do adsorvente (difusão externa) ou a difusão no interior das partículas do adsorvente (difusão intrapartícula ou difusão interna) [83][85][86][87]. Para efeitos de dimensionamento é importante determinar qual das etapas é a mais lenta, sendo que a o processo de adsorção pode ser controlado por uma delas, ou por ambas [138]. A difusão no filme é

determinante em sistemas com fraca agitação, baixas concentrações de adsorvato, com partículas de adsorvente de pequenas dimensões e onde há elevada afinidade entre adsorvente e adsorvato, sendo a difusão intrapartícula determinante em sistemas com características opostas [138].

Uma forma de identificar os mecanismos envolvidos é submeter os dados experimentais a um ajuste por um modelo de difusão intrapartícula, o que foi feito aplicando o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris [99], de acordo com a equação 3.15. Os gráficos correspondentes constam na Figura 3.14. Esse modelo estabelece que, se a difusão intrapartícula for a única etapa a controlar o processo, a capacidade adsorção,  $q_t$ , varia linearmente com a raiz quadrada do tempo. Assim, a representação gráfica da capacidade de adsorção em função da raiz quadrada do tempo tem que originar uma reta que passe pela origem, caso contrário, a adsorção é controlada, pelo menos em parte, pela difusão no filme [85][105].

Na Figura 3.14 observa-se que os gráficos obtidos não são lineares, o que significa que estarão envolvidos no controlo do processo tanto a etapa da difusão no filme como a difusão intrapartícula. Observa-se uma parte com um declive mais acentuado no início (até aos primeiros 10 minutos de adsorção), seguindo-se uma porção mais linear, correspondente à adsorção mais lenta até se atingir o equilíbrio. É comum a existência desta multilinearidade, estando a primeira porção associada à difusão no filme e a segunda ao controlo pela difusão intrapartícula [85][106]. Um perfil idêntico foi encontrado, por exemplo, na adsorção de azul de metileno em resina de pessegueiro [135] ou em sementes de papaia [140], na adsorção de verde de malaquite, um outro corante catiónico, em raízes de arundo carbonizadas [90] ou ainda na adsorção do corante *C.I. Direct Brown 1:1* em carvão betuminoso, lenhite e pó de carvão (subproduto produzido durante a carbonização da lenhite) [139].

Desta forma, o processo de adsorção de azul de metileno na biomassa torrefeita de arundo e de palmeira é controlado pela difusão no filme na fase inicial, na qual, como já foi referido, é quando decorre a maior parte da remoção de corante da solução aquosa, sendo controlado, posteriormente, pela etapa de difusão intrapartícula. Num estudo que envolveu a adsorção de um outro corante básico em medula de bagaço de cana de açúcar, Ho e McKay [105] verificaram uma tendência para o controlo por difusão intrapartícula à medida que aumenta o tamanho das partículas, o que é de esperar devido à diminuição da área superficial disponível para uma adsorção mais rápida, tendo-se que esperar mais tempo pela difusão para o interior dos poros. Nesse estudo, a influência da difusão intrapartícula era mais nítida com partículas de adsorvente superiores a 500  $\mu\text{m}$ , sendo que para partículas na gama das usadas neste trabalho, a influência da difusão no filme foi bem mais notória, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.



**Figura 3.14** - Aplicação do modelo da difusão intrapartícula aos dados experimentais obtidos com arundo (A) (em cima), tronco de palmeira (TP) (ao meio) e bainhas das folhas de palmeira (BP) (em baixo), para concentrações iniciais de corante de 100, 200 e 400 mg/L.

Os parâmetros do modelo de Weber e Morris foram obtidos a partir da segunda parte da curva, tal como efetuado por Mohan e colaboradores [139], que obteve curvas de cinética idênticas às obtidas neste estudo. Os valores dos parâmetros constam na Tabela 3.11.

**Tabela 3.11** – Parâmetros da aplicação do modelo da difusão intrapartícula aos dados experimentais, para as concentrações iniciais de 100, 200 e 400 mg/L.

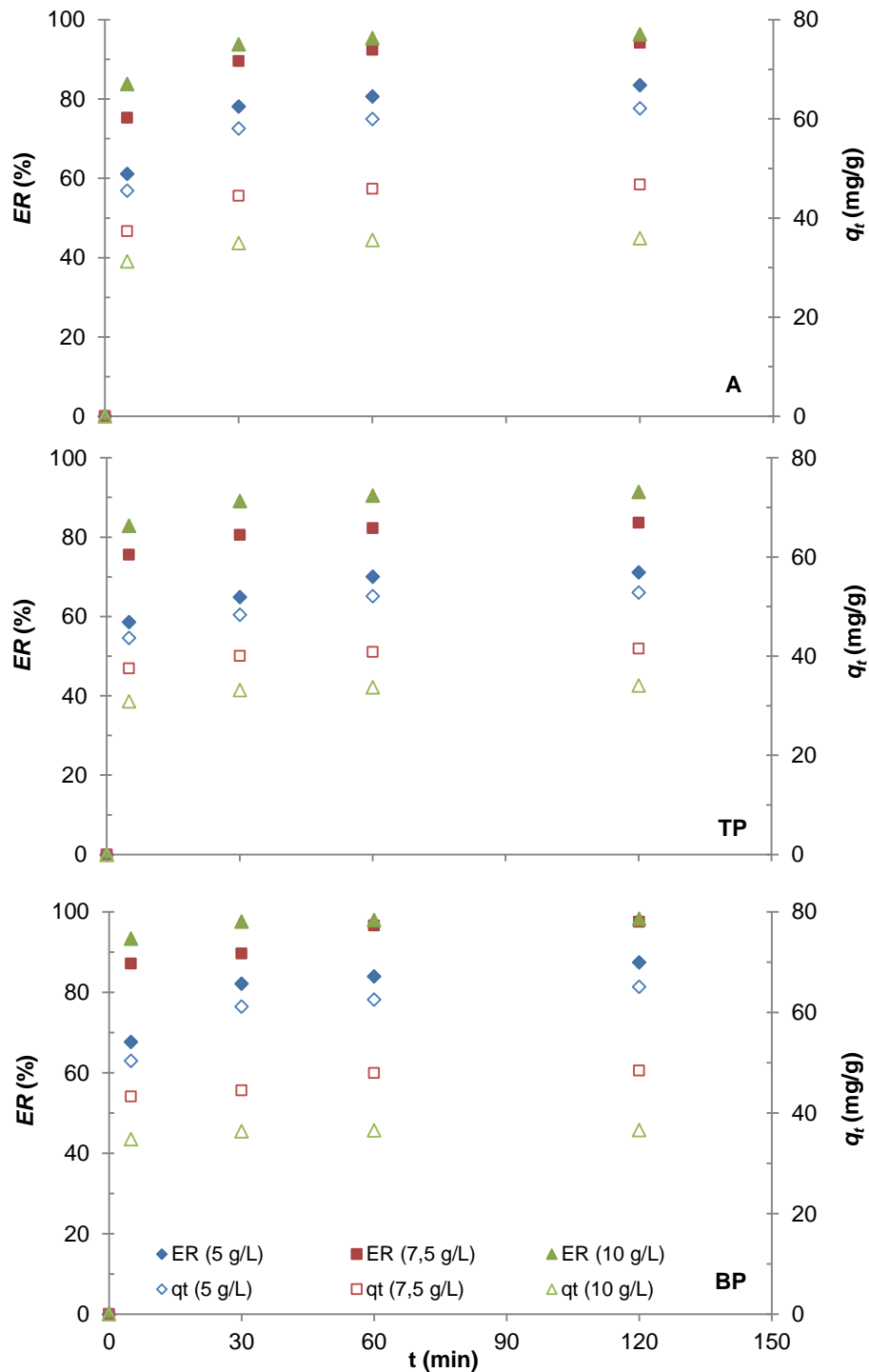
<b>C<sub>0</sub></b> (mg/L)	<b>k<sub>i</sub></b> (mg/(g.min <sup>0,5</sup> ))	<b>Ordenada na origem</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>A</b>			
100	0,0822	17,47	0,8832
200	0,1099	31,47	0,9317
400	0,7256	54,20	0,9961
<b>TP</b>			
100	0,0424	17,77	0,8732
200	0,1671	29,29	0,7222
400	0,2653	50,01	0,9958
<b>BP</b>			
100	0,0212	18,70	0,8674
200	0,0820	32,84	0,8842
400	0,5442	58,44	0,9587

Os valores da ordenada na origem fornecem informação acerca da contribuição da etapa da difusão no filme, sendo que quanto maior for o valor da ordenada maior é a contribuição dessa etapa no controlo do processo [143][92][144]. Os resultados obtidos indicam que a contribuição da etapa da difusão no filme no controlo do processo de adsorção de azul de metileno na biomassa torrefeita de arundo e de palmeira aumenta com o aumento da concentração inicial do corante. Tal foi também verificado noutros estudos com azul de metileno [143][130][145][141]. Também os valores da constante de difusão intrapartícula,  $k_i$ , aumentam com a concentração inicial de corante, o que se deverá ao aumento da força motriz para a transferência das moléculas de corante desde a fase líquida até à superfície das partículas do adsorvente, contribuindo assim para aumentar a taxa de difusão de corante pelos poros [146], tal como observado noutros trabalhos, também com azul de metileno [141][147].

#### **3.4.3.4 Efeito da dose de adsorvente**

O efeito da dose de adsorvente foi testado em ensaios levados a cabo por 2 horas, para a concentração inicial de 400 mg/L, com a qual já tinham sido evidentes alguns sinais de saturação da superfície nas experiências anteriores. Os resultados constam nos gráficos da Figura 3.15 (os valores da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção estão discriminados no Anexo C, Tabela C.4).

Numa primeira análise dos gráficos, regista-se que as curvas da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção apresentam para as doses de 7,5 e de 10 mg/L um perfil idêntico ao já observado no estudo cinético para a dose 5 g/L, variando apenas no patamar em que se situam.



**Figura 3.15** – Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção e na capacidade de adsorção. Em cima, arundo (A), ao meio, troco de palmeira (TP), em baixo, bainhas das folhas de palmeira. ( $C_0 = 400$  mg/L, agitação a 15 rpm)

O aumento da dose de adsorvente de 5 para 7,5 g/L provocou um aumento da eficiência de remoção de corante da solução, sempre notório ao longo de todo o ensaio, com qualquer dos adsorventes. Ao fim de uma hora, a eficiência de remoção aumentou de 80,6 para 92,4 % com o

arundo, de 70,1 para 82,3 % com o tronco de palmeira e de 83,9 para 93,6 % com as bainhas das folhas de palmeira. Este aumento da remoção com o aumento da dose de adsorvente pode ser explicado pelo aumento da superfície de adsorção e da disponibilidade de mais sítios de adsorção [140], sendo bastante comum encontrar este comportamento na literatura em outros estudos de adsorção de azul de metileno [82][102][130][131][140][148]. Aumentar mais a dose de adsorvente, para 10 g/L, apenas tem um efeito notório, ao longo das duas horas, com o tronco de palmeira. No caso dos restantes adsorventes apenas se notou um aumento da eficiência nos primeiros 5 minutos com o arundo e nos primeiros 30 minutos com as bainhas das folhas de palmeira. Para o resto do tempo, não se notou um aumento da eficiência de remoção com o aumento da dose de adsorvente, como os gráficos mostram. O facto de, a partir de um certo ponto, um aumento da dose não resultar num aumento da eficiência de remoção foi também notado na adsorção de azul de metileno com carvões provenientes de resíduos de chás [148], com agulhas de *Casuarina equisetifolia* [82], com resina de amendoeira [130] ou com sementes de papaia [140], só para referir alguns exemplos.

No que respeita à capacidade de adsorção, verificou-se que esta diminuiu com o aumento da dose de adsorvente, para todos os adsorventes. Com o aumento da dose de 5 para 10 g/L, ao fim de uma hora de contacto a diminuição da capacidade de adsorção foi de 60,0 para 35,5 mg/g no caso do arundo, de 52,1 para 33,7 mg/g para o tronco de palmeira e de 62,6 para 36,5 mg/g no caso das bainhas das folhas de palmeira. A explicação para esta diminuição reside no facto de haver sítios de adsorção que permanecem insaturados durante o processo e que são cada vez mais, à medida que aumenta a dose [109]. Também este facto está reportado por vários autores em estudos de adsorção de azul de metileno [109][132][144].

#### 3.4.3.5 Adsorção seletiva de azul de metileno

De forma a averiguar a versatilidade dos adsorventes e a perceber um pouco melhor os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, foi também testada a remoção de um corante com características diferentes do azul de metileno, neste caso, o corante aniónico alaranjado de metilo (MO), representado na figura abaixo.

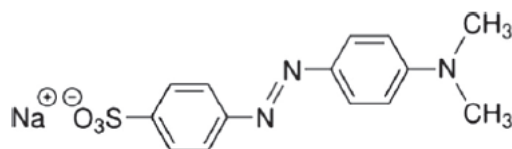
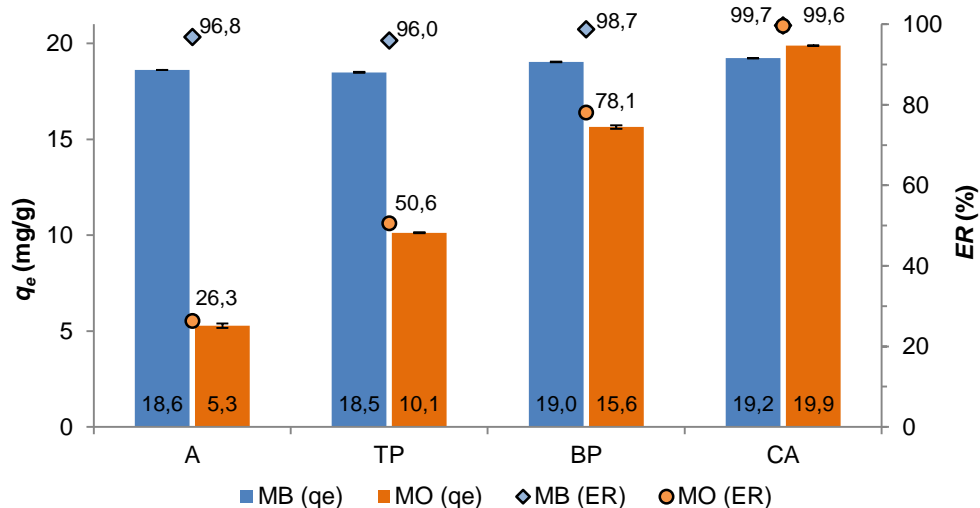


Figura 3.16 – Estrutura molecular do alaranjado de metilo.

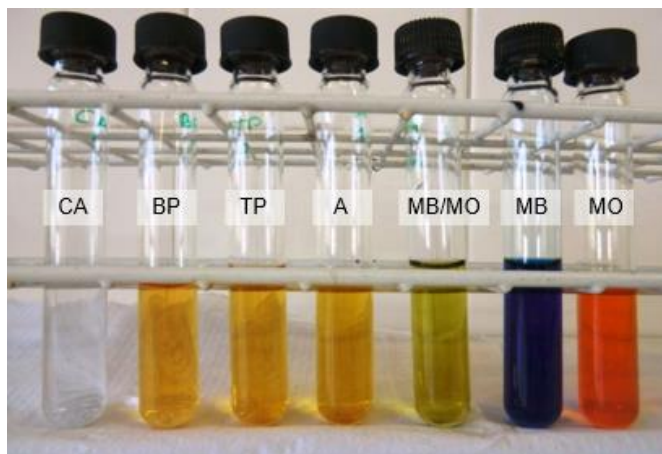
Na Figura 3.17 compara-se a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção dos dois corantes, no equilíbrio. É notória a maior afinidade dos adsorventes pelo corante catiónico, registando-se as maiores diferenças com o arundo, seguindo-se o tronco de palmeira e as bainhas

das folhas. No caso do carvão ativado comercial, este adsorveu a quase totalidade de qualquer dos corantes, sem diferenças relevantes na capacidade de adsorção.



**Figura 3.17** – Comparação da quantidade de azul de metileno (MB) e de alaranjado de metilo (MO) adsorvida no equilíbrio, pela biomassa torrefeita de arundo e palmeira e pelo carvão ativado.

Tendo-se observado estas diferenças na adsorção de azul de metileno e de alaranjado de metilo, foi efetuado um ensaio de adsorção, com a duração de 60 minutos, a partir de uma mistura dos dois corantes. Os resultados obtidos mostram-se na figura abaixo.

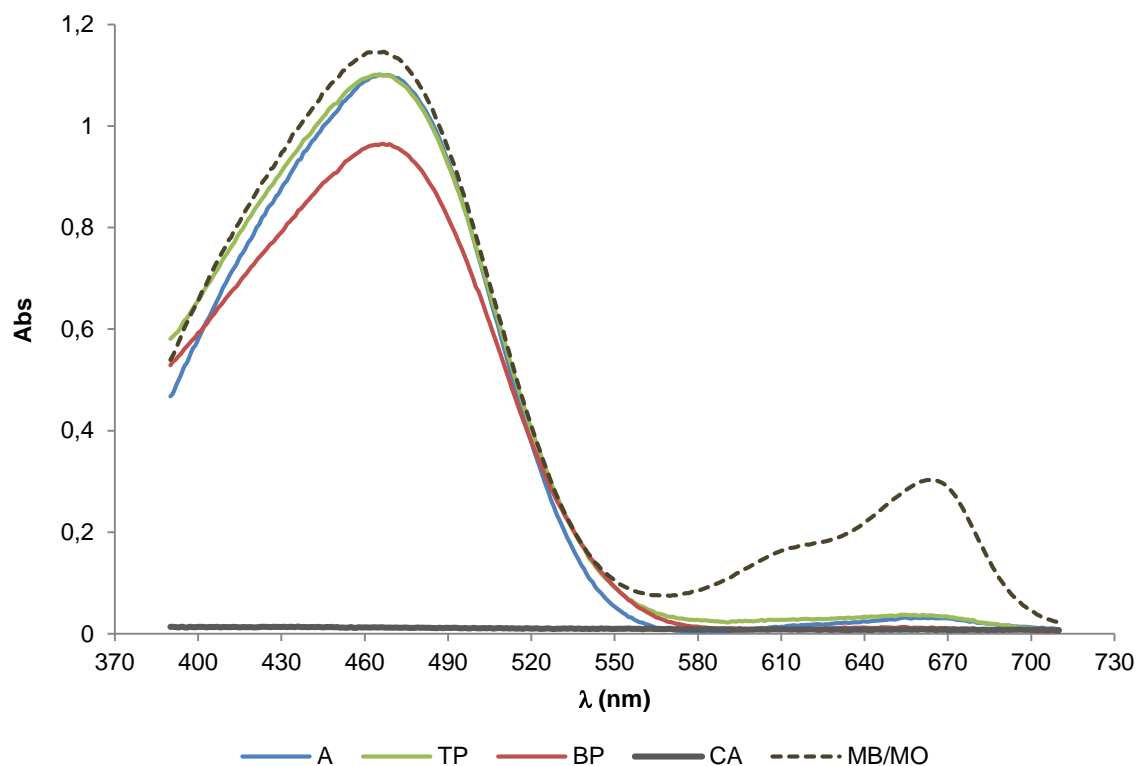


**Figura 3.18** – Resultado da adsorção da mistura de azul de metileno (MB) e de alaranjado de metilo (MO). Da esquerda para a direita, resultado obtido com o carvão ativado comercial (CA), bainhas das folhas de palmeira (BP), tronco de palmeira (TP) e arundo (A). Os restantes tubos referem-se, por esta ordem, à mistura de corantes (MB/MO) e às soluções de azul de metileno (MB) e de alaranjado de metilo (MO) iniciais.

As imagens mostram, nitidamente, a seletividade da biomassa torrefeita de arundo e palmeira pelo corante catiónico. A partir da solução inicial, que apresentava um tom esverdeado, obtiveram-

se soluções com um tom laranja, indicando a remoção preferencial do azul de metileno. Os resultados obtidos na espectrofotometria de varrimento (Figura 3.19) da solução com a mistura de corantes, feita na gama 390- 710 nm, mostra dois picos característicos, pertencentes ao azul de metileno (664 nm) e ao alaranjado de metilo (463 nm). Depois do contacto com os adsorventes de arundo e de palmeira, o pico referente ao azul de metileno praticamente desapareceu, enquanto que a intensidade do pico correspondente ao alaranjado de metilo praticamente não diminuiu, após o contacto com o arundo e o tronco de palmeira, ocorrendo apenas uma diminuição um pouco mais visível com a adsorção nas bainhas das folhas de palmeira.

Com o carvão ativado observou-se uma elevada remoção de ambos os corantes, não tendo mostrado seletividade por nenhum deles.



**Figura 3.19** – Espectro de adsorção da mistura de azul de metileno e de alaranjado de metilo, antes e após o contacto com a biomassa torrefeita de arundo (A) e de palmeira (TP e BP).

A seletividade evidenciada pelos adsorventes de arundo e palmeira é uma característica importante, pois confere-lhes a vantagem de possibilitar a adsorção de um corante específico a partir de uma mistura. Numa situação ideal, se a esta seletividade se conseguir associar a recuperação do corante a partir do adsorvente, consegue aliar-se a descontaminação de águas residuais à recuperação de um material dispendioso, como um corante e à regeneração do adsorvente.

A adsorção seletiva por um determinado corante foi, também, observada por Zhou e colaboradores [135], com a adsorção dos mesmos corantes em resina de pessegueiro. Tanto a adsorção muito rápida, verificada nos primeiros minutos, como a seletividade pelo azul de metileno, foram atribuídas a fortes atrações eletrostáticas entre grupos carboxílicos da superfície do adsorvente, carregados negativamente e os grupos funcionais positivos das moléculas do corante. A mesma explicação poderá ser usada neste trabalho, tendo em conta a análise por FTIR e o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dos adsorventes, que mostram a possibilidade da existência de atrações eletrostáticas entre grupos funcionais carregados negativamente na superfície do carvão, como grupos hidroxilo ou carboxilo e o grupo positivo do azul de metileno (Figura 3.1).

Atendendo ao conceito do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , nas condições em que decorreram os ensaios os adsorventes provenientes da palmeira estarão com carga global negativa enquanto o arundo estará, aproximadamente, com igual predominância de cargas positivas e negativas. Desta forma, a elevada seletividade que o tronco de palmeira mostrou pelo corante catiónico pode ser explicada pela existência de atrações eletrostáticas entre o corante catiónico e a superfície negativa dos adsorventes, o que decorrerá em muito menor extensão com o corante aniónico. No caso do arundo, que também revelou elevada seletividade pelo corante catiónico, tal deve-se também a atrações eletrostáticas, como já foi referido anteriormente, embora possam existir outras interações já referidas neste documento, como interações hidrofóbicas ou ligações de hidrogénio, conforme sugerido por Dahri e co-autores [82] para explicar a tendência de adsorção de outro corante catiónico, no caso verde de malaquite, em agulhas de *Casuarina equisetifolia*, que segue a tendência oposta ao esperado pelo conceito do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Também para explicar comportamentos não esperados na adsorção de um corante catiónico, tendo em conta a teoria subjacente ao  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , desta vez em carvão ativado, Faria e colaboradores [122] indicam a existência de forças dispersivas entre eletrões  $\pi$  deslocalizados da superfície do carvão e eletrões livres das moléculas de corante, presentes nos anéis aromáticos e nas ligações duplas ou triplas. Tal poderá acontecer na adsorção de azul de metileno em arundo, com o qual as atrações eletrostáticas podem ser um pouco menos acentuadas em virtude do seu  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  mais elevado. No caso das bainhas das folhas de palmeira, observa-se que estas mostraram uma grande afinidade pelo corante catiónico, como já foi referido neste trabalho e está de acordo com o facto de ser o adsorvente com o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  mais baixo, mas também foram o adsorvente que mais corante aniónico removeu, mostrando uma seletividade um pouco menor que a dos restantes adsorventes. Este facto poderá indiciar a existência destas forças dispersivas ou das referidas ligações de hidrogénio ou interações hidrofóbicas na adsorção de alaranjado de metilo nas bainhas das folhas de palmeira.

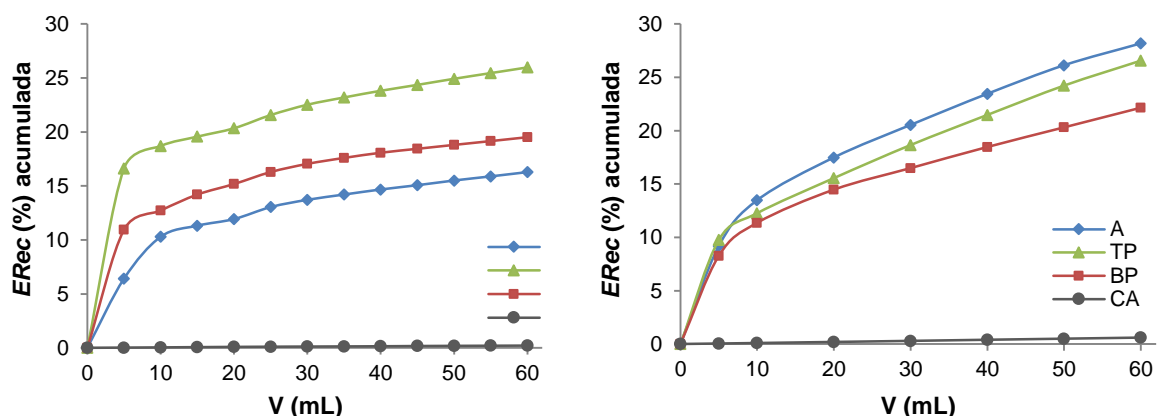
#### **3.4.3.6 Ensaios de dessorção**

A capacidade de regeneração de um adsorvente é uma característica de grande importância. A possibilidade de se conseguir recuperar o contaminante a partir do adsorvente e reutilizar o adsorvente constitui uma grande vantagem, tanto a nível económico, devido à recuperação de

substâncias muitas vezes dispendiosas, como os corantes, como a nível ambiental, pois diminui a carga de contaminantes a tratar posteriormente.

A possibilidade de dessorção de azul de metileno dos adsorventes foi testada em dois sistemas diferentes, em coluna e em descontínuo, tal como descrito na metodologia (secção 3.3.4).

Na Figura 3.20 mostram-se os resultados obtidos na dessorção feita em coluna após a adição de um total de 60 mL de metanol, a partir de adsorvente com uma carga diferente de corante adsorvido. Com o arundo, tronco de palmeira e bainhas das folhas de palmeira carregados, respetivamente, com 67,5 mg/g, 54,5 mg/g e 68,5 mg/g, a maior eficiência de recuperação,  $ERec$  (%), de corante foi obtida a partir do tronco de palmeira, com 26,0 %, seguido das bainhas das folhas, com 19,5 % e do arundo, com 16,3 %. No entanto, a partir de um adsorvente menos carregado, 18,3 mg/g para o arundo e tronco de palmeira e 19,1 mg/g no caso das bainhas das folhas, a recuperação do corante já foi maior a partir do arundo, com 28,2 %, seguido do tronco de palmeira, com 26,6 % e das bainhas das folhas, com 22,2 %. Em qualquer dos casos, a dessorção a partir do carvão ativado comercial foi negligenciável.

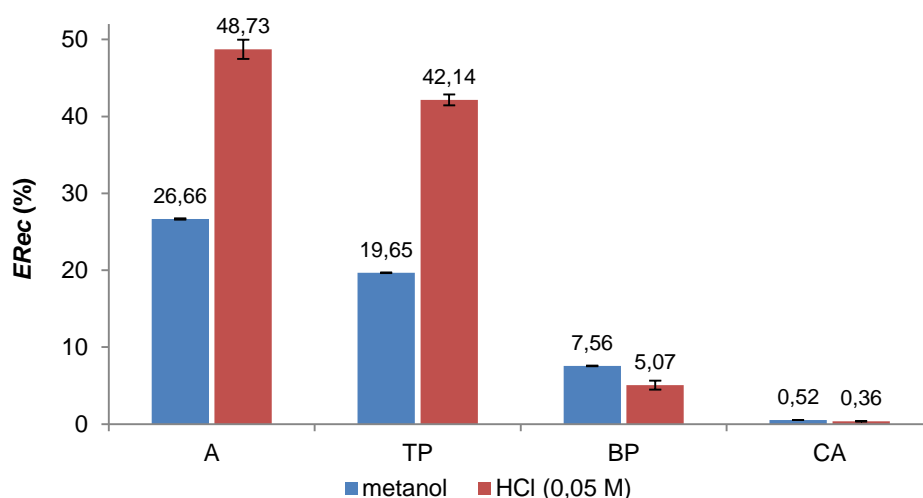


**Figura 3.20** – Dessorção do corante em coluna, usando metanol como eluente. À esquerda, após 24 h de contacto com solução de azul de metileno de 400 mg/L; à direita, após 60 min de contacto com solução de concentração 100 mg/L.

Em primeiro lugar, a ocorrência de dessorção significa que nem todo o corante estará ligado quimicamente à superfície do adsorvente, pois nessa situação a ligação das moléculas de corante ao adsorvente seria muito forte e a sua remoção dificilmente seria conseguida [139]. Confirma-se, desta forma, a existência de interações físicas, provavelmente as atrações eletrostáticas anteriormente referidas, embora se espere que estas sejam mais predominantes no tronco de palmeira e nas bainhas das folhas, devido aos valores de  $pH_{pzc}$  mais baixo. Este facto está de acordo com o ajuste muito bom dos dados experimentais à cinética de pseudo-primeira ordem, associada a uma adsorção física [86][102], que não se poderá desprezar, apesar do melhor ajuste ter sido à cinética de pseudo-segunda ordem.

Observa-se que, após a adição da mesma quantidade de eluente, a percentagem de azul de metileno recuperada do tronco de palmeira ou das bainhas das folhas com a menor carga de corante adsorvida ter sido idêntica à recuperada a partir dos adsorventes mais carregados. Tal sugere que a percentagem de corante fisicamente ligado à superfície destes adsorventes, provavelmente por atrações eletrostáticas, é independente do tempo de contacto e da carga de corante em solução. Para o arundo já se verificou maior dessorção a partir do adsorvente menos carregado, o que indica a existência de uma maior percentagem de corante mais fracamente ligado ao adsorvente nessa situação. Neste caso, a maior carga de corante presente em solução e o maior tempo de contacto pode ter possibilitado maior difusão de corante nos poros do adsorvente e o estabelecimento de interações mais fortes com os grupos funcionais existentes, o que terá dificultado a sua remoção.

No ensaio em descontínuo, realizado a partir dos adsorventes menos carregados (após 60 minutos de contacto com solução de azul de metileno de 100 mg/L), observou-se a mesma hierarquia que se tinha verificado no ensaio em coluna, tanto usando metanol como a solução de ácido clorídrico como eluentes (Figura 3.21). Entre os dois eluentes, os melhores resultados foram obtidos com a solução de ácido clorídrico, no caso do arundo e do tronco de palmeira e com o metanol, no caso das bainhas das folhas. Novamente, com qualquer dos eluentes, a quantidade de corante recuperado a partir do carvão ativado foi praticamente nula.



**Figura 3.21** – Dessorção do corante em sistema descontínuo usando metanol e ácido clorídrico (0,05 M) como eluentes.

As diferenças observadas entre o uso de metanol e o uso da solução ácida, para o arundo e para o tronco de palmeira, realçam a importância das atrações eletrostáticas na adsorção com estes adsorventes, uma vez que a diminuição do pH com a adição da solução ácida faz com que as suas superfícies adquiram uma carga predominantemente positiva, enfraquecendo as atrações eletrostáticas e facilitando a dessorção do corante.

A menor capacidade de dessorção evidenciada pelas bainhas das folhas e o facto de ter sido indiferente o uso de solução ácida ou de metanol, tendo a dessorção sido até ligeiramente inferior com o uso da solução ácida, sugere a predominância de outro mecanismo de adsorção, em vez das esperadas atrações eletrostáticas. Assim, na adsorção de azul de metileno nas bainhas das folhas de palmeira, poderão ser predominantes outro tipo de interações, como as já referidas interações hidrofóbicas, ligações de hidrogénio ou interações entre eletrões  $\pi$ .

### 3.5 Conclusões

Este estudo começou por mostrar que as condições mais suaves de torrefação da biomassa originaram os produtos com maior potencial para remover azul de metileno de soluções aquosas. Com a biomassa torrefeita a 200 °C durante 60 minutos, conseguiram-se eficiências de remoção de azul de metileno superiores a 90 %, após 60 minutos de contacto, para concentrações iniciais de corante até 200 mg/L.

Os estudos de equilíbrio mostraram um melhor ajuste dos dados experimentais à isotérmica de Langmuir, o que sugere a formação de uma monocamada de corante na superfície dos adsorventes, assim como uma distribuição homogénea dos sítios ativos na superfície [90]. De acordo com este modelo, a capacidade máxima de adsorção na monocamada é de 92,68 mg/g para as bainhas das folhas de palmeira, 89,77 mg/g para o arundo e 59,92 mg/g para o tronco de palmeira. Estes valores são superiores ao encontrado na literatura com vários adsorventes de baixo custo na adsorção de azul de metileno, embora inferiores a outros adsorventes sujeitos a processos de ativação.

Em relação aos estudos cinéticos, apesar do ajuste muito bom ao modelo de pseudo-primeira ordem, concluiu-se que os dados experimentais são melhor descritos por uma cinética de pseudo-segunda ordem, característica de um processo controlado por adsorção química, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de eletrões entre o adsorvente e o adsorvato [95]. A aplicação do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris sugere que a adsorção seja inicialmente controlada pela difusão das moléculas de corante ao longo do filme de líquido até à superfície do adsorvente e, posteriormente, pela difusão nos poros. A evolução temporal da eficiência de remoção ou da capacidade de adsorção revelou uma adsorção muito rápida nos primeiros minutos de contacto, revelando uma grande afinidade entre as moléculas de corante e a superfície dos adsorventes.

Os adsorventes testados revelaram duas características importantes, não existentes no carvão ativado comercial usado neste estudo: seletividade por um determinado corante e reversibilidade do processo de adsorção. Os adsorventes testados permitiram a adsorção seletiva de um corante catiónico a partir de uma mistura de corantes, o que poderá ser uma vantagem importante tendo em mente uma aplicação prática destes materiais. Além disso, mostraram que é

possível a dessorção de corante, o que é da maior importância, tendo em mente a regeneração do adsorvente e a recuperação do adsorvato. Neste âmbito, os adsorventes que mostraram maior seletividade e maior capacidade de dessorção foram o arundo e o tronco de palmeira.

A análise por FT-IR e o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dos adsorventes revelaram a possibilidade de a adsorção ocorrer por atrações eletrostáticas entre grupos funcionais carregados negativamente na superfície dos adsorventes e o corante, que tem carga positiva em solução aquosa. No entanto, o facto de as bainhas das folhas terem mostrado menor seletividade pelo corante catiónico do que os restantes adsorventes e de terem mostrado também a menor capacidade de dessorção, sugere a existência de outras forças no processo de adsorção, tais como interações hidrofóbicas, ligações de hidrogénio ou forças dispersivas entre eletrões  $\pi$  deslocalizados da superfície do carvão e eletrões livres das moléculas de corante, presentes nos anéis aromáticos e nas ligações duplas.

O estudo mostrou que um tratamento térmico ligeiro aplicado a estas espécies fibrosas e altamente resistentes à trituração possibilita a sua valorização material, constituindo, ao mesmo tempo, uma forma de usar em segurança recursos de biomassa afetados por pragas, como acontece com as palmeiras.



## Capítulo 4 – Conclusões finais e trabalho futuro

### 4.1 Conclusões finais

A torrefação dos peletes permitiu obter um biocombustível mais resistente à biodegradação, devido à redução do teor de humidade para valores residuais, sem aumentar significativamente o seu teor de cinzas e sem afetar de forma relevante as suas propriedades mecânicas, como a durabilidade, o teor de finos ou a densidade aparente.

A torrefação da biomassa de arundo e de palmeira permitiu obter produtos com melhores características de moabilidade e com um poder calorífico mais elevado. Contudo, a acentuada diminuição dos rendimentos mássico e energético e o elevado teor de cinzas constroem a sua utilização como biocombustíveis sólidos. Desta forma, a opção de valorização destas biomassas recaiu sobre uma valorização material, mais concretamente, sobre a sua aplicação como agentes adsorventes do corante azul de metileno.

Os estudos de adsorção revelaram que a biomassa sujeita à torrefação mais ligeira é a que apresenta maior afinidade pelo corante, com eficiências de remoção muito próximas das do carvão ativado comercial, para concentrações iniciais de corante até 200 mg/L. As isotérmicas foram melhor ajustadas ao modelo de Langmuir, sugerindo a formação de uma monocamada de corante na superfície dos adsorventes, assim como uma distribuição homogénea dos sítios ativos na superfície [90]. De acordo com esse modelo, a capacidade máxima de adsorção na monocamada é de 92,68 mg/g para as bainhas das folhas, 89,77 mg/g para o arundo e 59,92 mg/g para o tronco de palmeira. As curvas de cinética foram melhor descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, característico da existência de adsorção química, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de eletrões entre o adsorvente e o adsorvato [95]. A adsorção é bastante rápida nos primeiros minutos, essencialmente devido a atrações eletrostáticas, sendo inicialmente controlada pela difusão no filme e depois pela difusão nos poros. Os adsorventes revelaram seletividade por um corante catiónico e permitiram dessorção de corante, ao contrário do verificado com o carvão ativado comercial, o que é um aspeto da maior relevância tendo em mente a regeneração do adsorvente e a recuperação do corante.

Em suma, a aplicação de um tratamento térmico ligeiro aos resíduos de biomassa de arundo e de palmeira, atualmente não valorizados e normalmente depositados em aterro ou queimados sem qualquer proveito energético, confere-lhes a possibilidade de serem explorados como adsorventes de poluentes a partir de soluções aquosas. Os resultados obtidos com a biomassa torrefeita mostraram eficiências de remoção de corante próximas das de um carvão ativado comercial para certas cargas de corante, com a vantagem destes adsorventes poderem ser obtidos de uma forma bastante mais simples e sem qualquer processo de ativação, trazendo benefícios para o ambiente. Refira-se que este tratamento ligeiro poderá até ser integrado em instalações industriais de processamento de material lenhocelulósico já existentes, nas etapas de secagem, por exemplo, nas quais se usam temperaturas na ordem dos 200 °C.

## 4.2 Trabalho futuro

Na sequência deste trabalho, e seguindo a opção de valorização material destes resíduos como adsorventes, sugerem-se várias possibilidades para continuar a explorar estes materiais:

- avaliar o impacto de outros parâmetros não estudados neste trabalho na adsorção dos corantes, como a variação do pH, da força iónica, a granulometria de adsorvente e estudar a adsorção a partir de um efluente real, proveniente de uma indústria têxtil, por exemplo;
- estudar a aplicação destas biomassas em natureza e torrefeitas na adsorção de outros poluentes orgânicos ou inorgânicos;
- estudar formas simples de ativação da superfície dos adsorventes para aumentar a sua capacidade de adsorção, tais como tratamentos com soluções ácidas ou alcalinas;
- Estudar as condições de reversibilidade do processo com vista à recuperação dos adsorvatos e regeneração dos adsorventes.

## Referências

- [1] EEA, European Environment Agency, How much bioenergy can Europe produce without harming the environment?, EEA Report n.º 7, Copenhagen, 2006. ISBN: 92–9167–849-X.
- [2] N. Afonso, E. Monteiro, Bioenergy overview for Portugal, *Biomass and Bioenergy*. 33 (2009) 1567–1576. doi:10.1016/j.biombioe.2009.07.020.
- [3] ICNF, IFN6 - Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental, Resultados preliminares, Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas, Lisboa, 2013.
- [4] A. Teixeira, A. Carvalho, A. Gerales, A. Ribeiro, A. Gonçalves, C. Chaves, et al., *Manual de Boas Práticas em Espaços Verdes*, Câmara Municipal de Bragança, 2010. ISBN: 978-989-8344-08-3.
- [5] A. Demirbas, *Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities*, Springer, London, 2010. doi:10.1007/978-1-84882-721-9.
- [6] Directiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2011/77/CE e 2003/30/CE, *Jornal Oficial da União Europeia*. (2009). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&rid=1>, acedido em Novembro de 2014.
- [7] A.A. Khan, W. de Jong, P.J. Jansens, H. Spliethoff, Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology*. 90 (2009) 21–50. doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.012.
- [8] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*. 89 (2010) 913–933. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [9] E. Alakangas, New European peletes standards - European Peletes Conference, 3-4 March 2010, (2010). <http://www.wsed.at/en/reviews/wsed-2010/review-2010/presentations-wsed2009/>, acedido em Novembro de 2014.
- [10] P. McKendry, Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass, *Bioresource technology*. 83 (2002) 37–46.
- [11] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (2011) 2262–2289. doi:10.1016/j.rser.2011.02.015.
- [12] B.. Jenkins, L.. Baxter, T.. Miles, T.. Miles, Combustion properties of biomass, *Fuel Processing Technology*. 54 (1998) 17–46. doi:10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [13] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel*. 94 (2012) 1–33. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [14] A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*. 31 (2005) 171–192. doi:10.1016/j.pecs.2005.02.002.
- [15] A. Demirbas, Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*. 30 (2004) 219–230. doi:10.1016/j.pecs.2003.10.004.
- [16] C.Y. Yin, Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses, *Fuel*. 90 (2011) 1128–1132. doi:10.1016/j.fuel.2010.11.031.
- [17] L. Zhang, C. (Charles) Xu, P. Champagne, Overview of recent advances in thermo-chemical

- conversion of biomass, *Energy Conversion and Management*. 51 (2010) 969–982. doi:10.1016/j.enconman.2009.11.038.
- [18] J.M. Vargas-Moreno, A.J. Callejón-Ferre, J. Pérez-Alonso, B. Velázquez-Martí, A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 3065–3083. doi:10.1016/j.rser.2012.02.054.
- [19] P. Quaak, H. Knoef, H. Stassen, *Energy from Biomass: a review of combustion and gasification technologies*, World Bank technical paper n.º 422 Energy Series, Washington DC, 1999. ISBN: 0-8213 4335-1.
- [20] Y. Yang, C. Ryu, A. Khor, N. Yates, V. Sharifi, J. Swithenbank, Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach—identification of the controlling factors, *Fuel*. 84 (2005) 2116–2130. doi:10.1016/j.fuel.2005.04.023.
- [21] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J.L. Bueno, Characterization of Spanish biomass wastes for energy use, *Bioresource Technology*. 103 (2012) 249–258. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.004.
- [22] I. Obernberger, T. Brunner, G. Barnthaler, Chemical properties of solid biofuels - significance and impact, *Biomass and Bioenergy*. 30 (2006) 973–982. doi:10.1016/j.biombioe.2006.06.011.
- [23] T.R. Miles, L.L. Baxter, R.W. Bryers, B.M. Jenkins, L.L. Oden, *Alkali deposits found in biomass power plants, a preliminary study of their extent and nature*, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, 1995.
- [24] J. Koppejan, S. Van Loo, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, Earthscan, London, Sterling, 2012. ISBN: 978-1-84407-249-1.
- [25] J.J. Chew, V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (2011) 4212–4222. doi:10.1016/j.rser.2011.09.017.
- [26] P. McKendry, Energy production from biomass (Part 2): Conversion technologies, *Bioresource technology*. 83 (2002) 47–54.
- [27] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, H. Balat, Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems, *Energy Conversion and Management*. 50 (2009) 3158–3168. doi:10.1016/j.enconman.2009.08.013.
- [28] IEA, International Energy Agency, *World Energy Outlook 2012*, (2012). <http://www.worldenergyoutlook.org/weo2012/>, acedido em Novembro de 2014.
- [29] Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2013, Diário da República de 10 de Abril de 2013, 1.ª série, N.º 70. (sem data) 2022–2091.
- [30] DGEG, Direção Geral de Energia e Geologia, *Balanço Energético Sintético 2013*, (2013). <http://www.dgeg.pt?cfl=23899>, acedido em Dezembro de 2014.
- [31] DGEG, Direção Geral de Energia e Geologia, *Balanço Energético 2012 (provisório) (Atualizado em Fevereiro de 2015)*, (2015). <http://www.dgeg.pt/?cr=13932>, acedido em Março de 2015.
- [32] L. Corno, R. Pilu, F. Adani, Arundo donax L.: A non-food crop for bioenergy and biocompound production, *Biotechnology Advances*. 32 (2014) 1535–1549. doi:10.1016/j.biotechadv.2014.10.006.
- [33] I. Arbi, H. Zarrouk, S.I. Al-Resayes, Changes in chemical composition of Phoenix canariensis Hort . Ex Chabaud palm seed oil during the ripening process, *Scientia Horticulturae*. 129 (2011) 724–729. doi:10.1016/j.scienta.2011.05.028.
- [34] M.J.C. Van der Stelt, H. Gerhauser, J.H. a. Kiel, K.J. Ptasinski, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 3748–3762. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.023.

- [35] P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, Torrefaction for biomass upgrading, em: European Biomass Conference & Exhibition, 17-21 October, Paris, 2005.
- [36] L.J.R. Nunes, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalão, A review on torrefied biomass peletes as a sustainable alternative to coal in power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40 (2014) 153–160. doi:10.1016/j.rser.2014.07.181.
- [37] P.C.A. Bergman, Combined torrefaction and pelletisation The TOP process, (2005). <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/c05073.pdf>, acedido em Janeiro de 2015.
- [38] ANPEB Associação Nacional de Peletes Energéticas de Biomassa, A indústria e mercado dos peletes em Portugal, (2013). <http://www.anpeb.pt/#!relatrio-mercado-2012/c191s>, acedido em Dezembro de 2014.
- [39] J. Park, J. Meng, K.H. Lim, O.J. Rojas, S. Park, Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 100 (2013) 199–206. doi:10.1016/j.jaap.2012.12.024.
- [40] S.W. Park, C.H. Jang, K.R. Baek, J.K. Yang, Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: Evaluation of fuel characteristics of the products, *Energy*. 45 (2012) 676–685. doi:10.1016/j.energy.2012.07.024.
- [41] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy*. 31 (2006) 3458–3470. doi:10.1016/j.energy.2006.03.008.
- [42] J. Bourgois, R. Guyonnet, Characterization and analysis of torrefied wood, *Wood Science and Technology*. 22 (1988) 143–155. doi:10.1007/BF00355850.
- [43] M. Phanphanich, S. Mani, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 1246–1253. doi:10.1016/j.biortech.2010.08.028.
- [44] B. Arias, C. Pevida, J. Feroso, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass, *Fuel Processing Technology*. 89 (2007) 169–175. doi:10.1016/j.fuproc.2007.09.002.
- [45] P. Rousset, C. Aguiar, N. Labbé, J. Commandré, Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 8225–8231. doi:10.1016/j.biortech.2011.05.093.
- [46] W.H. Chen, P.C. Kuo, A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy*. 35 (2010) 2580–2586. doi:10.1016/j.energy.2010.02.054.
- [47] V. Repellin, A. Govin, M. Rolland, R. Guyonnet, Energy requirement for fine grinding of torrefied wood, *Biomass and Bioenergy*. 34 (2010) 923–930. doi:10.1016/j.biombioe.2010.01.039.
- [48] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 77 (2006) 28–34. doi:10.1016/j.jaap.2006.01.002.
- [49] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 77 (2006) 35–40. doi:10.1016/j.jaap.2006.01.001.
- [50] AEBIOM, European Biomass Association, European Bioenergy Outlook 2013, Brussels, 2013.
- [51] J.S. Tumuluru, C.T. Wright, J.R. Hess, K.L. Kenney, I. National, A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 5 (2011) 683–707. doi:10.1002/bbb.
- [52] S. Clarke, F. Preto, Biomass Densification for Energy Production, Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Ontario. (2011). <http://www.omafra.gov.on.ca/english/engineer/facts/11-035.htm>, acedido em Janeiro de 2015.

- [53] REN21, Renewables 2014 Global Status Report, Paris, 2014. ISBN: 978-3-9815934-2-6.
- [54] IEE, Intelligent Energy Europe, European Pellet Report - PelCert project, (2012). <http://www.enplus-peletes.eu/wp-content/uploads/2014/07/D2.1bis-European-pellet-report.pdf>, acedido em Dezembro de 2014.
- [55] A. García-Maraver, V. Popov, M. Zamorano, A review of European standards for pellet quality, *Renewable Energy*. 36 (2011) 3537–3540. doi:10.1016/j.renene.2011.05.013.
- [56] E. Alankangas, M. Groot, SolidStandards - Enhancing the implementacion of quality and sustainability standards and certification schemes for solid biofuels (EIE/11/218), D2.1a: General Information module, (2011). [http://www.solidstandards.eu/images/Standardisation/module-general\\_eng\\_with\\_Ann2\\_Final.pdf](http://www.solidstandards.eu/images/Standardisation/module-general_eng_with_Ann2_Final.pdf), acedido em Janeiro de 2015.
- [57] EPC, European Pellet Council, Handbook for the Certification of Wood Peletes for Heating Purposes, European Pellet Council (EPC), Brussels, Belgium, 2013.
- [58] I. Obernberger, G. Thek, The Pellet Handbook, Earthscan, London, Washington DC, 2010. ISBN: 978-1-84407-631-4.
- [59] E. Monteiro, V. Mantha, A. Rouboa, Portuguese peletes market: Analysis of the production and utilization constrains, *Energy Policy*. 42 (2012) 129–135. doi:10.1016/j.enpol.2011.11.056.
- [60] I. Obernberger, G. Thek, Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour, *Biomass and Bioenergy*. 27 (2004) 653–669. doi:10.1016/j.biombioe.2003.07.006.
- [61] N.P.K. Nielsen, D.J. Gardner, Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel peletes, *Wood and Fiber Science*. 41 (2009) 414–425.
- [62] N. Kaliyan, R. Vance Morey, Factors affecting strength and durability of densified biomass products, *Biomass and Bioenergy*. 33 (2009) 337–359. doi:10.1016/j.biombioe.2008.08.005.
- [63] J.H. Peng, X.T. Bi, S. Sokhansanj, C.J. Lim, Torrefaction and densification of different species of softwood residues, *Fuel*. 111 (2013) 411–421. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.048.
- [64] W. Stelte, C. Clemons, J.K. Holm, A.R. Sanadi, J. Ahrenfeldt, L. Shang, et al., Pelletizing properties of torrefied spruce, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 4690–4698. doi:10.1016/j.biombioe.2011.09.025.
- [65] L. Shang, N.P.K. Nielsen, J. Dahl, W. Stelte, J. Ahrenfeldt, J.K. Holm, et al., Quality effects caused by torrefaction of peletes made from Scots pine, *Fuel Processing Technology*. 101 (2012) 23–28. doi:10.1016/j.fuproc.2012.03.013.
- [66] B. Ghiasi, L. Kumar, T. Furubayashi, C.J. Lim, X. Bi, C.S. Kim, et al., Densified biocoal from woodchips: Is it better to do torrefaction before or after densification?, *Applied Energy*. 134 (2014) 133–142. doi:10.1016/j.apenergy.2014.07.076.
- [67] J. Parikh, S.A. Channiwala, G.K. Ghosal, A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel*. 84 (2005) 487–494. doi:10.1016/j.fuel.2004.10.010.
- [68] M. Jeguirim, G. Trouvé, Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 4026–4031. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.033.
- [69] Y. Elmay, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, R. Said, Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres, *Energy*. 44 (2012) 702–709. doi:10.1016/j.energy.2012.05.022.
- [70] K.M. Lu, W.J. Lee, W.H. Chen, S.H. Liu, T.C. Lin, Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology*. 123 (2012) 98–105. doi:10.1016/j.biortech.2012.07.096.

- [71] W. Chen, S. Liu, T. Juang, C. Tsai, Y. Zhuang, Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction, *Applied Energy*. (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.022>.
- [72] M. Sajdak, B. Velázquez-Martí, I. López-Cortés, Quantitative and qualitative characteristics of biomass derived from pruning *Phoenix canariensis* hort. ex Chabaud. and *Phoenix dactylifera* L, *Renewable Energy*. 71 (2014) 545–552. doi:10.1016/j.renene.2014.06.004.
- [73] M.V. Gil, R. García, C. Pevida, F. Rubiera, Grindability and combustion behavior of coal and torrefied biomass blends, *Bioresource Technology*. 191 (2015) 205–212. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.117.
- [74] P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, J.H.A. Kiel, M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass, (2005). <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/c05067.pdf>, acedido em Dezembro de 2014.
- [75] M. Wilk, A. Magdziarz, I. Kalembe, Characterisation of renewable fuels' torrefaction process with different instrumental techniques, *Energy*. 87 (2015) 259–269. doi:10.1016/j.energy.2015.04.073.
- [76] M. Grigante, D. Antolini, Mass yield as guide parameter of the torrefaction process. An experimental study of the solid fuel properties referred to two types of biomass, *Fuel*. 153 (2015) 499–509. doi:10.1016/j.fuel.2015.03.025.
- [77] A.M.S. Mohamad, D.K. Mahmoud, W.A.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : A comprehensive review, *Desalination*. 280 (2011) 1–13. doi:10.1016/j.desal.2011.07.019.
- [78] Z. Aksu, S. Ertuğrul, G. Dönmez, Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties, *Chemical Engineering Journal*. 158 (2010) 474–481. doi:10.1016/j.cej.2010.01.029.
- [79] V.K. Gupta, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*. 90 (2009) 2313–2342. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [80] M.A. Mohammed, A. Shitu, A. Ibrahim, Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent : A Review, *Research Journal of Chemical Sciences*. 4 (2014) 91–102. ISSN: 2231-606X.
- [81] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 70–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- [82] M.K. Dahri, M.R.R. Kooh, L.B.L. Lim, Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution, *Alexandria Engineering Journal*. (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2015.07.005>.
- [83] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling*, De Gruyter, Berlin, 2012. doi:10.1515/9783110240238.
- [84] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th Editio, Oxford University Press, New York, 2006. ISBN: 0-7167-8759-8.
- [85] W.H. Cheung, Y.S. Szeto, G. McKay, Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 2897–2904. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.045.
- [86] K.D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1 (2013) 496–503. doi:10.1016/j.jece.2013.05.003.
- [87] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, et al., Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*. 125 (2015) 70–85. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.

- [88] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*. 70 (1998) 115–124. doi:10.1016/S1385-8947(98)00076-X.
- [89] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemical Society*. 38 (1916) 2221–2295, citado por J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon from *Arundo donax* root, *Journal of Hazardous Materials*. 150 (2007) 774–782.
- [90] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root, *Journal of Hazardous Materials*. 150 (2008) 774–782. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.036.
- [91] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 5 (1966) 212–223. doi:10.1021/i160018a011.
- [92] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, *Journal of Hazardous Materials*. 158 (2008) 65–72. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.034.
- [93] Y.S. Ho, T.H. Chiang, Y.M. Hsueh, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry*. 40 (2005) 119–124. doi:10.1016/j.procbio.2003.11.035.
- [94] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lasungen, *Z. Phys. Chem.*. 57 (1906) 385-470, citado por J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 774–782.
- [95] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*. 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [96] H. Qiu, L. LV, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 10 (2009) 716–724. doi:10.1631/jzus.A0820524.
- [97] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 24 (1898) 1-39, citado por Y. S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (2004) 171–177.
- [98] Y.S. Ho, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, U.K., 1995, citado por Y. S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, B136 (2006) 681–689.
- [99] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 89 (1963) 31-60, citado por Y. S. Ho, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*. 70 (1998) 115–124.
- [100] Y.S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*. 59 (2004) 171–177. doi:10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf.
- [101] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*. B136 (2006) 681–689. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- [102] L. Sun, S. Wan, W. Luo, Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies, *Bioresource Technology*. 140 (2013) 406–413. doi:10.1016/j.biortech.2013.04.116.
- [103] Y.S. Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*. 76 (1998) 332–340. doi:10.1205/095758298529696.
- [104] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat,

- Water Research. 34 (2000) 735–742. doi:10.1016/S0043-1354(99)00232-8.
- [105] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*. 38 (2003) 1047–1061. doi:10.1016/S0032-9592(02)00239-X.
- [106] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*. 153 (2009) 1–8. doi:10.1016/j.cej.2009.04.042.
- [107] D.K. Mahmoud, M.A.M. Salleh, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Z.Z. Abidin, Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*. 181-182 (2012) 449–457. doi:10.1016/j.cej.2011.11.116.
- [108] R.K. Xu, S.C. Xiao, J.H. Yuan, A.Z. Zhao, Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 10293–10298. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.089.
- [109] R. Han, W. Zou, W. Yu, S. Cheng, Y. Wang, J. Shi, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree 's leaves, *Journal of Hazardous Materials*. 141 (2007) 156–162. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.107.
- [110] M. Gouamid, M.R. Ouahrani, M.B. Bensaci, Adsorption Equilibrium , kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves, *Energy Procedia*. 36 (2013) 898–907. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.103.
- [111] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre : Equilibrium isotherms and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*. 154 (2008) 237–244. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.017.
- [112] I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. 127 (2007) 111–119. doi:10.1016/j.cej.2006.09.010.
- [113] K. Riahi, S. Chaabane, B. Ben Thayer, A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode, *Journal of Saudi Chemical Society*. (2013). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.007.
- [114] M.A. Martín-González, O. González-Díaz, P. Susial, J. Araña, J.A. Herrera-Melián, Reuse of *Phoenix canariensis* palm frond mulch as biosorbent and as precursor of activated carbons for the adsorption of Imazalil in aqueous phase, *Chemical Engineering Journal*. 245 (2014) 348–358. doi:10.1016/j.cej.2014.02.050.
- [115] T.G. Ammari, Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leaves of *Arundo donax* reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase, *Ecological Engineering*. 71 (2014) 466–473. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.07.067.
- [116] H.L. Song, L. Liang, K.Y. Yang, Removal of several metal ions from aqueous solution using powdered stem of *Arundo donax* L. as a new biosorbent, *Chemical Engineering Research and Design*. 92 (2014) 1915–1922. doi:10.1016/j.cherd.2014.04.027.
- [117] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang, Y. Gao, Q. Li, Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation and its adsorption behavior for oxytetracycline, *Powder Technology*. 249 (2013) 54–62. doi:10.1016/j.powtec.2013.07.029.
- [118] K. Fu, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, Y. Wang, Q. Li, et al., Physicochemical and adsorptive properties of activated carbons from *Arundo donax* Linn utilizing different iron salts as activating agents, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45 (2014) 3007–3015. doi:10.1016/j.jtice.2014.08.026.
- [119] Y.F. Jia, B. Xiao, K.M. Thomas, Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons, *Langmuir*. 18 (2002) 470–478.
- [120] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*.

37 (2000) 1215–1221.

- [121] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr ( III ) Ions, *Langmuir*. 14 (1998) 1880–1886.
- [122] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*. 38 (2004) 2043–2052. doi:10.1016/j.watres.2004.01.034.
- [123] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 76 (2001) 1209–1215. doi:10.1002/jctb.506.
- [124] M. Peydayesh, A. Rahbar-Kelishami, Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (2015) 1014–1019. doi:10.1016/j.jiec.2014.05.010.
- [125] A.L. Ahmad, M.M. Loh, J.A. Aziz, Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption, *Dyes and Pigments*. 75 (2007) 263–272. doi:10.1016/j.dyepig.2006.05.034.
- [126] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. doi:10.1002/9780470027318.
- [127] H.M. Abdullah, M.H. Abdul Latif, H.G. Attiya, Characterization and determination of lignin in different types of Iraqi phoenix date palm pruning woods, *International Journal of Biological Macromolecules*. 61 (2013) 340–346. doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.06.020.
- [128] R. Saikia, R.S. Chutia, R. Kataki, K.K. Pant, Perennial grass (*Arundo donax* L.) as a feedstock for thermo-chemical conversion to energy and materials., *Bioresource technology*. 188 (2015) 265–72. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.089.
- [129] C.G. Mothé, I.C. Miranda, Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 97 (2009) 661–665. doi:10.1007/s10973-009-0346-3.
- [130] F. Bouaziz, M. Koubaa, F. Kallel, F. Chaari, D. Driss, R.E. Ghorbel, et al., Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions, *Industrial Crops and Products*. 74 (2015) 903–911. doi:10.1016/j.indcrop.2015.06.007.
- [131] D. Özer, G. Dursun, A. Özer, Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*. 144 (2007) 171–179. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.092.
- [132] F. Deniz, S. Karaman, S.D. Saygideger, Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, *Desalination*. 270 (2011) 199–205. doi:10.1016/j.desal.2010.11.046.
- [133] F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*. 142 (2007) 144–152. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.072.
- [134] R. Han, Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi, H. Liu, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*. 141 (2007) 713–718. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.031.
- [135] L. Zhou, J. Huang, B. He, F. Zhang, H. Li, Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution, *Carbohydrate Polymers*. 101 (2014) 574–581. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.093.
- [136] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, *Dyes and Pigments*. 51 (2001) 25–40.

doi:10.1016/S0143-7208(01)00056-0.

- [137] P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*. 56 (2003) 239–249. doi:10.1016/S0143-7208(02)00159-6.
- [138] V. Vadivelan, K. Vasanth Kumar, Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*. 286 (2005) 90–100. doi:10.1016/j.jcis.2005.01.007.
- [139] S.V. Mohan, N.C. Rao, J. Karthikeyan, Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: A kinetic and mechanistic study, *Journal of Hazardous Materials*. 90 (2002) 189–204. doi:10.1016/S0304-3894(01)00348-X.
- [140] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009) 939–944. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.120.
- [141] H. Chen, J. Zhao, G. Dai, Silkworm exuviae - A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 186 (2011) 1320–1327. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.006.
- [142] S.M. Yakout, Removal of the hazardous, volatile, and organic compound benzene from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk, *Chemistry Central Journal*. 8 (2014) 52. doi:10.1186/s13065-014-0052-5.
- [143] T. Santhi, S. Manonmani, V.S. Vasantha, Y.T. Chang, A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*. (2011). doi:10.1016/j.arabjc.2011.06.004.
- [144] K.V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*. 27 (2005) 83–93. doi:10.1016/j.bej.2005.08.004.
- [145] A.E. Ofomaja, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal*. 126 (2007) 35–43. doi:10.1016/j.cej.2006.08.022.
- [146] Q. Sun, L. Yang, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Research*. 37 (2003) 1535–1544. doi:10.1016/S0043-1354(02)00520-1.
- [147] L. Yu, Y.M. Luo, The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (2014) 220–229. doi:10.1016/j.jece.2013.12.016.
- [148] L. Borah, M. Goswami, P. Phukan, Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (2015) 1018–1028. doi:10.1016/j.jece.2015.02.013.

## Anexos

### Anexo A – Curvas de calibração (espectrofotometria UV – vis)

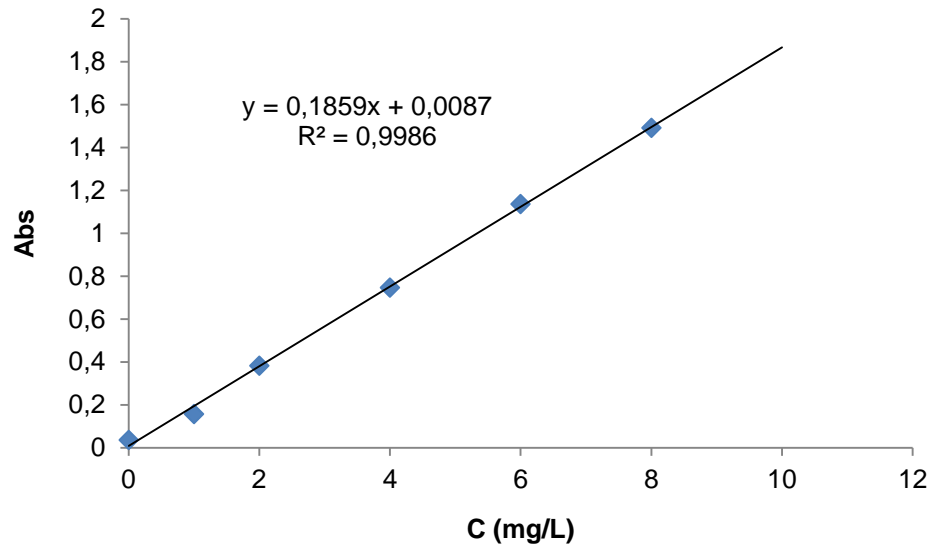


Figura A.1 – Curva de calibração para azul de metileno (célula de 1 cm).

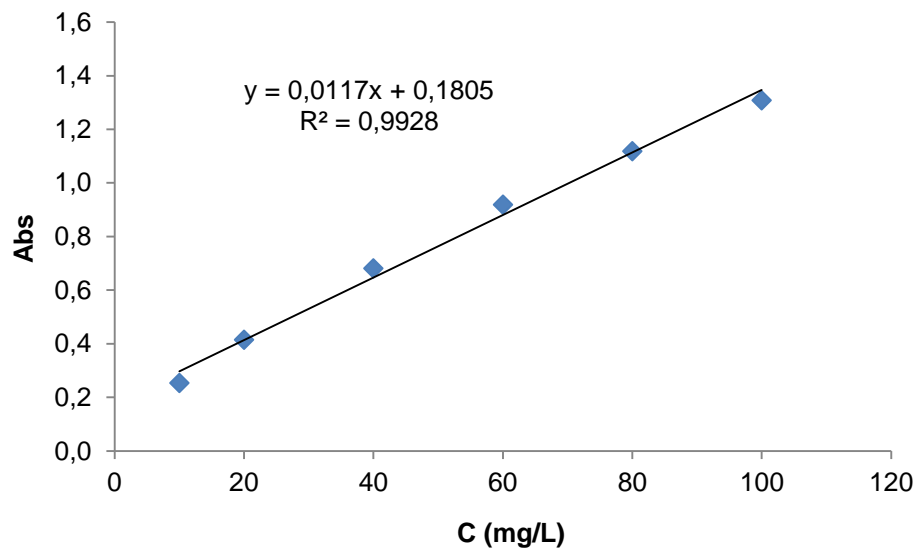
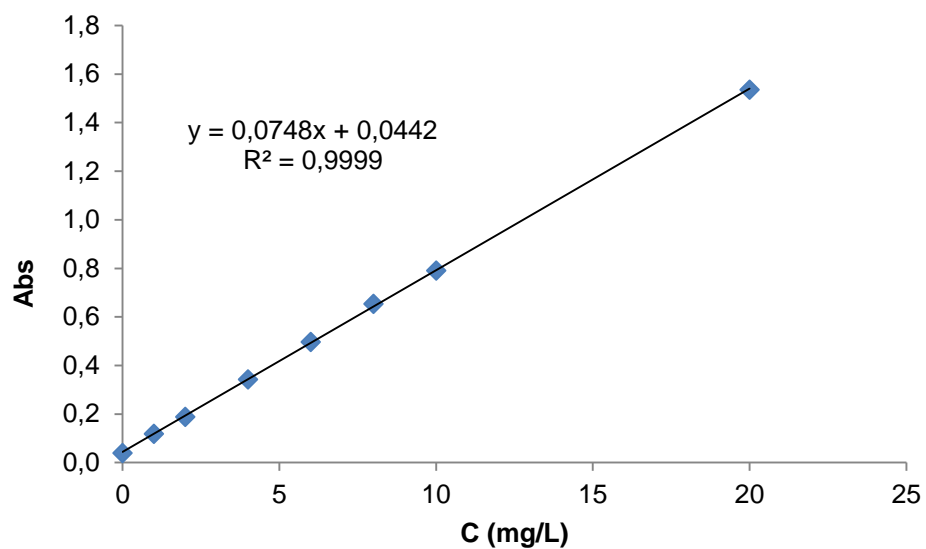
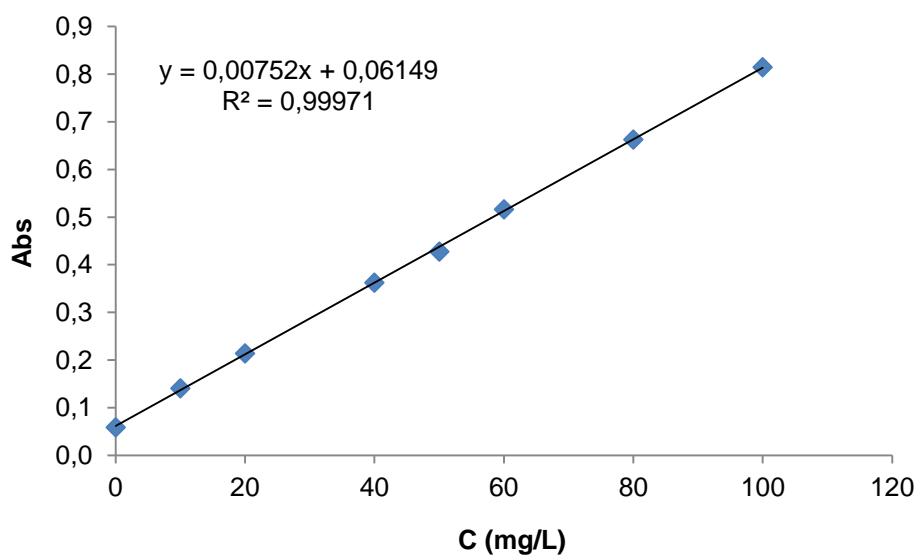


Figura A.2 – Curva de calibração para o azul de metileno (célula de 0,1 cm).



**Figura A.3** – Curvas de calibração para o alaranjado de metilo (célula de 1 cm).



**Figura A.4** - Curvas de calibração para o alaranjado de metilo (célula de 0,1 cm).

## Anexo B – Espetros de FT-IR

### B.1 – Arundo (A)

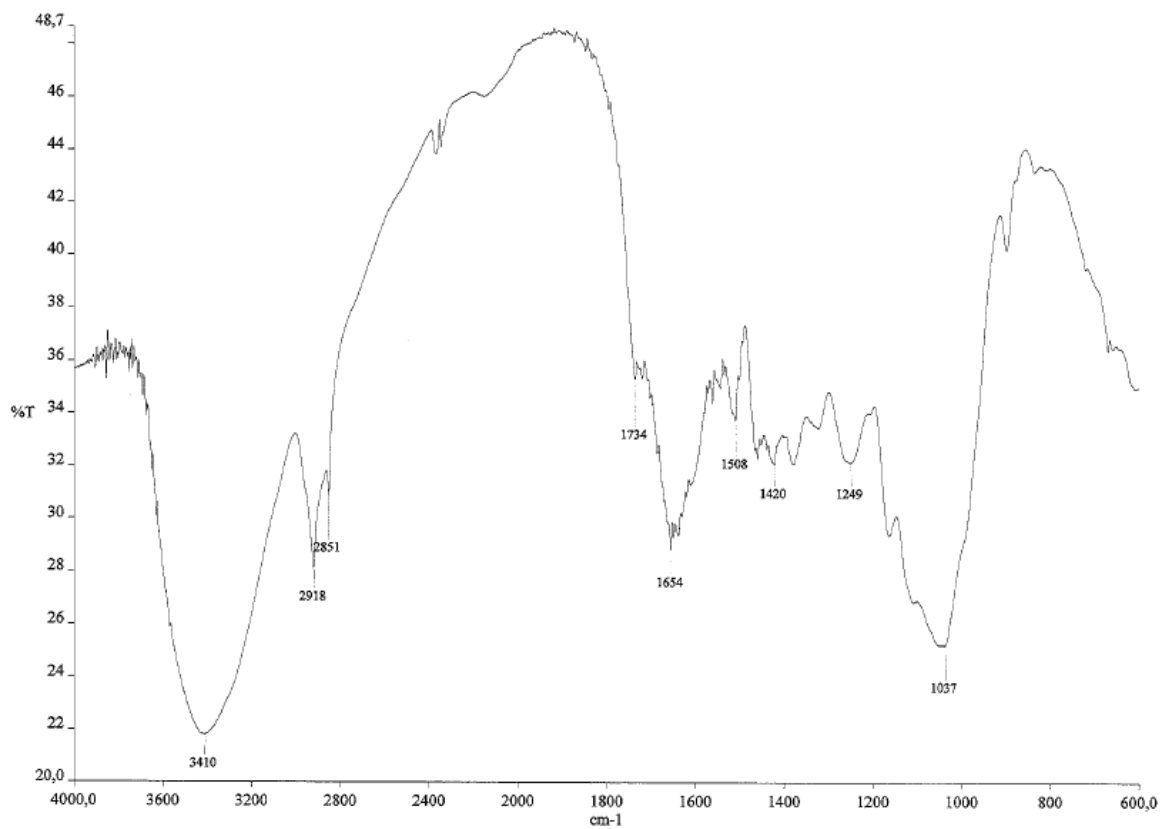


Figura B.1 – Espectro FT-IR do arundo não tratado (A).

## B.2 – Arundo torrefeito a 200 °C (A200/60)

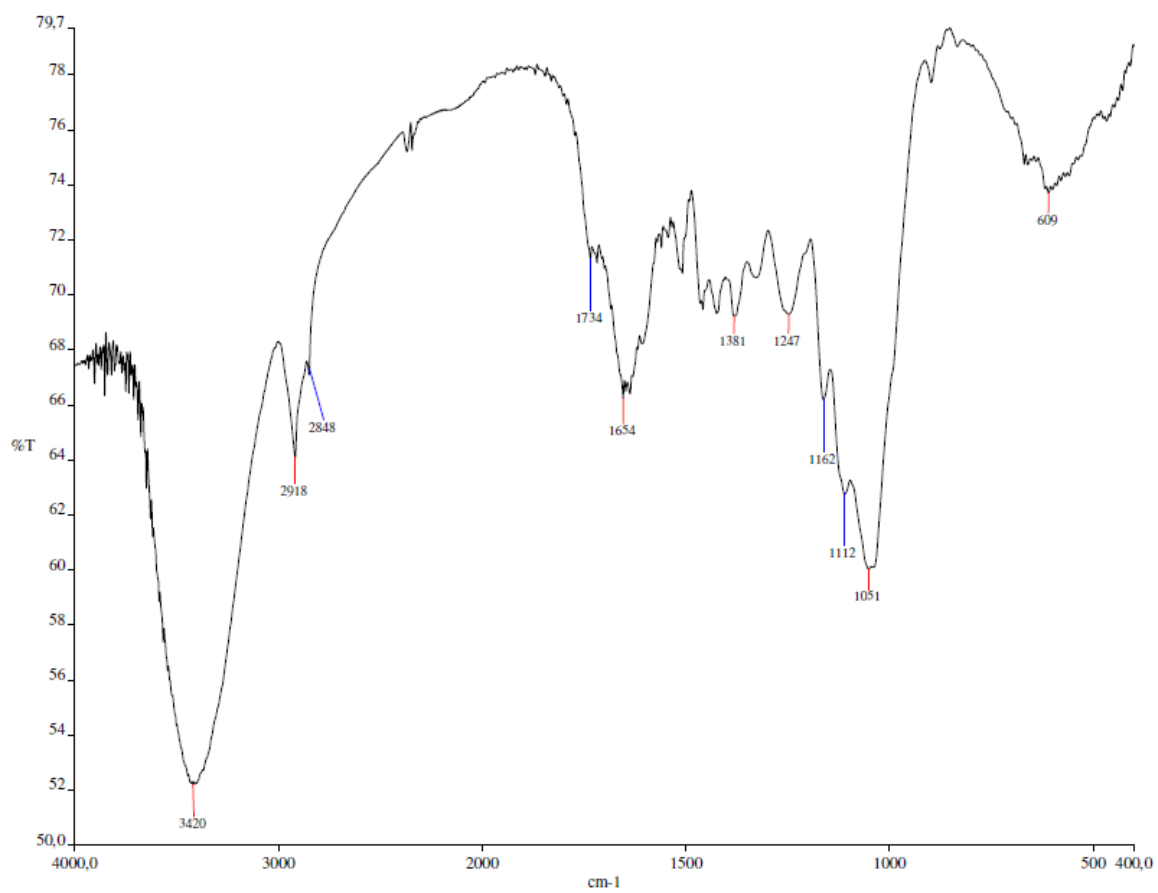


Figura B.2 – Espectro FT-IR do arundo torrefeito a 200 °C (A200/60).

### B.3 – Arundo torrefeito a 300 °C (A300/60)

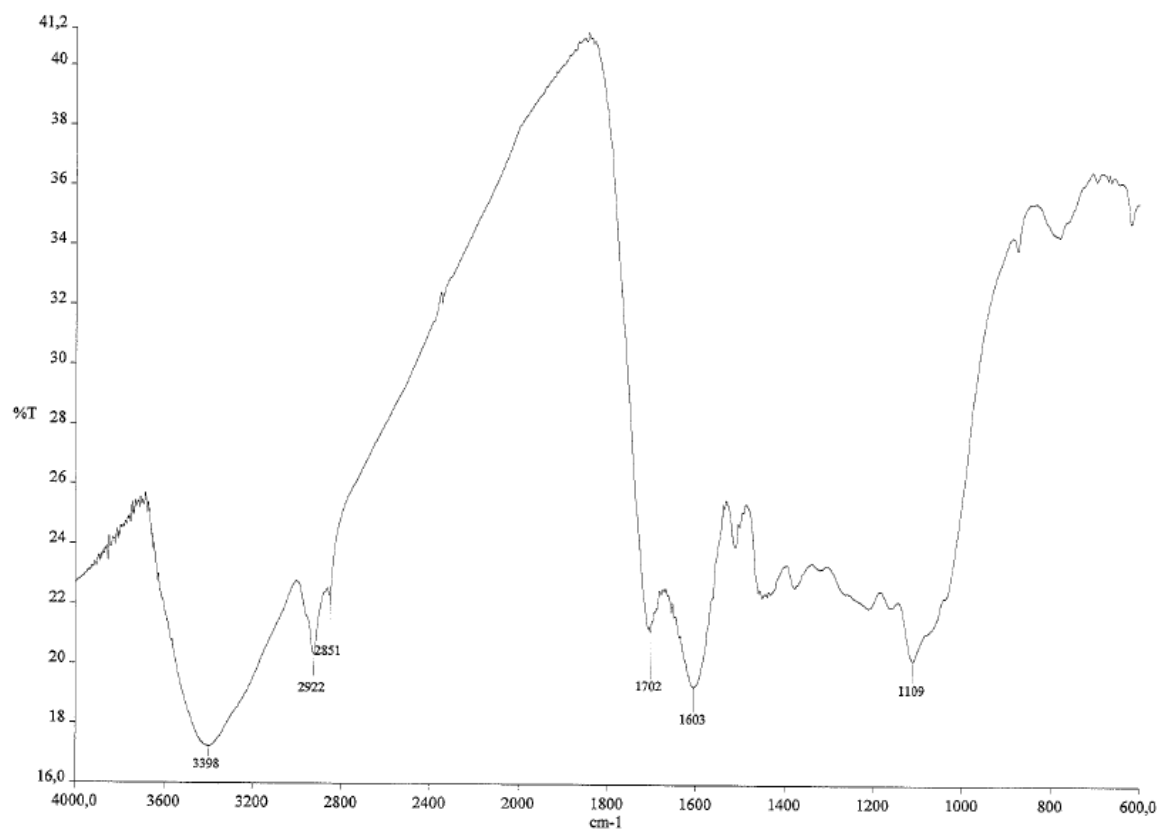
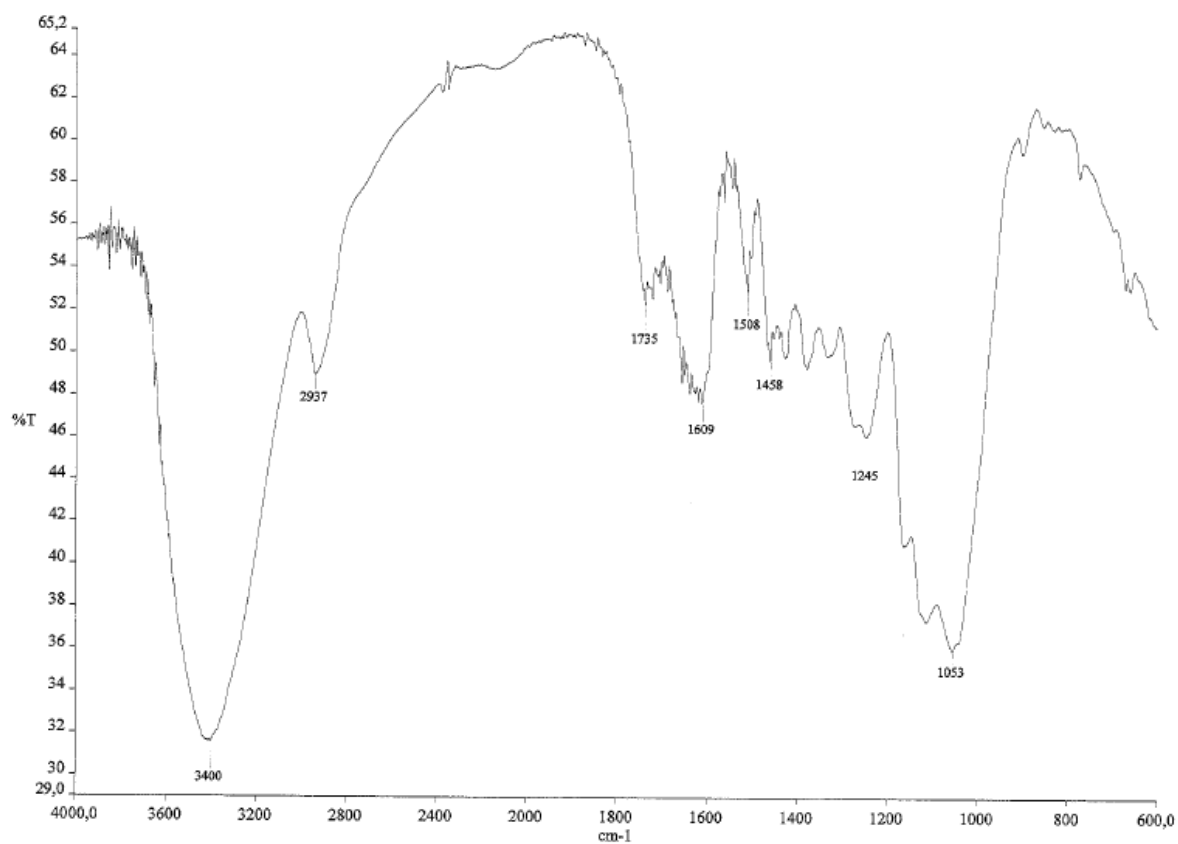


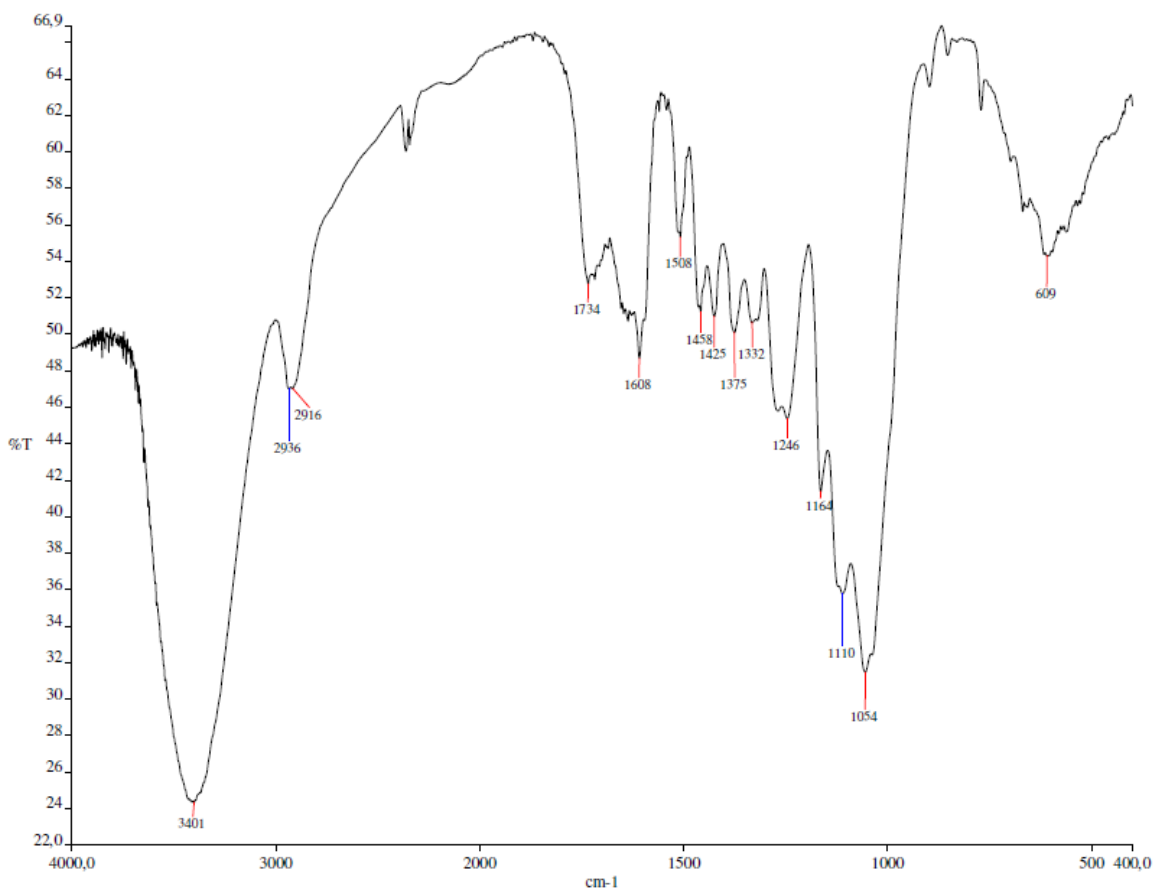
Figura B.3 – Espectro FT-IR do arundo torrefeito a 300 °C (A300/60).

#### B.4 – Tronco de palmeira (TP)



**Figura B.4** – Espectro FT-IR do tronco de palmeira não tratado (TP).

**B.5 – Tronco de palmeira torrefeito a 200 °C (TP200/60)**



**Figura B.5 –** Espetro FT-IR do tronco de palmeira carbonizado a 200 °C (TP200/60).

## B.6 – Tronco de palmeira torrefeito a 300 °C (TP300/60)

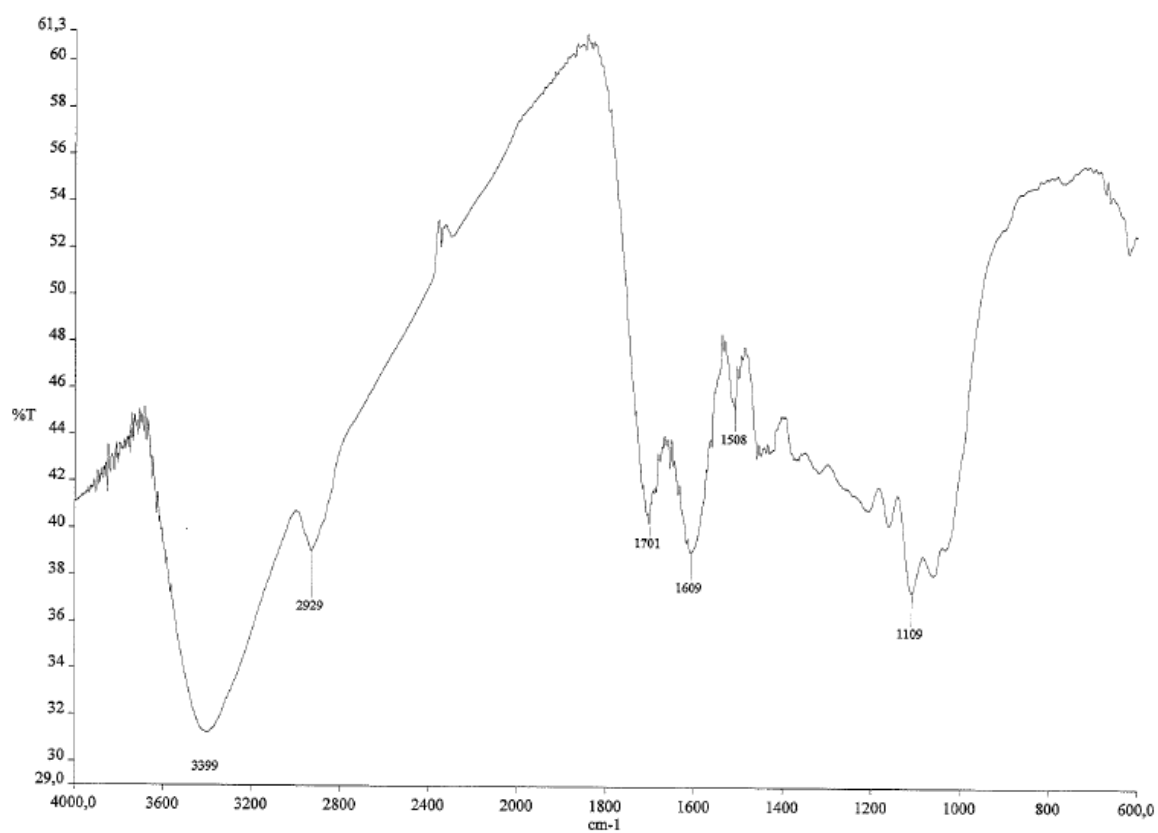


Figura B.6 – Espectro FT-IR do tronco de palmeira torrefeito a 300 °C (TP300/60).

### B.7 – Bainhas das folhas de palmeira (BP)

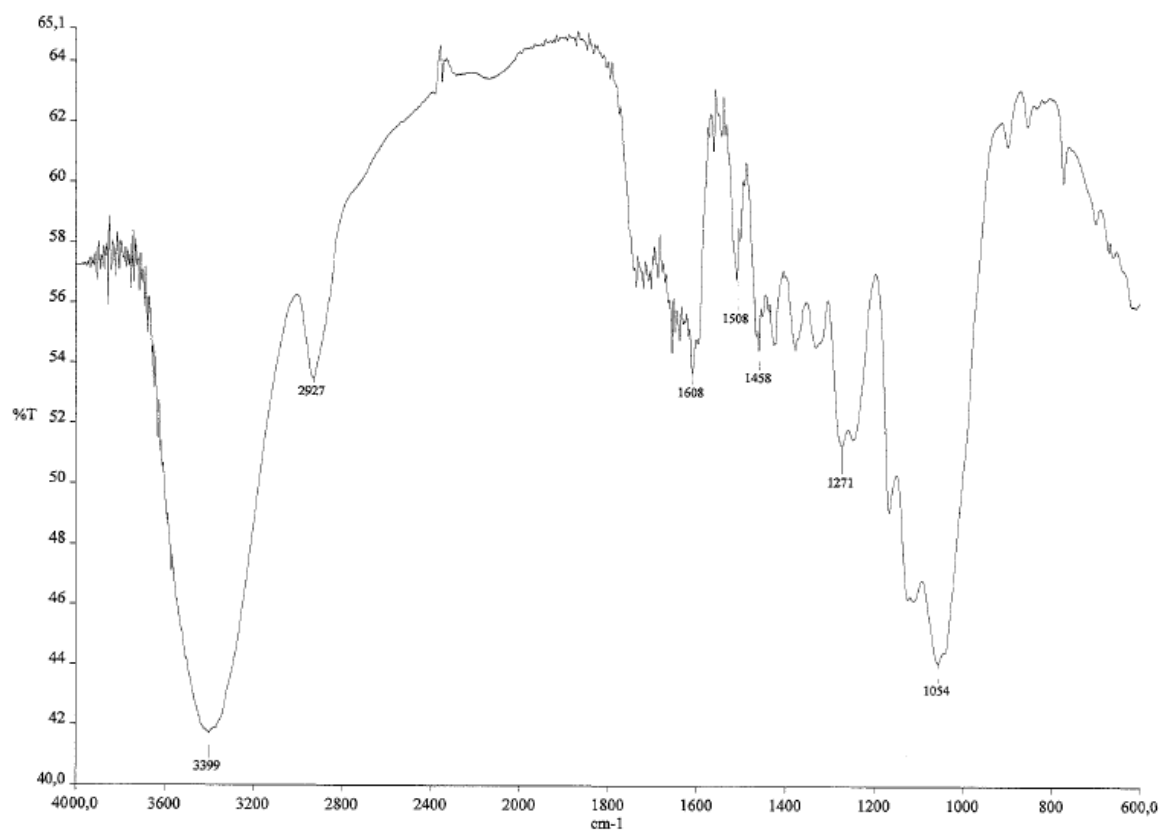
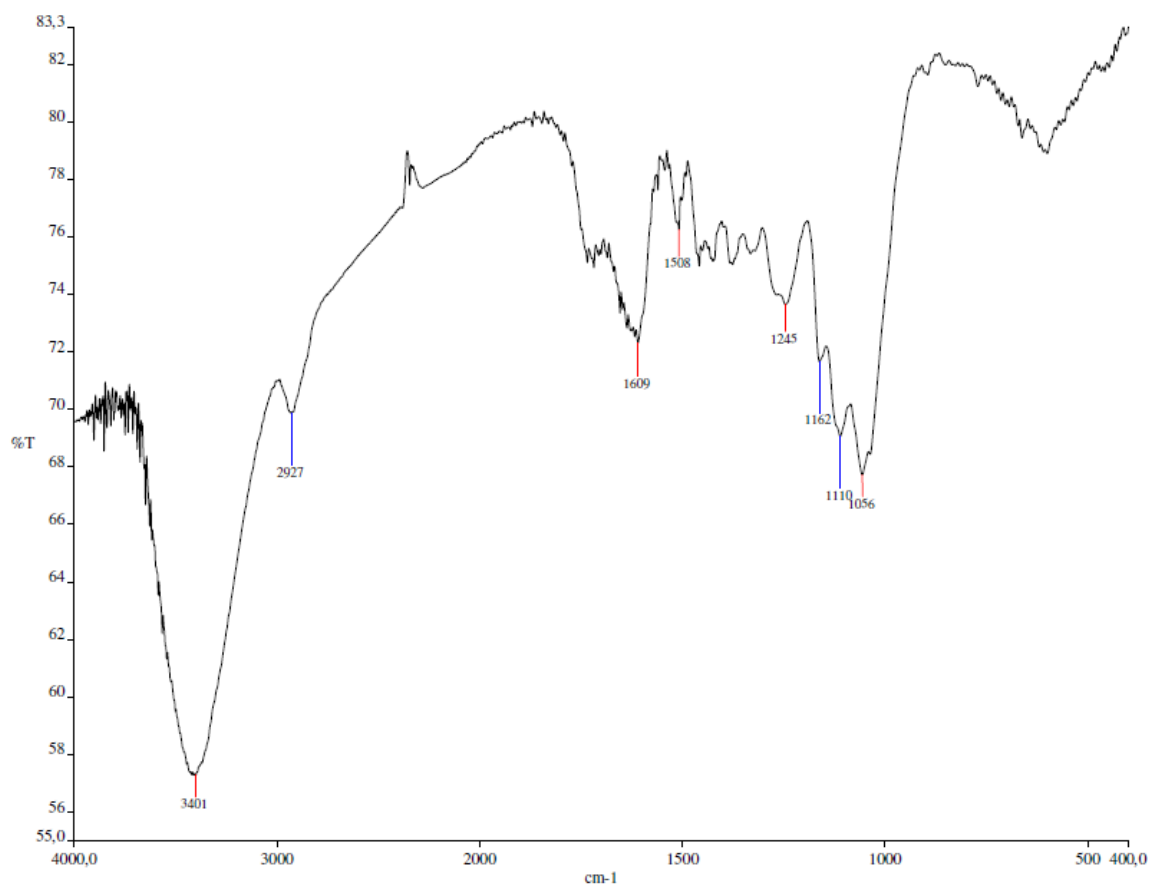


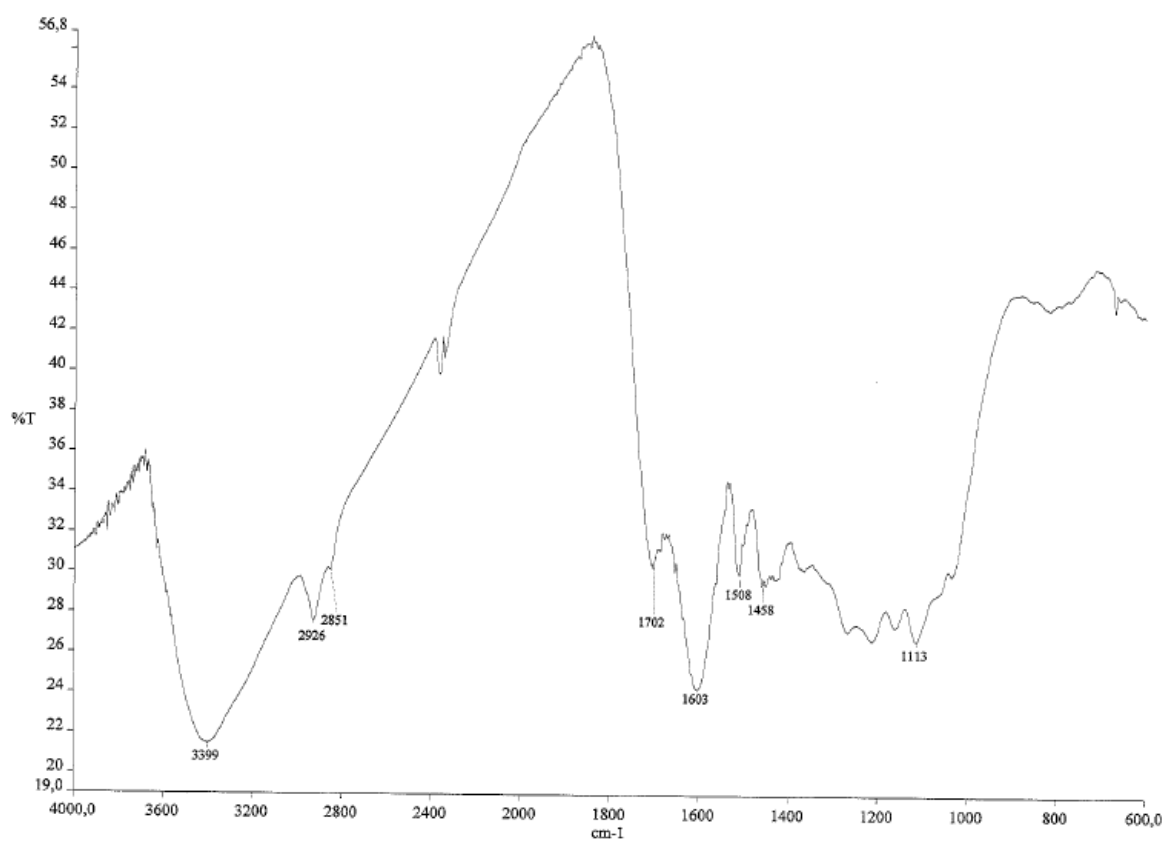
Figura B.7 – Espectro FT-IR das bainhas das folhas de palmeira não tratadas (BP).

### B.8 – Bainhas das folhas de palmeira torrefeitas a 200 °C (BP200/60)



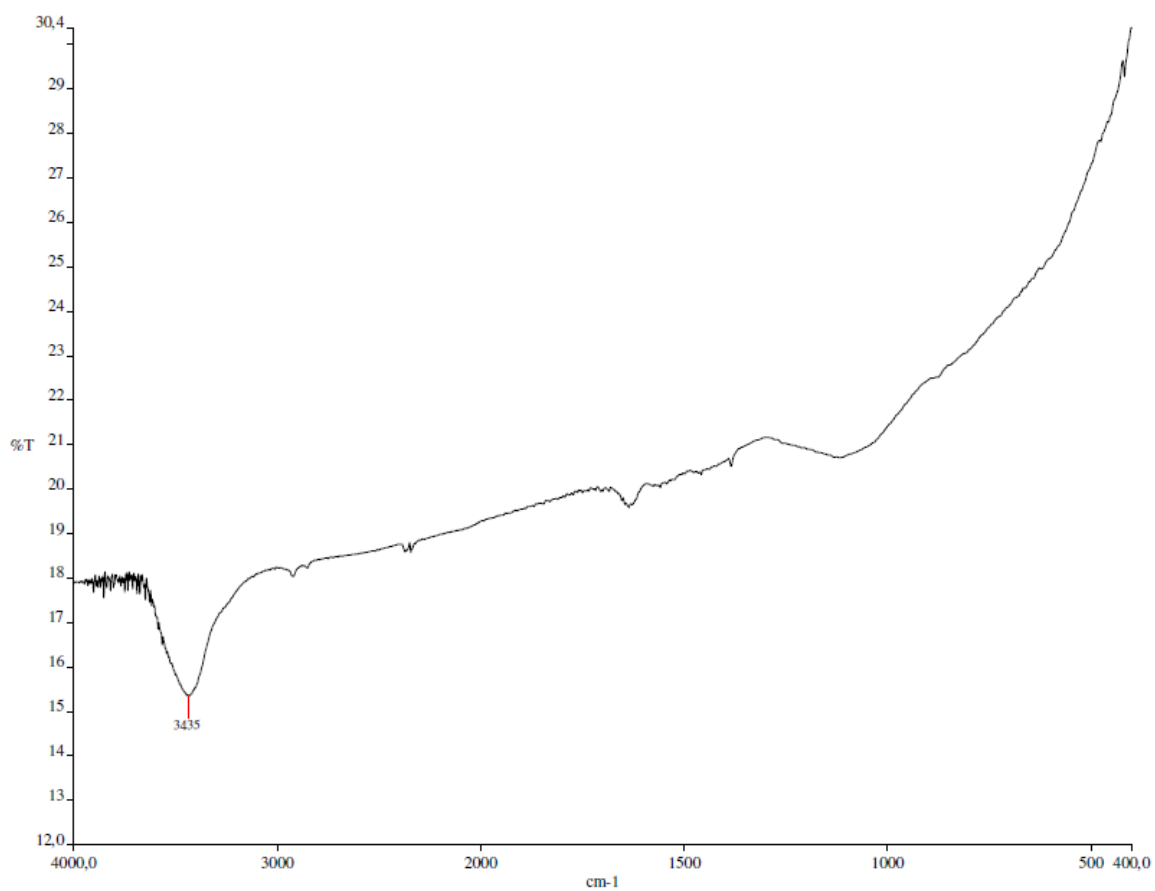
**Figura B.8** – Espectro FT-IR das bainhas das folhas de palmeira torrefeitas a 200 °C (BP200/60).

### B.9 – Bainhas das folhas de palmeira (BP)



**Figura B.9** – Espectro FT-IR das bainhas das folhas de palmeira torrefeitas a 300 °C (BP300/60).

### B.10 – Carvão ativado comercial (CA)



**Figura B.10** – Espectro FT-IR do carvão ativado comercial (CA).

## Anexo C – Tabelas com valores de eficiência de remoção e capacidades de adsorção

### C.1 - Teste rápido para a seleção da biomassa a usar nos ensaios de adsorção

**Tabela C.1** - Eficiências de remoção e capacidades de adsorção dos vários produtos obtidos após 3 segundos no vórtex ( $C_0 = 100$  mg/L, dose = 5 g/L).

	<i>ER</i> (% m/m)	<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)
<b>A</b>	67,84±0,42 <sup>h</sup>	11,642±0,072 <sup>g</sup>
<b>A200/60</b>	69,52±1,26 <sup>h</sup>	11,930±0,216 <sup>g</sup>
<b>A250/60</b>	21,49±2,10 <sup>d</sup>	3,688±0,360 <sup>c</sup>
<b>A300/60</b>	10,92±0,98 <sup>a, b</sup>	1,874±0,168 <sup>a, b</sup>
<b>A350/60</b>	8,15±0,28 <sup>a</sup>	1,399±0,048 <sup>a</sup>
<b>TP</b>	49,65±1,40 <sup>f</sup>	8,590±0,242 <sup>e</sup>
<b>TP200/60</b>	60,82±0,98 <sup>h</sup>	10,521±0,169 <sup>g</sup>
<b>TP250/60</b>	21,34±1,61 <sup>e</sup>	3,692±0,278 <sup>d</sup>
<b>TP300/60</b>	19,32±0,42 <sup>b, c</sup>	3,342±0,073 <sup>b</sup>
<b>TP350/60</b>	21,39±1,26 <sup>d</sup>	3,701±0,218 <sup>c</sup>
<b>BP</b>	49,06±0,56 <sup>f</sup>	8,420±0,096 <sup>e</sup>
<b>BP200/60</b>	68,33±1,26 <sup>g</sup>	11,727±0,216 <sup>f</sup>
<b>BP250/60</b>	31,27±2,24 <sup>d</sup>	5,251±0,303 <sup>c</sup>
<b>BP300/60</b>	14,18±1,40 <sup>c, d</sup>	2,453±0,242 <sup>c</sup>
<b>BP350/60</b>	23,27±1,82 <sup>d</sup>	4,026±0,314 <sup>c</sup>
<b>CA</b>	97,21±0,04 <sup>i</sup>	16,816±0,007 <sup>h</sup>

## C.2 - Efeito da concentração inicial de azul de metileno

**Tabela C. 2** – Eficiência de remoção e capacidade de adsorção para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno.

	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L	400 mg/L
<b>A</b>					
<i>ER</i> (% m/m)	96,51±0,58 d,e,f,g	96,53±0,18 d,e,f,g	94,90±0,21 <sup>d,e,f</sup>	93,42±0,03 <sup>c,d</sup>	80,61±5,08 <sup>b</sup>
<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)	4,741±0,043 <sup>a</sup>	9,711±0,014 <sup>b</sup>	18,26±0,05 <sup>c</sup>	32,46±0,06 <sup>d,e</sup>	59,96±3,65 <sup>g</sup>
<b>TP</b>					
<i>ER</i> (% m/m)	97,58±0,79 d,e,f,g	97,58±0,32 d,e,f,g	94,48±0,11 <sup>d,e</sup>	89,39±0,47 <sup>c</sup>	70,09±0,33 <sup>a</sup>
<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)	4,796±0,041 <sup>a</sup>	9,836±0,035 <sup>b</sup>	18,16±0,04 <sup>c</sup>	31,08±0,16 <sup>d</sup>	52,09±0,17 <sup>f</sup>
<b>BP</b>					
<i>ER</i> (% m/m)	98,45±0,43 <sup>e,f,g</sup>	99,34±0,21 <sup>f,g</sup>	98,22±0,06 <sup>e,f,g</sup>	96,67±0,07 d,e,f,g	83,92±0,47 <sup>b</sup>
<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)	4,844±0,025 <sup>a</sup>	10,02±0,00 <sup>b</sup>	18,90±0,02 <sup>c</sup>	33,61±0,09 <sup>d,e</sup>	62,57±0,37 <sup>g</sup>
<b>CA</b>					
<i>ER</i> (% m/m)	99,84±0,23 <sup>g</sup>	99,47±0,11 <sup>f,g</sup>	99,66±0,01 <sup>f,g</sup>	99,82±0,00 <sup>g</sup>	99,89±0,01 <sup>g</sup>
<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)	4,910±0,011 <sup>a</sup>	10,03±0,01 <sup>b</sup>	19,19±0,00 <sup>c</sup>	34,76±0,02 <sup>e</sup>	74,29±0,04 <sup>h</sup>

Nota: Valores da eficiência de remoção, ou da capacidade de adsorção, classificados com letras diferentes, apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

### C.3 - Cinética de adsorção de azul de metileno na biomassa torrefeita de arundo e de palmeira

**Tabela C.3** – Evolução temporal da eficiência de remoção, *ER* (%) e da capacidade de adsorção, *q<sub>t</sub>* (mg/g).

	A		TP		BP	
	<i>ER</i> (%)	<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)	<i>ER</i> (%)	<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)	<i>ER</i> (%)	<i>q<sub>t</sub></i> (mg/g)
<b>100 mg/L</b>						
1	80,66±3,67	15,53±0,73	82,03±0,72	15,79±0,14	93,33±0,44	17,99±0,06
3	86,37±0,81	16,61±0,18	88,92±0,52	17,13±0,11	95,87±0,39	18,46±0,06
10	91,16±0,77	17,56±0,16	91,82±0,00	17,71±0,01	97,10±0,26	18,73±0,05
20	92,64±0,39	17,85±0,09	92,83±0,30	17,88±0,03	97,38±0,06	18,77±0,01
30	93,51±0,17	18,02±0,03	93,66±0,02	18,04±0,00	97,77±0,08	18,85±0,00
60	94,90±0,21	18,26±0,05	94,48±0,11	18,16±0,04	98,22±0,06	18,90±0,02
120	95,40±0,03	18,38±0,01	94,82±0,12	18,26±0,02	98,32±0,04	18,95±0,03
180	95,89±0,07	18,47±0,01	94,97±0,10	18,29±0,02	98,29±0,00	18,95±0,02
<b>200 mg/L</b>						
5	74,31±0,57	25,88±0,19	74,75±0,05	25,99±0,04	90,30±1,93	31,44±0,65
10	85,95±2,15	29,94±0,75	78,00±0,10	27,16±0,04	92,70±0,16	32,31±0,05
30	91,86±0,80	31,97±0,30	85,83±0,04	29,85±0,00	95,33±0,27	33,18±0,08
60	93,42±0,03	32,46±0,06	89,39±0,47	31,08±0,16	96,67±0,07	33,61±0,09
120	93,83±0,26	32,68±0,08	89,48±0,52	31,11±0,16	96,94±0,11	33,76±0,02
180	94,53±0,37	32,90±0,15	90,26±0,28	31,39±0,11	97,34±0,02	33,89±0,00
<b>400 mg/L</b>						
5	61,12±3,31	45,49±2,40	58,58±1,46	43,68±1,09	67,63±0,29	50,36±0,11
10	65,83±1,47	49,08±1,08	60,22±0,08	44,89±0,08	76,56±0,08	56,94±0,12
30	78,05±0,65	58,05±0,	64,94±0,44	48,36±0,43	82,10±1,13	61,15±0,87
60	80,61±5,08	59,96±3,65	70,09±0,33	52,09±0,17	83,92±0,47	62,57±0,37
120	83,46±0,36	62,08±0,40	71,13±1,18	52,86±0,73	87,43±0,06	65,07±0,00
180	86,29±3,07	64,18±2,15	72,13±0,23	53,60±0,09	88,48±0,02	65,96±0,01
240	87,72±0,53	65,25±0,25			89,00±0,75	66,36±0,54

#### C.4 – Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção e na capacidade de adsorção

**Tabela C. 4** – Efeito da dose de adsorvente na eficiência de remoção, ER (%) e na capacidade de adsorção,  $q_t$  (mg/g), para a concentração inicial de azul de metileno de 400 mg/L.

	A		TP		BP	
	ER (%)	$q_t$ (mg/g)	ER (%)	$q_t$ (mg/g)	ER (%)	$q_t$ (mg/g)
<b>5 g/L</b>						
5	61,12±3,31	45,49±2,40	58,58±1,46	43,68±1,09	67,63±0,29	50,36±0,11
30	78,05±0,65	58,05±0,	64,94±0,44	48,36±0,43	82,10±1,13	61,15±0,87
60	80,61±5,08	59,96±3,65	70,09±0,33	52,09±0,17	83,92±0,47	62,57±0,37
120	83,46±0,36	62,08±0,40	71,13±1,18	52,86±0,73	87,43±0,06	65,07±0,00
<b>7,5 g/L</b>						
5	75,22±1,00	37,33±0,41	75,61±0,05	37,56±0,03	87,11±1,94	43,25±0,96
30	89,54±0,60	44,44±0,40	80,61±0,14	40,04±0,06	89,60±6,07	44,48±3,01
60	92,36±0,46	45,84±0,34	82,27±0,62	40,87±0,30	96,56±1,03	47,94±0,51
120	94,12±0,71	46,72±0,46	83,68±0,23	41,57±0,10	97,51±1,10	48,41±0,55
<b>10 mg/L</b>						
5	83,77±0,54	31,22±0,21	82,87±0,16	30,88±0,07	93,34±0,33	34,79±0,14
30	93,78±0,48	34,95±0,18	89,09±0,05	33,20±0,01	97,55±0,02	36,36±0,02
60	95,31±0,28	35,52±0,06	90,49±0,23	33,72±0,08	97,97±0,13	36,52±0,06
120	96,30±0,37	35,890,15	91,45±0,49	34,08±0,19	98,22±0,13	36,61±0,06