



M 2022

PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES DE CORTIÇA PARA RECUPERAÇÃO DE FOSFATOS DE ÁGUAS

NUNO FERNANDO RODRIGUES E SOUSA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA DO AMBIENTE

Mestrado em Engenharia do Ambiente

***PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES DE CORTIÇA
PARA RECUPERAÇÃO DE FOSFATOS
DE ÁGUAS***

Dissertação de Mestrado

de

Nuno Fernando Rodrigues e Sousa

Desenvolvida para Preenchimento dos Requisitos de

Mestre em Engenharia do Ambiente

Pela

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)

Orientador na FEUP: Dra. Ariana Maciel Abranches Pintor

Coorientador na FEUP: Dra. Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares

Porto, julho de 2022



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional



Aos meus incansáveis pais, à minha pequena irmã Joana e à minha avó Maria.

Aqui estão os resultados do vosso amor e esforço imensurável.

E assim finaliza José Régio o seu excelso e opulento poema “Cântico Negro”:

Ah, que ninguém me dê piedosas intenções,

Ninguém me peça definições!

Ninguém me diga: “vem por aqui”!

A minha vida é um vendaval que se soltou.

É uma onda que se alevantou.

É um átomo a mais que se animou...

Não sei por onde vou,

Não sei para onde vou

– Sei que não vou por aí!

AGRADECIMENTOS

As minhas palavras são dedicadas a quem direta ou indiretamente contribuiu para o desenvolvimento deste projeto e notadamente a quem sempre me acompanhou e fez de mim o que sou hoje:

- Às minhas orientadoras, Dra. Ariana Pintor e Dra. Salomé Soares; um obrigado sincero pela orientação e conhecimento transmitido, pela vossa dedicação e tempo, pela confiança, liberdade e competência. À Prof.^a Cidália Botelho pela oportunidade de desenvolvimento do presente estudo;
- Ao José Barbosa e à Patrícia Ramalho por existirem; o vosso apoio e amizade foi terminante e desmesurado, a vossa presença será indubitavelmente uma constante. Ao Bernardo e à Catarina, este percurso foi tão mais fácil ao vosso lado;

ميرنا، المفروض إنني أتكلم جد وكدة فلاأسف مش معرف أتكلم عن الزواحف أنتي فاهمة طبعاً؛ أنا بس مش عايز اعدى المرحلة دي من حياتي من غير ما أشكرك علي كل حاجة. وعلى اد إيه انتي شخص رائع ومهم بالنسبالي (ما عدا المرة إल्ली عملتلنا فيها كوكيز) شكراً إنك زي مانتني وإنك كنتي دايما جنبتي وعلى كل الحب إल्ली في قلبك وعلى ذكرياتنا كلها، بما فيها. الخمسين كيلو متي للمول

- A ti Benito, mi mitad más fea; gracias por ser quien eres, por definir el concepto de hermano y por darme algunos de los momentos más increíbles (aunque solo bebas manzanilla). Te echo de menos demasiado y después de esto te prometo que estaré a tu lado, por lo menos, hasta los 80 años;
- Michał, na końcu tego etapu mojego życia byłoby niemożliwym nie wspomnieć o Tobie: zatem, chciałbym zakończyć podobnie jak się to zaczęło: smckj (mam nadzieję, że zrozumiesz znaczenie tego akronimu). Dziękuję, że jesteś najlepszą istotą ludzką na świecie, którą kocham szczerze jak brata i obiecuję, że po wszystkim co przeżyliśmy, zostawię cię dopiero jak będę miał 80 lat;
- Mariana, André, Ana, Leonor, é em vocês que encontro sempre o meu caminho para casa;
- À minha família. Sou fruto de todo o vosso esforço, educação, da vossa dedicação e de todo o vosso amor.

Este trabalho foi financiado por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

SUMÁRIO

O fósforo (P) é um nutriente mineral imprescindível e crucial para o suporte da vida na Terra. Porém, quando em consideração a finitude das suas reservas, torna-se imperativo assegurar uma gestão eficaz da sua aplicação e consequente recuperação de modo a potenciar o seu desenvolvimento sustentável. Assim sendo, o presente estudo foi realizado com a pretensão de promover a recuperação de P em meio aquoso, motivo pelo qual foram sintetizados diferentes biocarvões de cortiça – desenvolvidos segundo um desenho fatorial fracionário – onde foram adotadas diferentes condições inerentes à sua impregnação (duração e metal impregnado) e ao tratamento térmico incutido (temperatura, rampa de aquecimento, atmosfera e duração).

Uma vez determinada a capacidade de adsorção e rendimento de produção patenteados por cada um dos adsorventes, ambos suportados por sequentes etapas de caracterização do material – nomeadamente determinação do teor de metal incorporado, isotérmicas de adsorção-dessorção em N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, análise termogravimétrica e análise elementar – foi possível estipular, com recurso à ferramenta ANOVA, quais as condições a adotar numa subsequente etapa de otimização; a mesma evidenciou a impregnação de Mg, bem como a temperatura e a atmosfera controlada da pirólise como os parâmetros de maior influência na consecução das variáveis supraditas.

Uma vez findadas as etapas de otimização – designadamente o Estudo Temperatura-Gás, a Otimização da Temperatura e Otimização da Concentração – foi possível estipular a presença sincrónica de CO_2 (12,5 % de CO_2 em N_2) com uma temperatura de pirólise de $600\text{ }^\circ\text{C}$ como fatores determinantes na adsorção de P pelo biocarvão; o seu emprego possibilitou obter uma capacidade de adsorção de $174,27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (BIO_C600_ CO_2), resultado do desenvolvimento de porosidade e da formação de complexos cristalinos de Mg induzidos pela aplicação isócrona dos dois fatores.

O BIO_C600_ CO_2 foi submetido a subseqüentes análises, onde foi possível asseverar um pH ótimo de adsorção de 3 e um tempo de equilíbrio de adsorção na cinética próximo das 24 h; segundo o modelo isotérmico de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção do biocarvão é de $232,4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. O mecanismo de adsorção postulado resulta da interação eletrostática combinada com microprecipitação de $Mg_3(PO_4)_2$.

Palavras-chave (Tema):

Fósforo, cortiça, biocarvão, adsorção.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential mineral nutrient crucial to supporting Earth life. However, when considering the finitude of its reserves, it becomes imperative to ensure effective management of its application and consequential recovery to enhance its sustainable development. Therefore, the present study was carried out with the ambition of further the recovery of P in aqueous media. For that reason, different cork biochars were synthesised - which were developed according to a fractional factorial design - where different conditions inherent to their impregnation (duration and impregnated metal) and the induced thermal treatment (temperature, heating ramp, atmosphere and duration) were adopted.

Once determined, the adsorption capacity (q) and production yield exhibited by each of the adsorbents, both supported by subsequent characterization - namely determination of the content of incorporated metal, N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C, thermogravimetric analysis and elemental analysis - it was possible to stipulate, using the ANOVA tool, the conditions to be adopted in a first optimization step; The same highlighted the Mg impregnation, as well as the temperature and the controlled atmosphere of the pyrolysis as the parameters of more influence in the achievement of the aforementioned variables.

Once the optimization steps were completed - namely the Temperature-Gas Study, the Optimization of Temperature and Optimization of Concentration - it was possible to establish the synchronic presence of CO₂ (12.5 % CO₂ in N₂) with a pyrolysis temperature of 600 °C as determinant factors in the adsorption of P by the biochar; its employment made it possible to obtain an adsorption capacity value of 174.27 mg·g⁻¹ (BIO_C600_CO₂), as a result of the development of porosity and the formation of crystalline Mg complexes induced by the isochronous application of the two factors.

The BIO_C600_CO₂ was subsequently submitted to further analyses where it was possible to ascertain an optimum adsorption pH of 3 and an adsorption equilibrium time in the kinetics of around 24 h; according to the isotherm Langmuir model, the maximum adsorption capacity of the biochar is 232.4 mg·g⁻¹. The postulated adsorption mechanism results from electrostatic interaction combined with microprecipitation of Mg₃(PO₄)₂.

Keywords (Topic):

Phosphorus, cork, biochar, adsorption.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



(Nuno Fernando Rodrigues e Sousa)

Porto, 7 de julho de 2022

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Considerações e Objetivos	1
2. Estado da Arte	3
2.1. Contextualização do Problema.....	3
2.2. Fósforo: Importância e Problemática	4
2.3. Tratamentos Convencionais para Recuperação de Fósforo.....	7
2.4. Biocarvões Enquanto Tecnologia Adsorvente	11
2.5. Modificação de Biocarvões	14
2.6. Cortiça: Caracterização e Propriedades.....	16
3. Materiais e Métodos	19
3.1. Desenho Experimental	19
3.2. Preparação da Biomassa.....	23
3.3. Síntese dos Biocarvões.....	23
3.4. Ensaio de Adsorção	27
3.5. Determinação da Quantidade de Fósforo Adsorvido	28
3.6. Determinação de Metais em Solução	29
3.7. Determinação de Metais Retidos no Biocarvão	30
3.8. Isotérmicas de Adsorção-Dessorção em Azoto a -196 °C	30
3.9. Análise Termogravimétrica.....	31
3.10. Análise Elementar	32
3.11. Determinação do pH no Ponto de Carga Zero (Ph_{pzc})	33
3.12. Ensaio de Avaliação da Influência do pH da Solução	33
3.13. Ensaio com Águas Sintetizadas	34
3.14. Cinética de Adsorção	35
3.15. Isotérmica de Adsorção	36
3.16. Microscopia Eletrônica de Varrimento - Espectroscopia de Dispersão de Energia	37
4. Discussão de Resultados.....	39
4.1. Resultados Obtidos – Biocarvões Primos	39
4.1.1. Síntese dos Biocarvões.....	39
4.1.2. Determinação da Quantidade de Fósforo Adsorvido	40
4.1.3. Isotérmicas de Adsorção-Dessorção em Azoto a -196 °C.....	41
4.2. Resultados Obtidos – Desenho Experimental	43
4.2.1. Síntese dos Biocarvões.....	43
4.2.2. Determinação da Quantidade de Fósforo Adsorvido	47
4.2.3. Determinação de Metais em Solução	49
4.2.4. Determinação de Metais Retidos no Biocarvão	50
4.2.5. Isotérmicas de Adsorção-Dessorção em Azoto a -196 °C.....	51
4.2.6. Análise Termogravimétrica.....	54

4.2.7.	Análise Elementar	56
4.2.8.	Considerações – Desenho Experimental	58
4.3.	Resultados Obtidos – Estudo Temperatura-Gás.....	60
4.3.1.	Síntese dos Biocarvões.....	60
4.3.2.	Determinação da Quantidade de Fósforo Adsorvido	61
4.3.3.	Determinação de Metais em Solução	62
4.3.4.	Determinação de Metais Retidos no Biocarvão	63
4.3.5.	Isotérmicas de Adsorção-Dessorção em Azoto a -196 °C.....	64
4.3.6.	Análise Termogravimétrica.....	65
4.3.7.	Considerações – Estudo Temperatura - Gás.....	67
4.4.	Resultados Obtidos – Otimização da Temperatura	67
4.4.1.	Síntese dos Biocarvões.....	67
4.4.2.	Determinação da Quantidade de Fósforo Adsorvido	68
4.4.3.	Determinação de Metais em Solução	71
4.4.4.	Determinação de Metais Retidos no Biocarvão	71
4.4.5.	Isotérmicas de Adsorção-Dessorção em Azoto a -196 °C.....	72
4.4.6.	Análise Termogravimétrica.....	74
4.4.7.	Análise Elementar	75
4.4.8.	Considerações – Otimização da Temperatura	76
4.5.	Resultados Obtidos – Otimização da Concentração.....	77
4.5.1.	Síntese dos Biocarvões.....	77
4.5.2.	Determinação da Quantidade de Fósforo Adsorvido	78
4.5.3.	Determinação de Metais em Solução	80
4.5.4.	Determinação de Metais Retidos no Biocarvão	80
4.5.5.	Isotérmicas de Adsorção-Dessorção em Azoto a – 196 °C.....	81
4.5.6.	Análise Termogravimétrica.....	83
4.5.7.	Considerações – Otimização da Concentração.....	84
4.6.	Resultados Obtidos – Biocarvão Otimizado	85
4.6.1.	Determinação do pH no Ponto de Carga Zero (Ph_{pzc})	85
4.6.2.	Ensaio de Avaliação da Influência do pH da Solução	86
4.6.3.	Ensaio com Águas Sintetizadas	87
4.6.4.	Cinética de Adsorção	89
4.6.5.	Isotérmica de Adsorção	92
4.6.6.	SEM-EDS.....	94
4.6.7.	Comparação Bibliográfica.....	97
5.	Conclusões.....	99
6.	Trabalhos Futuros.....	103
7.	Referências Bibliográficas	105
	Apêndice A.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de fertilizante fosfatado (toneladas·ano ⁻¹), entre os anos de 1961 e 2014 (Adaptado de [22]).	5
Figura 2 – Biomassa inerente ao presente estudo – a cortiça – proveniente da espécie arbórea botanicamente denominada de <i>Quercus suber</i> L.	16
Figura 3 – Termogramas da amostra de biomassa, Ca e de Mg em atmosfera oxidante.	21
Figura 4 – Grânulos de cortiça seca e lavada, utilizados na síntese dos biocarvões.	26
Figura 5 – Tubos Falcon com cortiça em solução de MgCl ₂ (2,3 mol·L ⁻¹), após 24 h em agitador rotativo.	26
Figura 6 – Material resultante do tratamento térmico de uma amostra do Ensaio 3, em atmosfera de N ₂ e a uma temperatura de 350 °C.	26
Figura 7 – Aspeto final dos biocarvões sintetizados.	26
Figura 8 – Solução de P utilizada para os ensaios de adsorção com os biocarvões do Desenho Experimental.	38
Figura 9 – Filtração em vácuo após digestão ácida das amostras de biocarvão.	38
Figura 10 – Etapa de desgaseificação das amostras de biocarvão para obtenção das isotérmicas de adsorção-dessorção em N ₂ .	38
Figura 11 – Amostra de grânulos de cortiça sujeita a análise termogravimétrica (TGA).	38
Figura 12 – Biocarvões Primos: rendimento de produção.	40
Figura 13 – Biocarvões Primos e Biomassa: distribuição do tamanho de poros.	42
Figura 14 – Desenho Experimental: rendimento de produção dos biocarvões.	44
Figura 15 – Termograma da amostra de biomassa, e amostra impregnada com Ca e Mg.	45
Figura 16 – Desenho Experimental: percentagem de remoção de P dos biocarvões.	48
Figura 17 – Desenho Experimental: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões impregnados com Ca.	52
Figura 18 – Desenho Experimental: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões impregnados com Mg.	53
Figura 19 – Desenho Experimental: termograma dos biocarvões impregnados com Ca.	55
Figura 20 – Desenho Experimental: termograma dos biocarvões impregnados com Mg.	55
Figura 21 – Estudo Temperatura-Gás: rendimento de produção dos biocarvões.	60
Figura 22 – Estudo Temperatura-Gás: percentagem de remoção de P dos biocarvões.	61
Figura 23 – Estudo Temperatura-Gás: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões.	65
Figura 24 – Estudo Temperatura-Gás: termograma dos biocarvões.	66
Figura 25 – Otimização da Temperatura: rendimento de produção dos biocarvões.	68
Figura 26 – Otimização da Temperatura: percentagem de remoção de P dos biocarvões.	69
Figura 27 – Otimização da Temperatura: percentagem de remoção de P dos biocarvões.	70

Figura 28 – Otimização da Temperatura: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões....	73
Figura 29 – Otimização da Temperatura: termograma dos biocarvões.....	74
Figura 30 – Otimização da Concentração: rendimento de produção dos biocarvões.....	77
Figura 31 – Otimização da Concentração: percentagem de remoção de P dos biocarvões.	79
Figura 32 – Otimização da Concentração: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões. .	82
Figura 33 – Otimização da Concentração: análise termogravimétrica dos biocarvões.....	84
Figura 34 – Determinação do pH_{pzc} do biocarvão otimizado.....	85
Figura 35 – Resultados da capacidade de adsorção a diferentes valores de pH.....	86
Figura 36 – Cinética de adsorção de P utilizando o biocarvão otimizado (pontos experimentais e curvas dos modelos aplicados).....	90
Figura 37 – Determinação de Mg em solução pelo biocarvão otimizado, na cinética de adsorção	91
Figura 38 – Isotérmicas de adsorção de P no biocarvão otimizado, a 20 °C (pontos experimentais e curvas dos modelos aplicados).	92
Figura 39 – Determinação de Mg libertado em solução pelo biocarvão otimizado na realização da isotérmica de adsorção.	93
Figura 40 - Imagem de SEM da Biomassa.....	94
Apêndice.A.1 – Imagens de SEM da biomassa (A), do BIO_C850_N ₂ (B), do BIO_C350_CO ₂ (C) e BIO_C850_CO ₂ (D).....	113
Apêndice.A.2 – Imagens de SEM do biocarvão otimizado.....	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros e respetivos níveis adotados para o Desenho Experimental.	19
Tabela 2 – Condições processuais impostas na síntese dos 8 biocarvões delineados pelo Desenho Experimental.	20
Tabela 3 – Condições processuais impostas na síntese dos biocarvões primos.	22
Tabela 4 – Biocarvões Primos e Biomassa: valores de S_{BET} e V_P	41
Tabela 5 - Nível de significância afeto aos diferentes parâmetros na obtenção do η de produção dos biocarvões.	43
Tabela 6 - Nível de significância afeto aos diferentes parâmetros na obtenção da q inerente aos biocarvões.	47
Tabela 7 – Desenho Experimental: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.	48
Tabela 8 – Desenho Experimental: determinação de metais em solução.	49
Tabela 9 – Desenho Experimental: determinação de metais na composição dos biocarvões. ...	50
Tabela 10 – Desenho Experimental: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.	51
Tabela 11 – Desenho Experimental: análise termogravimétrica dos biocarvões.	54
Tabela 12 – Desenho Experimental: análise elementar dos biocarvões.	56
Tabela 13 - Condições estabelecidas para os ensaios de otimização seguintes.	58
Tabela 14 - Condições impostas à síntese dos biocarvões do Estudo Temperatura-Gás.	59
Tabela 15 – Estudo Temperatura-Gás: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.	61
Tabela 16 – Estudo Temperatura-Gás: determinação de Mg em solução.	62
Tabela 17 – Estudo Temperatura-Gás: determinação de Mg na composição dos biocarvões.	63
Tabela 18 – Estudo Temperatura-Gás: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.	64
Tabela 19 – Estudo Temperatura-Gás: análise termogravimétrica dos biocarvões.	65
Tabela 20 – Otimização da Temperatura: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.	68
Tabela 21 – Otimização da Temperatura: capacidade de adsorção de P dos biocarvões (II).	70
Tabela 22 – Otimização da Temperatura: determinação de Mg em solução.	71
Tabela 23 – Otimização da Temperatura: determinação de Mg na composição dos biocarvões.	71
Tabela 24 – Otimização da Temperatura: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.	72
Tabela 25 – Otimização da Temperatura: análise termogravimétrica dos biocarvões.	74
Tabela 26 – Otimização da Temperatura: análise elementar da biomassa e do BIO_C600_CO ₂	75
Tabela 27 – Otimização da Concentração: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.	78
Tabela 28 – Otimização da Concentração: determinação de Mg em solução.	80
Tabela 29 – Otimização da Concentração: determinação de Mg na composição dos biocarvões.	80
Tabela 30 – Otimização da Concentração: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.	81
Tabela 31 – Otimização da Concentração: análise termogravimétrica dos biocarvões.	83

Tabela 32 – Capacidade de adsorção e percentagem de remoção de P na presença de aniões interferentes.....	87
Tabela 33 – Determinação de Mg em solução libertado pelo biocarvão otimizado nos Ensaio de Águas Sintetizadas.	89
Tabela 34 – Parâmetros inerentes à aplicação dos diferentes modelos cinéticos.	89
Tabela 35 – Parâmetros inerentes à aplicação dos diferentes modelos de isotérmicas.	92
Tabela 36 - Capacidade máxima de adsorção de biocarvões sintetizados com recurso a diferentes biomassas para recuperação de fosfatos de águas.	98

NOTAÇÃO E GLOSSÁRIO

C_F	Teor de Carbono Fixo	%
CS	Teor de Cinzas	%
$d(V)$	Distribuição do Volume de Poros	$\text{cm}^3 \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
K_{sp}	Constante de Solubilidade	
$p\text{-value}$	Nível de Significância	
q	Capacidade de Adsorção	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Q	Caudal Volúmico	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
q_e	Capacidade de Adsorção em Equilíbrio	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_t	Capacidade de Adsorção em Função do Tempo	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
S_{BET}	Área Superficial Específica	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
V	Teor de Voláteis	%
$V_{P, P/P_0 = 0,99}$	Volume Total de Poros	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

LETRAS GREGAS

η	Rendimento	%
--------	------------	---

ÍNDICES

pzc	Ponto de Carga Zero
-----	---------------------

LISTA DE ACRÓNIMOS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês <i>Density Functional Theory</i>)
EAA	Espectroscopia de Absorção Atómica
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia (do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
IC	Cromatografia Iónica (do inglês <i>Ionic Chromatography</i>)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SST	Sólidos Suspensos Totais
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES E OBJETIVOS

O fósforo (P) é um elemento imprescindível e crucial para o suporte da vida na Terra. No caso do ser humano, este é parte integrante primordial do ácido desoxirribonucleico, da adenosina trifosfato, das membranas celulares e do suporte esquelético [1]. Por outro prisma, a sua incorporação e ulterior assimilação por parte das plantas é impreterível para o seu desenvolvimento, motivo pelo qual a sua empregabilidade enquanto fertilizante se impõe desde cedo como prática comum [2].

O fósforo é o décimo elemento mais abundante da crosta terrestre, é um bem não renovável e pode apresentar-se sob a forma de distintos minerais. Porém, atentando à finitude das suas reservas, torna-se imperativo assegurar apressuradamente uma gestão eficaz na sua aplicação e ulterior recuperação de modo a promover o seu desenvolvimento sustentável. Tendo isto em mente, da cimeira “*The Sustainable Phosphorus Summit*” (2013) resultaram algumas considerações meritórias de referência para alcançar a sustentabilidade de P [3]:

- Reciclagem e Reutilização: grandes quantidades de fósforo não são recuperadas pela indústria alimentar e animal, pelo setor agrícola, pela apicultura e inclusive de resíduos humanos. A carência desta gestão eficaz origina problemáticas secundárias como a eutrofização, motivo pelo qual a reciclagem e recuperação deste elemento é imperativa; a sua adoção possibilita a redução de incertezas afetas ao mercado fertilizante bem como de dependências geopolíticas para a sua aquisição;
- Redução: a adoção de processos eficientes, tanto na sua exploração como aquando da sua aplicação – mormente na indústria alimentar –, possibilita diminuir a pressão exercida sob os recursos naturais de fósforo aumentando consequentemente a longevidade das suas reservas;

Atentando ao supradito, é evidenciada a necessidade de adoção de novas tecnologias que viabilizem não só a remoção deste elemento bem como a sua recuperação. Para o efeito, a presente dissertação, desenvolvida no âmbito do Mestrado em Engenharia do Ambiente (MEA) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), tem como pretensão averiguar a eficácia de biocarvões – produzidos com base no processo de pirólise da cortiça – na remoção e recuperação de fósforo aquoso de águas residuais. A adoção de biocarvões para este processo constitui-se como uma prática pertinente e de interesse crescente, para a qual foram inclusive desenvolvidos inúmeros estudos com resultados bastante favoráveis. Porém, a utilização da cortiça enquanto biomassa para produção de biocarvões nunca foi investigada, impondo-se como uma abordagem pioneira; o seu baixo custo de aquisição aliado ao posicionamento dominante da indústria produtora e transformativa portuguesa no panorama global fazem da adoção deste material uma abordagem económica e ambiental meritória de análise. No entanto, atentando a que os biocarvões convencionais apresentam uma fraca capacidade de adsorção de fósforo aquoso, impera a necessidade de modificação das suas propriedades físicas e químicas. Para o efeito, precedentemente ao tratamento térmico da biomassa, esta é impregnada com iões metálicos de magnésio (Mg^{2+}) ou de cálcio (Ca^{2+}); a impregnação apresenta-se como prática recorrente, que quando adotada na modificação de biocarvões provenientes de diferentes biomassas ou resíduos industriais permite aumentar significativamente a capacidade de adsorção de P comparativamente à própria biomassa e a biocarvões não modificados.

Posto isto, o objetivo primordial da presente dissertação passa por perceber a capacidade adsorvente dos biocarvões de cortiça modificados e o seu possível emprego enquanto fertilizante para solos agrícolas. Para tal, diferentes parâmetros inerentes a distintos processos afetos aos objetivos vão ser oscilados ou inclusivamente permutados de modo a assegurar a maximização da eficiência da remoção e recuperação de P. Deste modo, posteriormente a uma breve contextualização da literatura – nomeadamente no concernente à problemática inerente a este elemento químico e à adoção de metodologias que viabilizem a sua recuperação do meio aquoso – é sequentemente apresentada a metodologia adotada na produção dos diferentes biocarvões inerentes ao presente estudo no desenho experimental; com recurso à ferramenta ANOVA será possível atestar quais os parâmetros com maior influência no rendimento de produção e capacidade de adsorção de P de cada um dos adsorventes sintetizados, promovendo o consequente adotar de etapas de otimização – quer de temperatura, concentração de metal impregnado ou inclusive de pH. Ademais, uma vez estabelecidas as condições de síntese do biocarvão otimizado – as quais foram estabelecidas com a pretensão de maximizar a sua capacidade de adsorção, sem desabonar a eficiência do processo produtivo – foi inclusive promovido o desenvolvimento de sequentes análises para uma melhor compreensão das suas características – ensaios com aniões interferentes, isotérmicas e cinética de adsorção.

2

ESTADO DA ARTE

2.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

No panorama global atual, a água (H_2O) – enquanto recurso imprescindível, quer para consumo humano, quer para o normal desempenhar de atividades agrícolas, industriais ou recreativas – constitui-se cada vez mais como um elemento escasso [4]. As crescentes necessidades humanas – incitadas pela explosão demográfica e económica global experienciada nas recentes décadas [5,6] –, aliadas às demais problemáticas que impactam a atualidade – alterações climáticas e poluição da água (onde se insere a sobrecarga de nutrientes [7]), por exemplo – constituem os principais instigadores responsáveis pela sua carência [4]. Em suma, e complementarmente ao predito, é estimado que 80 % das descargas municipais e residuais mundiais decorram sem qualquer tipo de tratamento, implicando dedutivamente consequências gravosas, tanto para a saúde humana, bem como para o ecossistema a jusante da descarga [7].

A eutrofização pode ser definida como um processo contaminante que advém do aumento do fornecimento de matéria orgânica e nutrientes (azoto e/ou fósforo) a um determinado ecossistema, responsável consequentemente pelo crescimento exponencial de algas azul-esverdeadas (*Cyanobacteria*) [8] e de outras plantas aquáticas no meio hídrico impactado [9,10]. No entanto, e tendo em consideração que a degradação da matéria orgânica implica o consumo do oxigénio dissolvido em meio hídrico, é deduzente a diminuição da sua disponibilidade aquando da morte dos organismos supramencionados [10]. Destarte, e perante a significativa alteração dos parâmetros, o ecossistema arquetipo encontra-se inibido de suportar a biodiversidade que albergava previamente à descarga do efluente e/ou qualquer outro tipo de acontecimento precursor [8].

A par do supradito, importa enfatizar que a definição acima aduzida caracteriza a eutrofização enquanto um processo desencadeado por uma alteração induzida na base energética do ecossistema, e não apenas enquanto uma problemática unicamente procedente da contaminação por nutrientes [11]. Deste modo, a definição estipulada, a par de permitir denotar o

fornecimento de nutrientes como uma das principais causas originárias deste processo, permite ainda individualizar e diferenciar o mesmo, quer das suas causas – aumento do tempo de residência da água e aumento do fornecimento de nutrientes, por exemplo – bem como das suas consequências – hipoxia, turbidez e/ou morte de peixes [10].

Assim, de entre os distintos eventos precursores deste fenómeno - atualmente considerado um dos maiores problemas de poluição mundial [11] -, são injuntivos de destaque [8,12-14]:

- Aumento populacional induzido pelos avanços tecnológicos decorridos mormente no séc. XX da era cristã;
- Utilização de fertilizantes à base de nitrato e fosfato que drenam dos campos agrícolas;
- Produção e consumo energético;
- Indústria alimentar (agricultura, pecuária, indústria transformadora animal, aquacultura);
- Águas residuais domésticas.

Posto isto, é de sobrelevar que as alterações paisagísticas fomentadas, quer pelo aumento demográfico, quer pela atividade inerente à indústria alimentar, a par de implicarem um aumento significativo da produção de efluentes domésticos e industriais – responsáveis pela conseguinte e crescente deterioração da qualidade dos recursos hídricos disponíveis [15] –, impactam o escoamento superficial de ecossistemas agora destinados à implementação de zonas residenciais e à produção agrícola, respetivamente [13].

2.2. FÓSFORO: IMPORTÂNCIA E PROBLEMÁTICA

O fósforo apresenta-se como um nutriente mineral imprescindível ao desenvolvimento das plantas [16], capaz de limitar o seu crescimento e, dedutivamente, a produtividade de ecossistemas em distintas regiões do globo [17]. No que diz respeito à sua produção, importa mencionar que a quantidade deste recurso a extrair é imposta nomeadamente pelo atual sistema agrícola e respetiva demanda, bem como outras utilizações de menor expressão [18].

No entanto, e ao contrário do que se sucede com as reservas de azoto, as reservas mundiais de fósforo são finitas, podendo estas ser cabalmente ultimadas no decorrer dos próximos 50 a 100 anos [19], resultado da sua utilização exponencial enquanto fertilizante para maximização dos ganhos agronómicos [12,14,16]. No que concerne a estas reservas de rocha fosfática (recurso não renovável), estima-se que o pico da sua exploração seja alcançado entre os anos de 2033 e 2034,

momento a partir do qual irá inevitavelmente diminuir a sua extração com a escassez e cessar dos recursos em distintas reservas [18].

Como é possível depreender, atendendo a que o fósforo (P), o azoto (N) e o potássio (K) [20] constituem os três elementos críticos ao desenvolvimento das plantas, poderão advir consequências desastrosas para a produção agrícola mundial após o pico de extração deste elemento ser atingido [18]. Por todos os motivos susoditos – e atendendo ao cariz global e atual da problemática –, revela-se crucial que a sua utilização deve ser superintendida com a maior eficiência possível [16,17].

A par disto, importa ainda mencionar que a rocha fosfática – em particular a apatita ígnea e o fosforito sedimentar – apresenta-se como o principal recurso utilizado na produção de fertilizantes fosfatados [19], onde o minério é extraído e processado em rochas fosfáticas concentradas, com 15 a 41 % de pentóxido de fósforo (P_2O_5) [21]. Na Figura 1, a par de evidenciada a tendência crescente na utilização global deste nutriente enquanto fertilizante, é equitativamente demonstrada a evolução desse consumo nas distintas regiões terrestres desde meados do século transato. No entanto, importa relevar que a indústria de fertilizantes – em contraste à tendência evolutiva da sua utilização – reconhece a decrescente qualidade das reservas deste elemento, cujos custos associados à sua exploração aumentam sucessivamente [19].

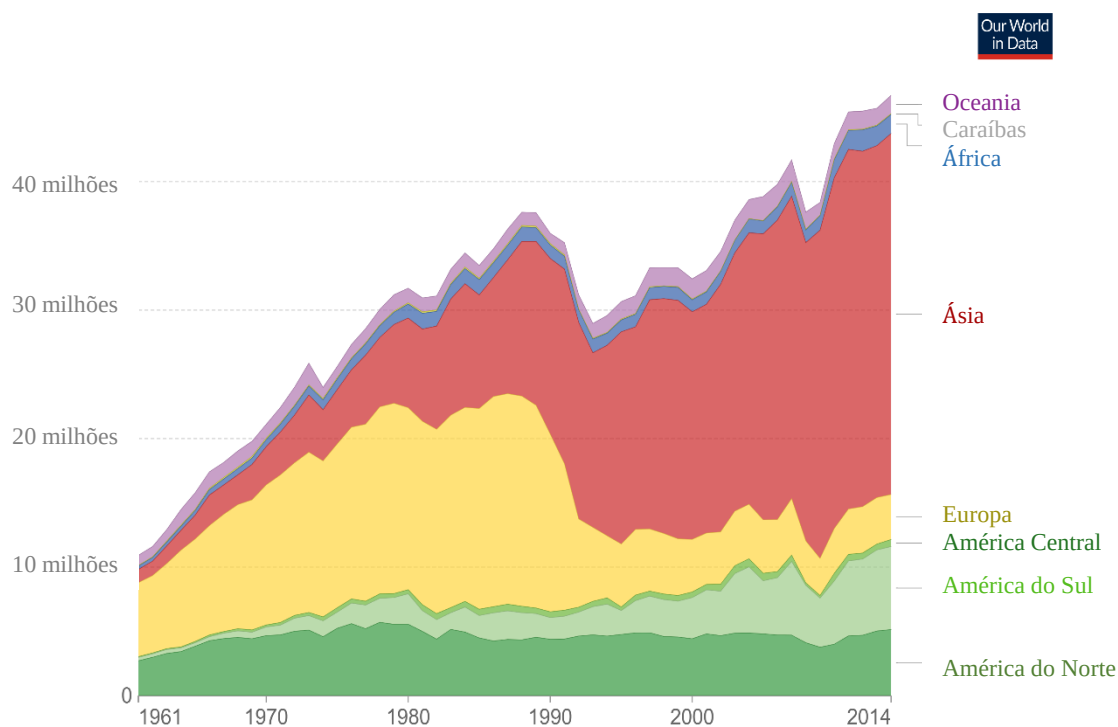


Figura 1 – Consumo de fertilizante fosfatado (toneladas·ano⁻¹), entre os anos de 1961 e 2014 (Adaptado de [22]).

Assente na informação da Figura 1, importa enaltecer a redução significativa da utilização de fertilizantes fosfatados no continente europeu, potenciada por uma aplicação mais eficiente do nutriente. Esta melhoria processual encontra-se assente na deposição de palha e estrume animal em solos agrícolas – abordagem comumente empregue nas atividades agrícolas decorrentes em solo europeu –, constituindo-se como um exemplo inequivocamente proficiente de reutilização de P [19,23]. Porém, embora estas medidas permitam diminuir a pressão exercida sob as reservas de rocha fosfática atuais, a sua adoção singular é incapaz de viabilizar a sustentabilidade global do elemento [19].

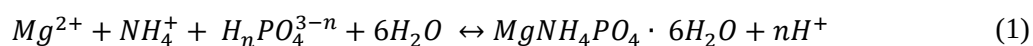
Relativamente às fontes de fósforo aquoso, estas podem ser classificadas de duas formas distintas: fontes naturais e fontes antropogénicas [16]. Enquanto as primeiras englobam, por exemplo, fenómenos de erosão e/ou sedimentação e decomposição de rochas e minerais, as fontes antropogénicas de fosfato aquoso incluem, exemplificativamente, escoamentos agrícolas e descargas de estações de tratamento de águas residuais domésticas e/ou industriais [15]. A acumulação de fósforo em meio hídrico – enquanto resultado, por exemplo, de atividades mineiras, industriais e agrícolas – traduz-se num aumento de concentração deste elemento no corpo de água, induzindo o processo de eutrofização [15,16]. Porém, ainda que não exista consenso científico quanto à concentração mínima de fósforo capaz de desencadear o processo de eutrofização, esta é estipulada em $0,02 \text{ mg-P}\cdot\text{L}^{-1}$ por diversos autores [24,25]; em lagos, a União Europeia (UE) fixa este valor em $0,01 \text{ mg-P}\cdot\text{L}^{-1}$, considerando inclusive como excelente a qualidade de água de rios sempre que a sua concentração seja inferior a $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [26].

Deste modo, inúmeros estudos têm sido desenvolvidos com a pretensão de explorar sinergias [19], aperfeiçoar tecnologias – nomeadamente por precipitação química, absorção biológica de P e adsorção [12] – e adotar novas estratégias que colimem simultaneamente inibir/remediar o processo de eutrofização e recuperar este elemento dos fluxos de água, perante o risco crescente de escassez do mesmo [14]. Para tal, é possível inferir que a par de priorizar alternativas diversificadas e sustentáveis para a sua obtenção, importa equitativamente assegurar que os processos adotados são logística, técnica e economicamente viáveis e passíveis de implementação [18,27].

2.3. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

No que diz respeito à remoção e controlo do fósforo aquoso, esta acarreta um papel central na gestão ambiental, uma vez que a sua superabundância, como suprarreferido, impacta o equilíbrio dos ecossistemas e a saúde humana, tanto a curto como a longo prazo [15]. Deste modo, a redução da sua concentração no meio hídrico inibe, dedutivamente, a ocorrência de processos de eutrofização [28,29]. Cientes disto, importa agora denotar que o fósforo pode estar presente em meio aquoso sob três formas distintas: ortofosfatos (o-P), fosfatos condensados e fosfatos organicamente ligados [16]. Relativamente aos ortofosfatos, estes apresentam-se como a única forma de fósforo passível de ser assimilada por organismos autotróficos presentes na água [16,28], que, consoante o valor de pH – em conformidade com as constantes de dissociação ($pK_1 = 2,21$, $pK_2 = 7,21$, e $pK_3 = 12,67$) – pode-se apresentar sob espécies diferentes: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} [16]. De atentar que a alteração de fatores como as condições redox, a mineralização de matéria orgânica e o equilíbrio de P dissolvido podem comprometer a assimilação de o-P por parte dos organismos, levando à sua libertação para o meio aquoso [27]. Deste modo, e como sobredito, foram desenvolvidos diferentes métodos químicos, físicos e biológicos que permitam a recuperação deste elemento das massas de água, entre os quais as tecnologias de membrana, a precipitação – com recurso a sal férrico ou de alumínio –, a incineração de lamas e a adsorção se constituem como alguns dos exemplos a alhear [12,29]. De sobrelevar que é necessário comumente conciliar mais do que um só método para remoção de P, quando em consideração que a sua utilização individual se demonstra amiudadamente ineficiente para obtenção da concentração pretendida [25].

No que tange à precipitação química, são comumente selecionados iões metálicos – magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), ferro (Fe^{3+}) e alumínio (Al^{3+}) – para a recuperação de P, e o precipitado resultante pode ser utilizado enquanto fertilizante nas atividades agrícolas [24]. De entre os iões supramencionados, o magnésio (Mg) urge enquanto ião preferencial, que aliado ao ião amónia (NH_4^+) e ao fosfato (PO_4^{3-}) – em concentrações molares igualitárias - potencia a formação de uma substância cristalina branca, estruvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) [16,30]. A reação química básica de formação deste composto encontra-se descrita na Equação (1):



Ainda que preferenciado face aos demais métodos, este quando aplicado em conjunção com a digestão anaeróbia é caracterizado por um limitado potencial de recuperação, permitindo apenas remover entre 10 a 50 % da carga total de P afluente. Este facto é justificado pela

incapacidade de remoção de P no processo anaeróbio, onde o elemento se encontra associado à biomassa ou a outros metais, de entre os quais o ferro (Fe) se constitui como um exemplo [31]. Ademais, importa referir que a precipitação química, para além de responsável pela produção de grandes quantidades de lama [30], requer grandes quantidades de dispendiosos reagentes [8], o que se traduz num elevado custo de operação [16,32].

Relativamente aos métodos físicos para remoção de P, são de alargar as tecnologias de membrana. Estas abordagens, a par de viabilizarem a sua remoção enquanto parte integrante de sólidos suspensos totais (SST), permitem equitativamente remover fósforo dissolvido. Tecnologias como os biorreatores de membrana, filtração por membranas terciária (ulterior ao tratamento secundário) e osmose inversa foram implementadas em instalações à escala real, permitindo obter valores de P total na ordem de $0,04 \text{ mg-P}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,04 \text{ mg-P}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,008 \text{ mg-P}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente [33].

No que diz respeito aos mecanismos biológicos para remoção e recuperação de P, estes podem decorrer com recurso a microrganismos acumuladores de polifosfato, a microalgas, bem como através da utilização de plantas/microrganismos halófilos – organismos capazes de prosperar em ambientes com elevadas concentrações de sal [25]. Porém, importa evidenciar que estes métodos implicam a criação de culturas de microrganismos e, como tal, encontram-se dependentes, por exemplo, da existência de uma fonte de carbono e da temperatura da água [8,34,35]. Em suma, é à semelhança do que se sucede com os métodos de remoção química, estes apenas se apresentam como soluções eficazes quando o objetivo passa por remover grandes concentrações de P ou quando este se encontra presente em conjunto com N amoniacal [16].

A incineração de lamas apresenta-se como um processo recorrente em determinados países para recuperação de P, cujas principais vantagens passam pela redução significativa de lamas, destruição de agentes patogénicos, recuperação energética, concentração de P nas cinzas resultantes da incineração e remoção quase integral das distintas associações de P presente nas lamas [36]. Contudo, é de aludir que o custo associado à instalação e operação destas estruturas de incineração é elevado, motivo pelo qual a singular remoção de fósforo não se apresenta como motivo suficiente para a sua construção [31].

No que concerne ao processo de adsorção, este pode decorrer com recurso a diferentes adsorventes, constituindo-se como uma alternativa eficaz, adequada e bastante atrativa para recuperação de P [29]. Esta abordagem possibilita uma remoção e retenção deste elemento tanto à superfície como no interior do adsorvente, sendo particularmente indicado para a remoção de baixas concentrações de fosfato aquoso [26,35]. A par disto, a adsorção é equitativamente caracterizada por um baixo custo inicial, como um processo de fácil controlo e *design* simplista, bem como dotado de uma elevada seletividade [8,16,19,29,34]. A eficiente adsorção em

concentrações baixas de P, a produção de diminutas quantidades de lama, a célere taxa de adsorção e uma baixa pegada de carbono são algumas das demais vantagens inerentes a este processo [16, 29, 30]. Atualmente, a remoção de P por adsorção não é frequentemente incorporada em estações de tratamento de água, quer pela necessidade de regeneração do adsorvente, quer pela necessidade de descarga ou tratamento da solução de regenerante. No entanto, ainda que não exista informação suficiente referente aos parâmetros necessários para avaliar a sua aplicação em grande escala [25], com a crescente pertinência e interesse na recuperação de fósforo, aliada às baixas concentrações que esta abordagem viabiliza obter, a adsorção apresenta-se cada vez mais como um processo promissor e acarreta particular interesse de desenvolvimento nos dias de hoje [26]. Importa evidenciar que o tamanho das partículas adsorventes constitui-se como um parâmetro chave neste tipo de intervenção, o qual impacta diretamente a separação do adsorvente da fase líquida bem como a cinética e capacidade de adsorção [35].

Assim sendo, é possível identificar alguns dos principais adsorventes empregues na remoção e recuperação de fósforo de águas residuais, de entre os quais são de aduzir:

- Zeólito – mineral microporoso de alumino-silicatos que advém, quando natural, de rochas vulcânicas. A nível industrial, é amplamente utilizado enquanto catalisador e adsorvente, onde promove eficazmente a redução da dureza total e remoção de metais pesados [37]. Definido por uma eficiente capacidade de permuta catiónica, esta abordagem é comumente empregue na remoção de NH_4^+ , onde este é comutado com os catiões dos sítios ativos do zeólito – Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ou Li^+ , por exemplo. Como resultado, estes últimos são libertados para a solução aquosa, que, aquando do contacto com o fosfato aquoso, promove a precipitação síncrona do composto resultante [38];
- Sílica mesoporosa (MCM-41, MCM-48 e SBA-15) – uma vez que não apresentam sítios ativos que possibilitem reter o P, estas são comumente impregnadas com grupos funcionais mono/di/tri amina que, quando associados a catiões metálicos, dão origem a sítios ativos capazes de reter o fósforo aquoso [39]. Acartam particular interesse face à sua elevada área superficial específica e aos seus poros volumosos, conquanto, atendendo a que a reciclagem integral deste adsorvente é inexequível, pode ser gerada poluição secundária. Ademais, importa aduzir que em meio alcalino a eficiência desta abordagem diminui significativamente, urgindo assim a necessidade de remediação da dupla problemática apresentada de modo a aprimorar o emprego da sílica mesoporosa [40];
- Hidróxidos/óxidos metálicos – a incorporação destes compostos químicos (óxido férrico hidratado, magnetite, hidróxido de lantânio, por exemplo) permite aumentar a capacidade de adsorção de distintos adsorventes, quando em consideração a afinidade específica destes para com o fosfato [16, 27]. Porém, é de sobrelevar que este processo apresenta equitativamente

algumas desvantagens técnicas e económicas, onde a baixa capacidade de renovação, a influência de iões concorrentes e a possibilidade de ser necessário um processo a jusante para recuperação de fósforo se constituem como alguns desses exemplos [16,19];

- Biomateriais – adquirem cada vez maior importância concomitantemente com os resíduos industriais produzidos em larga escala; pautam pela sua singular composição química, pelo baixo custo de aquisição, pela sua disponibilidade, abundância e renovabilidade [40];
- Carvão ativado – apresenta-se como uma abordagem amplamente implementada e comercializada, caracterizada pela sua elevada área superficial e microporosidade [16]. Porém, atentando a que os grupos funcionais deste adsorvente se encontram comumente carregados negativamente, estes apresentem uma baixa afinidade para poluentes aniónicos como o PO_4^{3-} [16,41]. Com a pretensão de aumentar a sua capacidade de adsorção aniónica, é imperativamente necessário proceder à modificação das suas propriedades físicas e/ou químicas, abordagem esta que se encontra bem fundamentada, testada e documentada na literatura. Todavia, ainda que o carvão ativado modificado se possa apresentar como uma das soluções mais eficientes na remoção de poluentes aniónicos do meio aquoso, a sua empregabilidade industrial encontra-se fortemente condicionada pelo custo de aquisição [41];
- Polímeros – macromoléculas constituídas por longas cadeias e redes de hidrocarbonetos e/ou outros monómeros orgânicos. Estes encontram-se presentes, por exemplo, em resinas aniónicas para remoção de P de águas residuais, onde os grupos funcionais são carregados frequentemente com os seguintes iões: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{N}^+$, e $\equiv\text{S}^+$ [16]. No entanto, ainda que a adoção destas resinas possibilite simultaneamente a remoção e recuperação deste elemento, o seu mecanismo de adsorção encontra-se assente nas interações físicas (como a atração eletrostática) e não nas interações químicas [16,39]. Por este motivo, pela menor seletividade e concentração do PO_4^{3-} perante iões concorrentes (como cloretos e sulfatos), esta abordagem não é preferenciada na remoção de P de águas residuais [42];
- Biocarvão – à semelhança dos carvões ativados, este adsorvente é dotado de uma composição química rica em carbono, cuja aplicação no solo acarreta muitas mais vantagens do que a aplicação direta de carvão pulverizado. Este é produzido com recurso à pirólise (decurativa em ausência total de oxigénio) de diferentes biomassas, onde é promovido o aumento do teor em carbono, acompanhado da diminuição dos teores de oxigénio e hidrogénio [43]. É de evidenciar que a produção dos mesmos – por implicação da temperatura da pirólise – conduz ao aumento significativo da porosidade do material. No entanto, atentando a que não são utilizados processos/agentes de ativação, a porosidade é consequente e significativamente inferior à franqueada pelo carvão ativado [16].

2.4. BIOCARVÕES ENQUANTO TECNOLOGIA ADSORVENTE

Os biocarvões apresentam-se como um resíduo pirolítico da biomassa – nomeadamente agrícola – ou de materiais ricos em carbono (C) [44]. No que concerne ao processo de conversão termoquímica da biomassa – pirólise –, importa enfatizar que o mesmo decorre a temperaturas elevadas que podem variar desde os 200 até aos 1000 °C, e a rampa de aquecimento e consequente duração do processo pode variar de acordo com o objetivo final do produto a obter e com as características de operação do equipamento [45,46]. A par do supradito, o processo decorre tal-qualmente em atmosfera controlada, com ausência total de oxigénio (O₂), potencializando deste modo um aumento significativo do teor de carbono no composto resultante [47,48]. Tal verifica-se quando em consideração que a ausência de oxigénio molecular inibe a ocorrência de combustão, incitando desta forma a decomposição da biomassa em gases combustíveis e no designado biocarvão [49]. De entre os diferentes tipos de processo de pirólise existentes – convencional/lenta, rápida ou *flash*, por exemplo – a pirólise lenta (caracterizada por menores taxas de aquecimento [49]) é a abordagem preferencial para produção de biocarvões, uma vez que este processo maximiza o rendimento do produto sólido. Em contrapartida, a adoção da pirólise rápida permite otimizar o rendimento do produto líquido [45]. Inteirado do supramencionado, revela-se imperativo aludir que em conformidade com a matéria-prima selecionada bem como com os métodos e temperaturas de operação da pirólise convencional, as propriedades químicas e físicas do biocarvão resultante podem diferir significativamente, repercutindo-se numa maior ou menor eficiência deste na retenção de fosfato aquoso [46].

No que diz respeito às propriedades físicas dos biocarvões, é possível definir alguns parâmetros transversais segundo os quais estes podem ser definidos, nomeadamente no tocante à sua densidade, porosidade, área superficial, tamanho e volume dos poros, hidrofobicidade e capacidade de retenção da água [46]. Relativamente à sua densidade aparente, estes admitem amiudadamente valores inferiores a 0,60 g·cm⁻³, significativamente inferiores quando paragonada com a do solo ($\cong$ 1,25 g·cm⁻³) [50]. Quando à porosidade deste adsorvente, esta é descrita como bastante elevada (entre 70 e 90 %), sendo tanto maior quanto maior a temperatura adotada no processo de pirólise [44,46,50]. Tomemos como exemplo a produção de biocarvões com base em materiais de madeira à pressão atmosférica, onde a porosidade do material pode variar entre 50 e 70 % aquando do aumento da temperatura da pirólise de 300 para 850 °C, respetivamente [46]. No seguimento dos parâmetros definidos, os biocarvões são detentores de uma grande área superficial – fundada pela libertação de gases voláteis no decorrer da pirólise – com valores comumente compreendidos entre 100 e 800 m²·g⁻¹. No caso da área superficial, a par desta ser potenciada pelo aumento da temperatura anteposta na pirólise, esta pode equitativamente ser

incrementada com o aumento do tempo de tratamento térmico [46,51]. Relativamente ao tamanho dos poros, os biocarvões englobam três ordens de magnitude distintas – macroporos, mesoporos e microporos (podendo estes representar até 80 % dos poros totais) – com diâmetros compreendidos entre 0,05-1000 μm , 2-50 nm e 0,1-2 nm, respetivamente [46]. De referir que a categorização sobredita apresenta vantagens para dissíméis processos ambientais, motivo pelo qual é necessário assegurar que os métodos de análise podem quantificar as gamas pretendidas de modo a averiguar a viabilidade da sua aplicação [52]. No que ao volume dos poros diz respeito, este parâmetro encontra-se intimamente relacionado com a área superficial, que à semelhança da porosidade, é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura incutida na pirólise. A respeito da hidrofobicidade, esta encontra-se correlacionada com os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão, enquanto a capacidade de retenção de água interrelaciona-se com o volume total de poros [46,52]. Porém, importa consignar que o aumento da temperatura na pirólise conduz a efeitos díspares nestas propriedades. Enquanto a capacidade de retenção de água é fomentada pelo aumento da porosidade, a hidrofobicidade é alterada como consequência da redução de grupos funcionais à superfície do adsorvente. Contudo, ainda que não existam estudos suficientes que possibilitem tecer e suportar conclusões concisas sobre o impacto da discordância de ambos os fatores na retenção de água, alguns autores demonstram que temperaturas elevadas indiciam uma menor quantidade de água adsorvida pelo biocarvão [46].

No que tange às propriedades químicas dos biocarvões, é similarmente pertinente estabelecer alguns parâmetros transversais segundo os quais estes podem ser caracterizados, designadamente o pH, a capacidade de permuta catiónica, as razões atómicas oxigénio/carbono (O/C) e hidrogénio/carbono (H/C) e a composição elementar [46]. Comumente, o pH dos biocarvões é tendencialmente alcalino, podendo situar-se entre 5,9 e 12,3 [53]. Com o aumento da temperatura predefinida na pirólise o pH aumenta, à semelhança da capacidade de permuta iónica, consequência do aumento da percentagem de catiões alcalinos (Ca, Mg e K, por exemplo). Em oposição, aquando do aumento da temperatura do processo pirolítico, as razões de O/C e H/C diminuem, inferência da perda de água e do decréscimo de grupos funcionais com oxigénio. Consequentemente, formam-se mais estruturas aromáticas que permitem concentrar o carbono no biocarvão resultante [54]. No que concerne à composição elementar dos biocarvões, o C, H, O e N apresentam-se como os principais constituintes, enquanto elementos como o P, Fe, K, silício (Si), entre outros, podem também estar presentes em menor quantidade, dependendo da biomassa utilizada. O carbono apresenta-se indubitavelmente como o elemento predominante na estrutura do biocarvão produzido sendo, porém, imperativo mencionar que o processo pirolítico impacta distintamente os elementos supramencionados, os quais sofrem processos físicos e químicos que conduzem à produção de diferentes tipos de estrutura química. De modo geral, é possível afirmar que o aumento da temperatura da pirólise potencia um aumento do teor de elementos como o P,

Fe, K e Si, porém, incita igualmente a diminuição da sua biodisponibilidade como consequência da incorporação dos mesmos em estruturas aromáticas [46]. Tomemos como exemplo a aplicação no solo de biocarvões produzidos com recurso a palha de milho, onde o teor de P no biocarvão aumentou de $1,6 \pm 0,1$ para $2,7 \pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em pirólises realizadas a 300 °C e 500 °C respetivamente. No entanto, atendendo a que a biodisponibilidade se contrapõe à tendência crescente do teor no processo pirolítico, o elemento apresentou maior biodisponibilidade para as raízes das plantas na utilização do biocarvão pirolisado a 300 °C [55].

A par das características físicas e químicas evidenciadas previamente, os biocarvões são igualmente caracterizados pela abundância e diversidade das fontes de matéria-prima inerentes à sua produção, pelo seu baixo custo de aquisição e por uma matriz de carbono estável [15]. Em virtude de todas as propriedades supramencionadas, aliadas à flexibilidade estrutural e à fácil produção deste adsorvente, os biocarvões asseguram assim uma remoção eficiente de distintos poluentes dos sistemas aquáticos, nomeadamente metais pesados e poluentes orgânicos [15,47].

Sucintamente, e enfatizando a importância e o efeito que a temperatura adotada no processo pirolítico detém sobre as diferentes características do biocarvão produzido [53], é possível enunciar as seguintes formulações generalistas:

- Se a pirólise da biomassa decorrer a temperaturas mais elevadas, o biocarvão resultante apresentará tendencialmente uma maior porosidade e área superficial específica bem como um volume de poros superior. Atinente às propriedades químicas, é expectável que parâmetros como o pH, capacidade de permuta iónica e teor de elementos minoritários (P, Fe, K e Si, por exemplo) sejam tendencialmente superiores e as razões de O/C e H/C inferiores;
- Caso a pirólise decorra a baixas temperaturas, o biocarvão irá propiciamente apresentar uma maior capacidade de retenção de H_2O , um maior número de grupos funcionais $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{H}$ (promovendo a adsorção de contaminantes [56]) e uma capacidade de troca catiónica inferior.

Relativamente aos parâmetros analisados, estes determinam as áreas do foro ambiental em que esta tecnologia pode ser empregue, de entre as quais são de denotar a gestão de resíduos, a mitigação das alterações climáticas e a produção energética [53]. Para além do susodito, e atentando nomeadamente às características físicas e químicas da superfície dos biocarvões assim como à abundância de matérias-primas intrínsecas à sua produção, estes têm particular interesse quando empregues na remediação da água e do solo [56]. No que concerne à sua aplicação no solo, esta promove, por exemplo, a atividade microbiana, o aumento da porosidade e a capacidade de retenção de água [47]. Todavia, ainda que o seu emprego no tratamento de água acarrete vantagens ambientais e económicas, tem algumas limitações ao nível técnico, já que os biocarvões apresentam uma área superficial significativamente inferior à do carvão ativado bem como fracas propriedades mecânicas [56].

2.5. MODIFICAÇÃO DE BIOCARVÕES

Em consequência da presença de grupos funcionais de oxigénio, azoto e enxofre, a superfície dos biocarvões encontra-se maioritariamente carregada com cargas negativas, o que indubitavelmente se constitui como um obstáculo à fixação de aniões, como é o caso das espécies de fosfato (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}), devido à repulsão eletrostática [47,56]. Por outro lado, a diminuta capacidade adsortiva de aniões pode equitativamente ser justificada pelo fraco conteúdo em metais do biocarvão, mesmo após o processo pirolítico [15].

Deste modo, é possível inferir que a utilização dos biocarvões convencionais para adsorção de fósforo aquoso não se demonstra por si só eficaz [57]. Assim sendo, foram desenvolvidas e adotadas diferentes abordagens químicas e físicas que possibilitem modificar o biocarvão, incitando o aumento da sua capacidade adsorvente. Enquanto a modificação química compreende processos como a modificação alcalina, o uso de agentes oxidantes, a impregnação com sais/óxidos metálicos ou inclusive mistura de materiais carbonáceos e se apresenta como a mais comumente empregue, a purga de gás e vapor apresentam-se como as principais modificações físicas passíveis de adoção. No que concerne à impregnação de biocarvões com sais metálicos, este é um processo que pode decorrer prévia ou posteriormente ao processo pirolítico – ambos equitativamente utilizados – cuja utilização possibilita [58]:

- i) A alteração das propriedades superficiais do biocarvão, aumentando consequentemente a sua afinidade para poluentes-alvo aniónicos;
- ii) Facilidade de separação e reciclagem do biocarvão enquanto resultado de uma modificação que confira propriedades magnéticas;
- iii) Melhorar as características catalíticas do biocarvão.

A aplicação e desenvolvimento deste processo tem despertado cada vez maior interesse dentro da comunidade científica, incitado pelo baixo custo de aquisição dos sais metálicos e por se apresentar como um processo “amigo do ambiente” [59]. Relativamente aos iões metálicos impregnados, o alumínio, o magnésio, o ferro e o cálcio, – providenciados através de sais metálicos como o cloreto de alumínio (AlCl_3), de magnésio (MgCl_2) de ferro (FeCl_3) e de cálcio (CaCl_2) –, são comumente os mais utilizados; consoante o ião preferenciado, as propriedades do biocarvão resultante serão dedutivamente distintas [57,58,59].

Atentando na modificação de biocarvões com recurso a Mg^{2+} , a sua impregnação potencia a criação de pontes catiónicas que vão possibilitar remover e reter o PO_4^{3-} presente em solução aquosa, viabilizando uma possível ulterior aplicação do biocarvão enquanto fertilizante para solos

agrícolas [57]. Posto isto, são apresentados os principais resultados de estudos previamente desenvolvidos, onde a impregnação do biocarvão – independentemente da biomassa ou composto impregnado – permitiu atestar o aumento da capacidade adsorvente do material para P aquoso:

- Aquando da modificação de biocarvões produzidos através da pirólise de palha de trigo com iões metálicos de alumínio, magnésio ou mistura de ambos, estes registaram uma capacidade de adsorção de P extraordinariamente superior à do biocarvão original, cuja capacidade máxima de adsorção se fixou em $0,5 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$. No que concerne aos biocarvões impregnados, o mesmo parâmetro admitiu valores de aproximadamente $27,0 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$, $3,1 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ e $50,0 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ [60];
- Biocarvões resultantes da pirólise de palha de arroz, previamente impregnados com cloreto de ferro (II) e cloreto de ferro (III), admitiram valores de $39,2 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ e $32,6 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ para a capacidade máxima de adsorção de P, respetivamente. Como expectável, este parâmetro foi significativamente inferior no biocarvão original, cujo valor da capacidade de adsorção se fixou em $16,4 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ [61];
- A impregnação de milho moído com Mg possibilitou a obtenção de biocarvões modificados, que quando destinados à remoção e recuperação de P de efluentes residuais pecuários, apresentaram uma capacidade adsorvente superior à do biocarvão original, parâmetro este valorado em $239 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$ e $225 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$, respetivamente. Neste estudo, foi constatado que o pH ótimo para adsorção de P pelo biocarvão modificado seria próximo de 9, sendo este um processo espontâneo e endotérmico [62].
- Biocarvões sintetizados com recurso à pirólise de madeira de pinho amarelo – precedentemente impregnados com Ca(OH)_2 –, possibilitaram obter uma capacidade de adsorção de P de $138,70 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$, a qual contrasta notoriamente com a patenteada pelo biocarvão não modificado, cujo valor foi de apenas $4,00 \text{ mg-P}\cdot\text{g}^{-1}$; com o presente exemplo, foi equitativamente atestado o aumento deste parâmetro enquanto resultado da impregnação da biomassa [63].

2.6. CORTIÇA: CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES

A casca do sobreiro – comumente intitulada de cortiça e cuja espécie arbórea é botanicamente cognominada de *Quercus suber L* (Figura 2) –, apresenta-se como uma matéria-prima natural e renovável que se forma durante todo o ciclo de vida desta árvore [64]. Atendendo à capacidade regenerativa do sobreiro, a remoção da cortiça não se apresenta como uma condicionante ao desenvolvimento desta árvore, evidenciando deste modo o equilíbrio sustentável entre a gestão florestal e a ação de exploração humana [65]. Assim sendo, importa alhear que esta remoção pode decorrer com uma periodicidade de 9 a 12 anos e que se encontra dependente do tipo de região e cultura em que o montado se insere; o desenvolvimento desta espécie requer simultaneamente grandes quantidades de luz solar, baixos níveis de pluviosidade e humidade relativamente elevada [66]. No que diz respeito às florestas de sobreiro (montado), estas constituem-se como ecossistemas de elevado interesse quer ecológico como socioeconómico; se ecologicamente asseguram funções ambientais de suporte à biodiversidade como a retenção de água e a conservação do solo, economicamente assumem um papel dinamizador regional e nacional, o qual está fundamentalmente assente na capacidade regenerativa do sobreiro e consequente extração de cortiça e demais bens florestais [67].



Figura 2 – Biomassa inerente ao presente estudo – a cortiça – proveniente da espécie arbórea botanicamente denominada de *Quercus suber L*.

A Europa detém a maior área de produção global ($\approx 60\%$), sendo responsável pela produção de 80% da cortiça a nível mundial [66]. A par do supramencionado, importa denotar que Portugal assume a liderança mundial na produção, exportação e transformação de cortiça há várias décadas, isolado destacadamente quando em comparação com os seus principais adversários (Espanha e França, segundo e terceiro maiores produtores globais) [68]. Posto isto, é de evidenciar que Portugal não só é responsável por $49,6\%$ e $62,2\%$ da produção e exportação global, respetivamente, bem como aproximadamente $1,5\%$ do seu produto interno bruto (PIB) advém da indústria corticeira [69,70].

No que concerne à composição da cortiça, este tecido necrótico, caracterizado pela sua baixa condutividade térmica e densidade média de aproximadamente $200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, é constituído por microcélulas em forma prismática hexagonal preenchidas por uma mistura gasosa equiparável ao ar atmosférico que representa 90% do seu volume total [64,71]. Quimicamente, a cortiça é constituída maioritariamente por suberina ($\approx 45\%$) – a qual é responsável pela elasticidade e hidrofobicidade do material – e por lignina ($\approx 27\%$), que atua como isolante. Compostos como os polissacáridos ($\approx 12\%$), os taninos ($\approx 6\%$) e ceras ($\approx 5\%$) também se encontram presentes, e são responsáveis respetiva e nomeadamente pela atribuição da textura, da cor e pela impermeabilidade do material [64]. Algumas das principais propriedades da cortiça enquanto matéria-prima passam pela sua capacidade de impermeabilização e amortecimento, pela diminuta taxa de transferência calorífica e pela sua compressibilidade, elasticidade e flexibilidade [65].

No tocante ao setor corticeiro, este é passível de ser dividido em dois sistemas básicos principais: o sistema florestal – caracterizado pelos processos extrativos da cortiça e operações de gestão do montado – e pelo sistema industrial – que compreende os processos de transformação e valorização desta matéria-prima em diferentes produtos [67,72]. Atentando no sistema industrial, este compreende dois grupos de produção distintos: a indústria da cortiça natural e a indústria de aglomerados de granulados. Enquanto a indústria da cortiça natural apresenta níveis de transformação da cortiça diminutos e gera a maior parte da riqueza do setor, a indústria de aglomerados de granulados implica imperativa e dedutivamente processos de trituração e aglomeração para obtenção de um produto intermédio, o granulado [72]. Se por um lado a cortiça é primariamente empregue na produção de rolhas para engarrafamento de vinho, o que se constitui como o produto mais representativo da indústria da cortiça natural, o subproduto do granulado – cuja dimensão e densidade deve estar compreendida entre $0,25\text{-}8\text{ mm}$ e $55\text{-}75\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, respetivamente – pode ser incorporado na síntese de muitos outros produtos, de entre os quais são de alhear rolhas técnicas, almofadas, pavimentos, palmilhas, entre outros [72,73]. Assim sendo, e não obstante a supremacia económica da indústria produtiva de rolhas naturais no setor corticeiro, importa denotar que sensivelmente 70% da matéria-prima que dá entrada nestas unidades industriais é convertida em resíduos ou subprodutos de baixo custo, os quais são maioritariamente

escoados para as instalações da indústria de aglomerados de granulados. Assim sendo, é possível inferir que a indústria de granulados surge com vista a colmatar a necessidade de gestão dos resíduos corticeiros, a qual possibilita otimizar a utilização da cortiça enquanto matéria-prima, incitando a criação de novos fluxos residuais ou energéticos [72].

No entanto, é importante mencionar que a própria linha processual das indústrias de granulados origina um pó de cortiça (materiais de cortiça de reduzida granulometria); o seu elevado valor calorífico possibilita o emprego do mesmo na produção energética ou em processos de cogeração. A aplicação deste subproduto enquanto substrato agrícola, agente de enchimento, produção de carvão ativado e na remoção de poluentes por adsorção são algumas das demais abordagens em análise para inserção do pó de cortiça. Inclusive é meritório mencionar que uma patente portuguesa (patente nº 103 286), com recurso ao pó de cortiça, possibilitou a remoção de chumbo (II) (Pb (II)) do meio aquoso [73].

Atentando à abundância da cortiça, à sustentabilidade inerente à sua produção e às demais características supraditas, a cortiça – sob a forma de granulados – constitui-se notoriamente como uma abordagem pertinente de análise quanto à sua utilização enquanto biomassa para produção de biocarvões; apresenta-se como uma tecnologia ambiental promissora, cuja possibilidade de incorporação no tratamento de águas residuais potencia a reinserção de materiais de baixo custo numa nova linha processual. As suas propriedades singulares, aliadas ao procedimento laboratorial delineado, irão determinar a sua possível empregabilidade enquanto agente adsorvente para remoção de P.

Deste modo, ainda que não existam aplicações específicas de biocarvões sintetizados a partir de cortiça para a remoção de P na literatura, é contudo possível altear alguns dos exemplos em que esta biomassa (independentemente do tratamento que lhe foi incutido) possibilitou a remoção de compostos para a qual havia sido delineada:

- Após um tratamento térmico da biomassa, sem impregnação – no qual foi incutido uma temperatura de pirólise de 750 °C, durante 30 min – foi possível obter uma capacidade de adsorção de Cu (II) valorada em 18,5 mg·g⁻¹, num curto tempo de equilíbrio (4 h). Os resultados obtidos neste estudo possibilitaram inferir que biocarvões de cortiça não impregnada apresentam resultados promissores e competitivos comparativamente a adsorventes similares [74];
- A impregnação de grânulos de cortiça com hidróxidos (óxidos) de ferro, aos quais não foi incutido qualquer tipo de tratamento térmico, possibilitou a remoção de arsénio – As (III) e As (V) – de solução aquosa cuja capacidade de adsorção se fixou em 2,1 e 1,4 mg·g⁻¹ [75].

3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DESENHO EXPERIMENTAL

O delinear do procedimento experimental a implementar na produção de biocarvões modificados principiou na presente etapa com a criação do desenho experimental. Para tal, atentando ao objetivo primordial do presente estudo – a recuperação de fosfatos das águas com recurso a biocarvões produzidos a partir da cortiça –, bem como à incapacidade dos biocarvões convencionais no alcançar deste fim – suportada no capítulo pregresso –, foram primeiramente identificados 6 parâmetros afetos à impregnação e ao tratamento térmico a utilizar na síntese dos biocarvões – cujas condições inerentes a cada um destes se encontram patenteadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros e respetivos níveis adotados para o Desenho Experimental.

Parâmetro	Níveis	
A. temperatura da pirólise (°C)	350	850
B. duração da pirólise (h)	1	3
C. sal impregnado	MgCl ₂	CaCl ₂
D. duração da impregnação (h)	2	24
E. gás da pirólise	N ₂	CO ₂ N ₂
F. rampa de aquecimento (°C·min ⁻¹)	5	10

As condições foram estipuladas segundo um nível inferior e um nível superior de modo a promover uma melhor compreensão do efeito do respetivo parâmetro na produção do biocarvão e na sequente capacidade de adsorção (q) inerente ao adsorvente; deste modo, será possível avaliar as diferenças induzidas na funcionalização do biocarvão pelo conciliar dos diferentes parâmetros, possibilitando consequentemente futuras etapas de otimização que visem precisamente a maximização energética do processo, sem nunca desconsiderar a q .

Porém, quando em consideração que a combinação dos parâmetros suprarreferidos (k) – aos quais foram respetivamente atribuídos dois níveis de operação –, implicaria a produção de 64 biocarvões não modificados ($2^6 = 64$), o presente estudo decorreu segundo um plano experimental incompleto (2^{k-p}); esta apresenta-se como uma abordagem comum aquando da otimização de processos, onde os efeitos desencadeados pelo conciliar de um maior número de fatores (isto é, ABCD, ABCDE e/ou ABCDEF) são tidos como negligenciáveis, possibilitando a realização de somente alguns ensaios – justificado por interações complexas entre os próprios fatores que conduzem sequentemente a um próprio misturar de efeitos induzidos por alguns dos mesmos [76,77].

Deste modo, o presente estudo foi desenvolvido tendo por base um desenho fatorial fracionário de 2^{6-3} – que se traduz na produção de 8 biocarvões – cuja construção e análise decorreu com recurso ao *MiniTab Statistical Software 20*. Os parâmetros e respetivas condições impostas à síntese dos biocarvões encontram-se demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições processuais impostas na síntese dos 8 biocarvões delineados pelo Desenho Experimental.

Ensaios								
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	350	850	350	850	850	350	850	350
B	3	3	1	1	1	3	3	1
C	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂
D	2	24	24	2	2	2	24	24
E	N ₂	CO ₂ N ₂	N ₂	CO ₂ N ₂	N ₂	CO ₂ N ₂	N ₂	CO ₂ N ₂
F	10	10	5	5	10	5	5	10

A par de tudo o supramencionado, importa somente denotar que as condições impostas à análise da temperatura (parâmetro A) no tratamento térmico (350 ou 850 °C) advêm de uma análise termogravimética em atmosfera oxidante (ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹) – Figura 3 –, à qual foi previamente submetida uma amostra da biomassa, bem como duas amostras impregnadas com Mg e Ca durante 24 h.

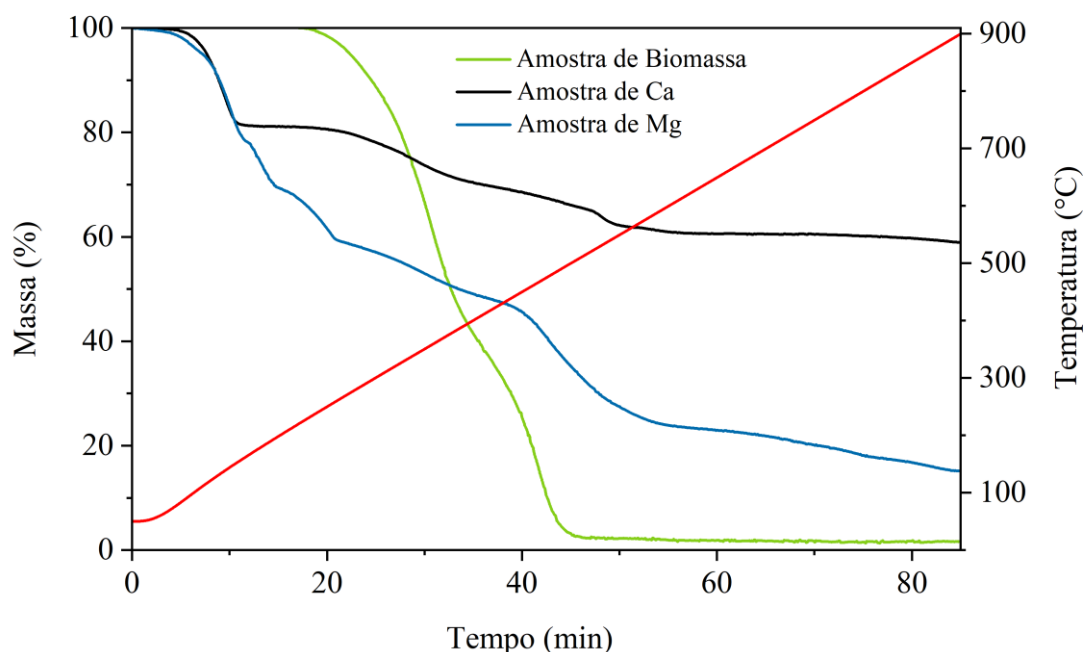


Figura 3 – Termogramas da amostra de biomassa, Ca e de Mg em atmosfera oxidante,.

Nos termogramas apresentados na Figura 3 são evidenciados os patamares de quebra (perda de massa) intrínsecos a cada uma das amostras; se no caso da cortiça a degradação da matéria orgânica decorre quase na íntegra até aos 500 °C da análise, no caso da biomassa impregnada com Ca e Mg, a perda de massa aos 900 °C é fixada em apenas 41 e 85 %, respetivamente. Deste modo, é possível depreender que a presença dos metais, ainda que a níveis totalmente dissemelhantes, favorece a estabilidade térmica da própria biomassa. A par do supramencionado, foi deste modo possível estipular as temperaturas a adotar no tratamento térmico da cortiça, as quais correspondem de um modo quase similar para ambos os metais, tanto ao início bem como ao final do último patamar de quebra.

Uma vez findada a síntese dos 8 biocarvões segundo a metodologia processual susodita, os biocarvões foram analisados no concernente à sua capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida (q) para o fósforo, parâmetro este crucial na avaliação do desempenho de cada um dos adsorventes; estes foram ulteriormente sujeitos a diferentes etapas de caracterização (digestões ácidas, isotérmicas de adsorção-dessorção em N_2 , análise termogravimétrica e análise elementar) para melhor suportar os valores patenteados pelo q .

Os resultados respeitantes à capacidade de adsorção e do rendimento de produção do biocarvão (η) foram submetidos à análise de variação (ferramenta ANOVA), a qual possibilitou identificar quais os parâmetros que maior influência detinham na obtenção das variáveis preditas. Após a sua identificação foi possível desenvolver subsequentes etapas de otimização, as quais visaram a melhoria, quer do desempenho do biocarvão – determinado mormente pela q – quer da

eficiência energética inerente à linha processual; a sua implementação possibilitou a obtenção de um biocarvão otimizado, cujo desempenho foi ulteriormente estudado com a incorporação de sequentes análises, designadamente: ensaios de concentração de metal impregnado, ensaios de pH da solução de P inculida aquando dos ensaios de adsorção, ensaios em águas sintetizadas na presença de iões concorrentes, determinação do valor de pH no ponto de carga zero e isotérmicas e cinética de adsorção.

A par do supramencionado, importa somente aludir que, a par dos 8 biocarvões previamente delineados, foram primeiramente desenvolvidos 4 biocarvões primos sem impregnação; a síntese e subsequente análise dos mesmos surge com a pretensão de melhor compreender o efeito que a temperatura e os gases da atmosfera controlada a utilizar no tratamento térmico poderiam suscitar na capacidade de adsorção do biocarvão resultante bem como na sua morfologia. As condições de pirólise foram impostas segundo os diferentes níveis acima patenteados, tendo sido adotada uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma duração de 1 h.

Assim sendo, os biocarvões supraditos, adiante designados segundo a nomenclatura P_CT_G – em que “P” e “C” sobreleva a noção de biocarvões primos sintetizados a partir de grânulos de cortiça, “T” robor a temperatura inculida no processo pirolítico (350 ou 850 $^{\circ}\text{C}$) e “G” a atmosfera gasosa a que foi sujeita a biomassa (N_2 ou 12,5 % de CO_2 em N_2) – foram sintetizados de acordo com as condições impostas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições processuais impostas na síntese dos biocarvões primos.

Biocarvão	Temperatura	Gás da Pirólise
P_C350_N ₂	350	N ₂
P_C850_N ₂	850	N ₂
P_C350_CO ₂	350	CO ₂ N ₂
P_C850_CO ₂	850	CO ₂ N ₂

3.2. PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

Os grânulos de cortiça seca, caracterizados por uma granulometria compreendida entre 0,5 e 1 mm e facultados pela Corticeira Amorim SGPS, S.A, não se constituem como um resíduo da indústria corticeira, mas sim como um subproduto da mesma; surgem maioritariamente enquanto resultado do processamento de rolhas, e são consecutiva e comumente direcionados para a produção de aglomerados. De modo a assegurar a remoção de poeiras ou qualquer tipo de contaminantes superficiais, os grânulos de cortiça foram primariamente submetidos a três ciclos de lavagem; numa placa de aquecimento (*Velp Scientifica Srl, ARE*) e em agitação mecânica moderada, é promovido o contacto de 20 g de cortiça com aproximadamente 2 L de água destilada, durante 2 h, a 60 °C. Posteriormente o material é filtrado, sendo subsequentemente principiado o ciclo de lavagem seguinte. Uma vez findados os três ciclos, a cortiça é colocada na estufa – onde permanece durante 24 h, a 60 °C – encontrando-se deste modo apta para utilização na produção de biocarvões.

3.3. SÍNTESE DOS BIOCARVÕES

Ambicionando uma melhor compreensão dos efeitos induzidos pela modificação das propriedades químicas e físicas dos biocarvões, foram produzidos dois tipos distintos deste adsorvente: os biocarvões modificados e os biocarvões não modificados.

No tocante ao primeiro tipo supradito, o processo de preparação compreende cinco etapas distintas e subsequentes: a impregnação da cortiça com o ião selecionado, a 1ª secagem, a pirólise, a lavagem e a 2ª secagem. Assim sendo, no que diz respeito à etapa de impregnação da cortiça, e atentando ao ião metálico impingido (Mg^{2+} ou Ca^{2+}) a cada ensaio, foi primeiramente necessário preparar uma solução de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ou cloreto de cálcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) – ambos da *VWR International* e com uma pureza de 100,1 %. Posteriormente, de modo a assegurar a produção de biocarvão suficiente para as subsequentes análises, foram colocados 900 mg de grânulos de cortiça seca (Figura 4) em dois tubos *Falcon* de 50 mL, por cada ensaio. A cada um dos tubos foram adicionados 45 mL da solução preparada suprarreferida, ao que corresponde uma dosagem sólido-líquido final de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 5). Consecutivamente, os tubos foram introduzidos num agitador rotativo *Stuart SB3* (no interior de uma câmara termostática), a 20 °C e a 20 rpm, onde permaneceram durante 2 ou 24 h consoante o inferido ao respetivo ensaio, findando ao fim deste intervalo de tempo a etapa de impregnação.

Após o término da agitação, os tubos *Falcon* foram retirados e a cortiça agora impregnada foi transferida para uma placa de *Petri*. A 1ª secagem principia com a introdução da placa na estufa, onde permanece durante 24 h, a 80 °C. De altear que na remoção da cortiça não é aplicado um processo de filtragem tão-somente para assegurar a não remoção dos iões impregnados.

Precedentemente à descrição das seguintes etapas, importa evidenciar que os biocarvões originais não sofrem impregnação, motivo pelo qual não carecem igualmente da 1ª secagem. Dessarte, na produção de cada um destes biocarvões não modificados dão entrada direta no processo pirolítico 900 mg dos grânulos supramencionados. Outrossim, de modo a semelhar as condições de produção dos biocarvões originais à dos modificados, estes serão equitativamente sujeitos, após pirólise, à ulterior lavagem e secagem.

Assim sendo, e como previamente consignado no concernente ao processo pirolítico, foram estipuladas diferentes condições para a sua realização. Deste modo, os ensaios diferenciam-se nesta etapa no concernente à temperatura e duração do patamar, na rampa de aquecimento e ainda nos gases utilizados na atmosfera controlada. No referente a esta última variável, os gases inferidos são o N₂ e o CO₂ que, perfazendo sempre um caudal de gás constante de 100 cm³·min⁻¹, foram utilizados, quer sob a forma de uma mistura de gases (12,5 % de CO₂ em N₂), quer de uma forma singular e totalitária de N₂. Os valores da mistura foram determinados e estipulados de modo a maximizar a quantidade resultante de produto pirolítico, sem comprometer inteiramente o objetivo pretendido com a introdução de CO₂ – aumento da porosidade do material. De salientar que independentemente da atmosfera controlada inferida a cada ensaio, o aquecimento até à temperatura do patamar e ulterior arrefecimento do mesmo decorrem sempre com uma atmosfera inteiramente de N₂; a pirólise decorreu num forno vertical da *Termolab*, no qual foram introduzidos 4 g de amostra em cada utilização, sem moagem, de modo a asseverar a circulação do gás e conseqüente desempenho eficaz do forno. Como dedutível, e atendendo a que a massa da amostra de cortiça inicial aumenta significativamente após impregnação, foi necessário proceder à divisão da amostra de cortiça impregnada de modo a satisfazer o requisito susodito. Deste modo, a pirólise de todas as amostras de um mesmo ensaio decorreu no mesmo forno, de modo a semelhar as condições de operação e atestar a sua reprodutibilidade.

Após a pirólise (Figura 6) segue-se a etapa da lavagem, onde as amostras de cada ensaio foram distribuídas por dois tubos *Falcon* de 50 mL, aos quais foi adicionada água destilada até perfazer o volume dos mesmos; estes foram sequentemente introduzidos no agitador rotativo supramencionado, onde permaneceram durante 15 min, a 20 °C e 20 rpm. Após agitação, o material foi filtrado em filtro quantitativo e reinserido num único tubo *Falcon*, sendo este novamente introduzido no agitador rotativo e sujeito às mesmas condições do ciclo de lavagem

precedente. Após o término da rotação, o material foi filtrado e colocado numa placa de *Petri*, finalizando a presente etapa. Concludentemente, a placa de *Petri* foi colocada na estufa, onde permaneceu durante 48 h a uma temperatura de 60 °C, terminando deste modo a secagem do biocarvão final (Figura 7). Atendendo ao supramencionado, e com base na Equação (2), é possível determinar o rendimento (η) inerente à produção do biocarvão resultante:

$$\eta (\%) = \frac{m_{Biocarvão}}{m_{Cortiça Impregnada}} \times 100 \quad (2)$$

onde $m_{Biocarvão}$ corresponde à massa de biocarvão obtida (mg) e $m_{Cortiça Impregnada}$ à massa de grânulos de cortiça impregnada (mg).

De denotar que todos os ensaios foram realizados com recurso a uma solução saturada do metal a incorporar ($2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), exceptuando dedutivamente aquando das realizações da Otimização da Concentração, onde foram adotadas concentrações de 1,3 e $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Figura 4 – Grânulos de cortiça seca e lavada, utilizados na síntese dos biocarvões.



Figura 5 – Tubos *Falcon* com cortiça em solução de MgCl_2 ($2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), após 24 h em agitador rotativo.



Figura 6 – Material resultante do tratamento térmico de uma amostra do Ensaio 3, em atmosfera de N_2 e a uma temperatura de 350°C .



Figura 7 – Aspetto final dos biocarvões sintetizados.

3.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A realização dos ensaios de adsorção tem como principal pretensão determinar a capacidade de adsorção de P dos diferentes biocarvões sintetizados. Para tal, com base numa solução *standard* de PO_4^{3-} da *VWR International* e de concentração $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em H_2O , foram preparadas soluções de P de diferentes concentrações consoante o fim a que se destinam. De seguida, em placa de agitação (*Velp Scientifica Srl, ARE*) a 500 rpm, e com recurso a soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) de diferentes concentrações ($0,01$, $0,1$ e $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), o valor de pH da solução preparada foi ajustado para o valor pretendido; após homogeneização, foi registado o valor expresso no medidor de pH (modelo *Consort C5010*).

Prontamente, e previamente pesada, a massa de biocarvão foi inserida no respetivo tubo *Falcon*, no qual foi promovido o seu contacto com 45 mL da solução de P; sequentemente, este foi inserido no agitador rotativo suprarreferido, onde permaneceu durante um intervalo de tempo pré-definido, a 20°C e a 20 rpm. Ademais, de modo a atestar a congruência e a reprodutibilidade dos resultados obtidos, todos os ensaios foram realizados pelo menos em duplicado. Para além disso, em cada situação foi retirada uma amostra inicial e feito um ensaio de controlo, abarcando somente a solução preparada de P; a amostra inicial foi imediatamente conservada a 4°C após adição de uma gota de ácido nítrico puro (HNO_3) – que permite atestar a sua conservação –, e o ensaio de controlo, à semelhança dos ensaios realizados na presença de biocarvões, deu entrada no agitador. Após o término de rotação, foi medido e registado o valor de pH de cada tubo *Falcon* em agitação.

Ulteriormente, com recurso a seringas descartáveis de duas peças (cilindro em propileno e êmbolo de polietileno) e microfiltros de acetato de celulose (cujo tamanho dos poros é de $0,45 \mu\text{m}$), foram removidos 15 mL de solução de cada um dos tubos *Falcon* e inseridos consecutiva e respetivamente em tubos de centrifugação em propileno. A cada um destes tubos foi equitativamente adicionada uma gota de ácido nítrico puro, sendo consecutivamente armazenados a 4°C até à sua subsequente análise.

Atentando à necessidade de adaptação das condições impostas nos ensaios de adsorção em função da etapa desenvolvida no presente estudo, é premente elucidar:

- A solução de P foi acidificada a pH 3 em todos os ensaios de adsorção transcorridos no presente estudo, exceptuando dedutivamente aquando dos ensaios que visavam precisamente averiguar o impacto do pH desta solução na q do biocarvão otimizado;
- O contacto entre o biocarvão e a solução de P em agitação rotativa decorreu para todos os ensaios durante 24 h, à exceção do inferido para a cinética de adsorção – na qual foram

dedutivamente estipulados inúmeros pontos de amostragem precedentes e posteriores a 24 h – e para a isotérmica de adsorção, na qual foi promovido o contacto do biocarvão com diferentes concentrações de P durante 48 h;

- Todos os ensaios de adsorção decorreram em duplicado, exceptuando a 2ª otimização em que foram pontualmente adotados triplicados para despiste de resultados;
- Nos ensaios de adsorção dos biocarvões primos, dos 8 biocarvões delineados no desenho experimental (Figura 8) bem como nos sintetizados na 1ª otimização, foi promovido o contacto de 90 mg de cada adsorvente com uma solução de P de concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Todos os ensaios realizados ulteriormente decorreram com $22,5 \text{ mg}$ de biocarvão e com uma solução de P de concentração $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, resultado do aumento significativo da q dos biocarvões;

3.5. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO ADSORVIDO

A concentração de P em solução foi determinada por colorimetria, onde o ácido ascórbico é empregue como agente redutor. A metodologia, descrita no método 4500-P E do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [78], implica a preparação de um reagente combinado, que para 100 mL implica a mistura dos seguintes reagentes: 50 mL de ácido sulfúrico (5 N), H_2SO_4 ; 5 mL de solução de tartarato de antimónio e potássio, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; 15 mL de solução de molibdato de amónia, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 30 mL de solução de ácido ascórbico ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

A gama de análise situa-se entre $0,15\text{-}1,30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de P, pelo que para a análise de grande parte das amostras são necessárias diluições prévias de modo a assegurar o enquadramento das concentrações de P na reta de calibração do equipamento. Após diluição, 10 mL de cada amostra são transferidos para balões volumétricos respetivos, aos quais foi adicionada uma gota de fenolftaleína; paralelamente é analisado um *reagent blank* (branco), o qual terá por base 10 mL de água destilada e uma solução padrão de P dentro da gama de análise, para atestar a validade da resposta através do controlo-padrão. É adicionado 1,6 mL de reagente combinado a cada uma das amostras – inicial, controlo, padrão e branco inclusive – e subsequentemente medida a absorvância a 880 nm num espectrofotómetro de absorção molecular UV-Vis (modelo *Unicam Helios α*), entre 10 e 30 min após adição do reagente combinado.

Após medição da absorvância de todas as amostras, e tendo por base a reta de calibração supramencionada, é possível determinar a concentração inicial de P na solução – enquanto resultado da média da concentração de P do ensaio inicial e de controlo, cujos valores devem ser

semelhantes – bem como a concentração final de P nas soluções após adsorção. De seguida, atentando à massa de adsorvente assim como ao volume de solução, é possível, segundo a Equação (3), determinar a quantidade de P adsorvida pelo biocarvão; este parâmetro foi calculado para cada duplicado, sendo por isso necessário determinar a média da quantidade adsorvida para obtenção do valor final para cada um dos adsorventes:

$$q = \frac{(C_I - C_F)}{m_{ADS}} V \quad (3)$$

Onde q corresponde à quantidade adsorvida no biocarvão – expressa em mg de P adsorvido por g de biocarvão –, C_I e C_F às concentrações inicial e final de P na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), m_{ADS} à massa de biocarvão utilizada em cada duplicado (g) e V ao volume de solução (L).

3.6. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

No que diz respeito à concentração de metais presentes em solução aquosa após agitação rotativa na presença de biocarvões, este parâmetro foi determinado pelo método da espectroscopia de absorção atômica (EAA) de chama – ar:acetileno, na razão de 5:1, onde o ar se comporta como gás de suporte e o acetileno como gás combustível – num equipamento *GBC 932 plus*.

Para tal, foi necessário primeiramente proceder à produção e posterior análise de padrões, quer de Mg (na gama $0,50 - 15,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) quer de Ca (na gama $0,50 - 10,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), de modo a possibilitar obter a reta de calibração do equipamento específica ao metal em análise. A cada um dos padrões produzidos foram adicionados 10 mL por cada 100 mL de solução de um modificador de solução de óxido de lantânio (La_2O_3) em ácido clorídrico – concentração da solução modificadora de $58,65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ – introduzido com a pretensão de fixar os iões metálicos e eliminar possíveis interferências.

Na análise foram utilizadas duas lâmpadas distintas de cátodo oco específicas a cada um dos metais em análise; no que concerne aos parâmetros de operação, estes foram igualmente dissímeis consoante o metal em estudo. Enquanto na determinação da concentração de magnésio a corrente da lâmpada foi de 3 mA, o comprimento de onda de 202,6 nm e a abertura de 1 nm, estes valores foram de 5 mA, 422,7 nm e 0,5 nm no caso da determinação de Ca, respetivamente. À semelhança do procedimento adotado na determinação de P (explicito no capítulo precedente), também na determinação da concentração do metal em solução será necessário proceder a diluições das amostras para a análise de concentrações elevadas que suplantaram a reta de calibração obtida. À semelhança dos padrões, também nestas amostras, por motivos semelhantes, foi adicionado 1:10 (em volume) da solução modificadora de lantânio.

3.7. DETERMINAÇÃO DE METAIS RETIDOS NO BIOCARVÃO

No que tange à determinação da composição em metais incorporados no próprio biocarvão, este foi um parâmetro quantificado com recurso a um processo de digestão ácida, o qual decorreu numa unidade de digestão *Kjeldahl* da *Velp Scientifica Srl* (modelo *DK6*).

Para tal, foram introduzidos 150 mg de biocarvão num tubo de ensaio de 48 mm de diâmetro, no qual foram posteriormente adicionados 5 mL de água destilada, 4 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) e 12 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl); de modo a garantir a reprodutibilidade dos resultados obtidos, esta análise decorreu em duplicado para cada biocarvão e paralelamente foram realizados brancos de digestão, sem adição de biocarvão.

Os tubos foram de seguida colocados no equipamento supramencionado em *hotte*, sob os quais foi respetiva e subsequentemente adicionado um condensador; o digestor foi programado para um aquecimento até aos 150 °C – com uma rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ –, onde permaneceu durante 120 min.

Após arrefecimento do sistema, cada uma das soluções foi filtrada em vácuo (Figura 9), com recurso a filtros de acetato de celulose (0,45 µm), e consecutivamente direcionada para um balão volumétrico de 100 mL, perfeito com água destilada. A determinação da concentração dos metais incorporados no biocarvão decorre por EAA de chama, onde são adotados os mesmos parâmetros e princípios operacionais aludidos na determinação da concentração de metais em solução.

3.8. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A -196 °C

A caracterização textural dos biocarvões foi avaliada com base em isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a -196 °C, desenvolvida no equipamento *Quantachrome Instruments* (modelo *NOVA 4200e*). Para tal, foi necessário colocar 100 mg de cada amostra numa célula de vidro respetiva, que após inserção no equipamento suprarreferido, principia a etapa de desgaseificação; este processo é caracterizado por um aquecimento gradual em vácuo até aos 150 °C, patamar onde a amostra permanece durante 3 h. A desgaseificação (Figura 10) revela-se imperativa de modo a assegurar a remoção do ar do interior dos poros, possibilitando consequentemente determinar a massa da amostra desgaseificada – obtida com base na diferença do conjunto amostra-célula, antes e após desgaseificação. Uma vez findada esta etapa, as amostras são submersas num banho externo de azoto líquido a -196 °C, onde o gás (adsorbato) será

gradativamente direcionado para a amostra, principiando deste modo a análise textural dos diferentes biocarvões.

Uma vez concluída a análise supramencionada, foi possível, com recurso ao *software Quantachrome NovaWin*, proceder à determinação da área superficial específica (S_{BET}) – determinada numa gama de pressão relativa (P/P_0) compreendida entre 0,05 e 0,3, pelo método BET –, o volume total de poros (V_P) – quantificado para $P/P_0 = 0,99$ – bem como a distribuição do tamanho de poros – obtida pelo método da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT).

3.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) dos biocarvões produzidos (Figura 11) – desenvolvida no equipamento *Netzsch STA 409 PC* – tem como pretensão averiguar as propriedades térmicas do biocarvão em função do aumento de temperatura (T), possibilitando deste modo identificar e otimizar as condições de produção dos biocarvões e consequente capacidade de adsorção. No concernente à análise, esta decorreu sob um caudal (Q) de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 , cuja temperatura aumentou gradualmente ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) entre os 50 e os $900 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura na qual foram realizados dois passos isotérmicos: o primeiro com uma duração de 7 min e na presença de N_2 ($Q = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) e um segundo com uma duração de 13 min na presença totalitária de ar ($Q = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Uma vez concluída a análise, a par de uma melhor compreensão da estabilidade térmica do material, foi possível determinar para cada biocarvão – com base na Equação (4), Equação (5) e Equação (6) – o seu teor de voláteis (V), carbono fixo (C_F) e cinzas (CS), respetivamente:

$$V = \frac{wt_{\Delta t = 7 \text{ min em } N_2} - wt_{T = 100 \text{ }^\circ\text{C}}}{wt^i - wt_{T = 100 \text{ }^\circ\text{C}}} \quad (4)$$

$$C_F = \frac{wt_{\Delta t = 13 \text{ min em Ar}} - wt_{\Delta t = 7 \text{ min em } N_2}}{wt^i - wt_{T = 100 \text{ }^\circ\text{C}}} \quad (5)$$

$$CS = \frac{wt^i - wt_{\Delta t = 13 \text{ min em Ar}}}{wt^i - wt_{T = 100 \text{ }^\circ\text{C}}} \quad (6)$$

Onde wt^i corresponde à massa da amostra inicial (mg), $wt_{T = 100 \text{ }^\circ\text{C}}$ ao valor absoluto da perda de massa da amostra aos $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (mg), $wt_{\Delta t = 7 \text{ mins em } N_2}$ ao valor absoluto da perda de massa da amostra

no final do primeiro passo isotérmico (mg) e $wt_{\Delta t = 13 \text{ mins em Ar}}$ ao valor absoluto da perda de massa no final do segundo passo isotérmico (mg).

A par do susodito, foi também desenvolvida uma análise termogravimétrica na presença integral de ar ($Q = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), a qual foi desenvolvida em condições térmicas semelhantes às incrementadas em N_2 , mas, dedutivamente, sem os passos isotérmicos; a adoção desta abordagem visava uma melhor compreensão do momento a partir do qual a amostra principia a sua degradação.

3.10. ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar apresenta-se como uma técnica de caracterização dos biocarvões sintetizados, desenvolvida com a pretensão de determinar o teor de Carbono (C), Hidrogénio (H), Azoto (N), Enxofre (S) e Oxigénio (O) inerentes a cada um dos adsorventes. Para tal, foram empregues na quantificação dos parâmetros supramencionados dois equipamentos distintos: o *vario MICRO cube* – responsável pela determinação do teor de C, H, S e N – e o analisador de oxigénio *rapid OXY cube*, ambos da *Elementar*. Ambos os equipamentos promovem uma conversão de substâncias orgânicas e inorgânicas em produtos de combustão (com recurso a tratamentos térmicos de 1200 - C, H, S e N - e 1500 °C – no caso do O), possibilitando deste modo avaliar a extensão das reações e a consequente existência de impurezas na amostragem.

No que concerne à análise, importa denotar a imperatividade de calibração inicial de cada um dos equipamentos com o respetivo composto padrão – sulfanilamida (*vario MICRO cube*) e ácido benzoico (*rapid OXY cube*) –, onde as amostras (1,5 – 2,0 µg) são concordantemente pesadas em triplicado e inseridas em recipientes de estanho – no caso da determinação de C, H, S e N – ou prata – caso se trate da análise do teor de O.

A média ($\bar{c}$) de resultados inerente a cada biocarvão analisado em triplicado foi determinada com recurso à Equação (7):

$$\bar{c} = \frac{\sum c_i}{n} \quad (7)$$

3.11. DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pzc})

A determinação do parâmetro suprarreferido corresponde às condições da solução, nomeadamente o valor de pH, no qual a densidade superficial de cargas positivas igual a de cargas negativas, isto é, quando a solução apresenta igual número de aniões e catiões [79].

Foram determinadas as cargas superficiais do biocarvão na presença de dois eletrólitos de força iónica diferente: soluções de NaCl 0,01 e 0,1 mol·L⁻¹. As curvas de titulação ácido-base foram determinadas através da adição de volumes controlados de HCl 0,1 mol·L⁻¹ (ramo ácido) e NaOH 0,1 mol·L⁻¹ (ramo básico); a amostra foi borbulhada com N₂ durante toda a análise de modo a prevenir a dissolução de CO₂, principalmente em meio alcalino.

A análise titrimétrica foi feita de forma automática no equipamento *888 Titrand* da *Metrohm*.

3.12. ENSAIOS DE AVALIZAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO

Esta etapa foi desenvolvida com a pretensão de averiguar o efeito do valor de pH incutido na solução de P – aquando da realização dos ensaios de adsorção – e o seu sequente efeito na capacidade de adsorção do biocarvão otimizado.

Para tal, uma vez findada a síntese do biocarvão supramencionado, foi promovido o seu contacto com uma solução de P de concentração de 100 mg·L⁻¹, à qual, com recurso a soluções de NaOH e HCl de diferentes concentrações (0,01 M, 0,1 M e 1 M), foi incutido um pH de 3, 5, 7 e 9; como previamente aludido, estes ensaios foram realizados em duplicado, onde foi promovido o contacto da solução com 22,5 mg de biocarvão num período de tempo de 24 h em agitador rotativo. Após o término da agitação, foi determinada a quantidade de P removida em cada um dos ensaios, possibilitando deste modo tecer conclusões sobre o valor de pH a adotar nos ensaios de adsorção para maximização da recuperação de P do biocarvão otimizado.

3.13. ENSAIOS COM ÁGUAS SINTETIZADAS

Os ensaios com águas sintetizadas foram realizados com o intuito de averiguar o impacto que a introdução de outras espécies aniónicas em solução – nomeadamente nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) – inferiam no normal desempenho do biocarvão otimizado.

Assim sendo, e como previamente aludido, foi promovido o contacto deste adsorvente com uma solução de P de concentração $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, à qual foi inculida equitativamente uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada um dos aniões através da dissolução de sais – KNO_3 , (da *Riedel-de Haën*), NaNO_2 (da *Merck*), NaCl (da *JMGS*) e Na_2SO_4 (da *Merck*), respetivamente.

Ademais, foi inclusive desenvolvida uma análise que, a par da presença de P na concentração predita, incorporava conjuntamente todos os iões interferentes também eles na concentração suprarreferida. Os ensaios de adsorção decorreram a pH 3, durante 24 h.

Uma vez findada a presente análise, foi possível tecer comparações com o ensaio desenvolvido na presença singular de P – no qual foi utilizada a concentração suprarreferida – bem como aferir o efeito induzido pela presença dos mesmos, singular ou conjuntamente, numa eventual aplicabilidade do biocarvão em contexto real.

Ademais, as concentrações dos aniões interferentes foram equitativamente quantificadas por cromatografia iónica (*ionic chromatography*, IC) com recurso ao equipamento *881 Compact IC pro* da *Metrohm*, cuja análise decorreu com recurso a uma coluna aniónica (*Metrosep A Supp 7 250/4*, também ela da *Metrohm*) com $3,6 \text{ Mm Na}_2\text{CO}_3$ como fase estacionária. A sua análise tinha como pretensão identificar a concentração exata que fora impingida nos diferentes ensaios de adsorção bem como identificar possíveis reações/fenómenos paralelos à adsorção de P por parte do biocarvão otimizado.

A par do sobredito, os ensaios de adsorção foram também eles submetidos a EAA de chama, empregue com o intuito de quantificar a concentração de metal libertado para solução aquando do contacto do biocarvão com as diferentes soluções sintetizadas; deste modo foi tal-qualmente possível averiguar o impacto da presença dos aniões interferentes na libertação de Mg do adsorvente comparativamente à libertação patenteada pelo contacto do biocarvão com o ensaio desenvolvido na presença unitária de P.

3.14. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção, desenvolvida unicamente para o biocarvão otimizado, foi empregue com a pretensão de melhor compreender a eficiência de remoção de P no decorrer dos ensaios de adsorção; a par do enunciado, foi equitativamente possível identificar o ponto a partir do qual é atingido o patamar de equilíbrio de adsorção.

Como susodito, os ensaios de adsorção inerentes à presente análise decorreram em duplicado, em separado para os diferentes tempos de contacto, tendo sido promovido o contacto de 22,5 mg de biocarvão com uma solução de P de concentração 100 mg·L⁻¹, a pH 3; os tempos de amostragem impostos foram: 15 e 30 min, 1, 2, 4, 8, 12, 14, 18, 24, 36, 48 e 72 h.

Uma vez obtidos os resultados inerentes à q patenteada pelo biocarvão nos diferentes tempos de contacto, este foram consecutivamente analisados com recurso ao *software CurveExpert Professional*, onde foram ajustados a três modelos cinéticos distintos: modelo cinético de pseudo-primeira ordem [80] (não linear) – Equação (8) –, o modelo cinético pseudo-segunda ordem [81] (não linear) – Equação (9) – e o modelo Elovich [82] – Equação (10).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (10)$$

Onde q_t corresponde a quantidade adsorvida (mg·g⁻¹) ao fim do tempo t (h), q_e à quantidade adsorvida em equilíbrio (mg·g⁻¹), k_1 e k_2 à constante inerente à cinética de pseudo-primeiro ordem (h⁻¹) e pseudo-segunda ordem (g·mg⁻¹·h⁻¹), respetivamente, a à taxa de adsorção inicial (mg·g⁻¹·h⁻¹) e b a um fator de escala de cobertura (g·mg⁻¹), o qual traduz o valor a partir do qual a taxa de adsorção diminui para 1/e quando em comparação com o valor inicial da mesma [83].

Após o predito, importa denotar que todos os ensaios da cinética foram posteriormente submetidos a EAA de chama, etapa esta incorporada com vista a perceber a evolução da concentração de metal em solução, inducta e possível pela adoção de diferentes tempos de contacto do biocarvão com a solução de P.

3.15. ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO

A presente etapa foi desenvolvida com vista a determinar a capacidade máxima de adsorção inerente ao biocarvão otimizado. Para tal, aquando da realização dos ensaios de adsorção – os quais decorreram em duplicado, a pH 3 e com 22,5 mg de adsorvente – foram estipuladas diferentes concentrações de P a utilizar na solução com a qual foi promovido o contacto do adsorvente durante 48 h: 10, 25, 50, 75, 100, 200 e 500 mg·L⁻¹. Uma vez findada a agitação rotativa, foi determinada a capacidade de adsorção inerente a cada um dos ensaios, cujos resultados foram equitativamente analisados e ajustados no *software CurveExpert Professional*.

Para a modelação foram empregues as isotérmicas de Langmuir [84] e Freundlich [85], ambas implementadas na forma não linear, segundo a Equação (11) e a Equação (12), respetivamente:

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Onde K_L e K_F correspondem, respetivamente, à constante de Langmuir (L·mg⁻¹) e à constante de Freundlich (mg^(1-1/n)·L^{1/n}·g⁻¹), q_{max} à capacidade máxima de adsorção (mg·g⁻¹) e n a um parâmetro adimensional relativo à afinidade entre adsorvente-adsorvato.

À semelhança da análise precedente, também na presente etapa foi determinada a quantidade de metal libertado pelo biocarvão aquando do contacto com as diferentes soluções, possibilitando deste modo uma melhor compreensão sobre este fenómeno e os seus possíveis fatores inibidores e/ou estimuladores.

3.16. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO – ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (SEM-EDS)

A análise de microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) e de espectroscopia de dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) foi realizada com recurso ao Microscópio Eletrónico de Varrimento Ambiental de alta resolução (*Schottky*), com microanálise por raios-X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retro Difundidos: *Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M*. A sua empregabilidade possibilita a obtenção de imagens tridimensionais da morfologia externa dos materiais bem como da composição elementar dos mesmos. De allear que as amostras foram primeiramente revestidas com um filme fino de Au/Pd por pulverização catódica (*sputtering*), a qual decorreu com recurso ao equipamento *SPI Module Sputter Coater*.

As análises de SEM foram realizadas com a pretensão de melhor compreender os efeitos inductos na biomassa após o respetivo tratamento térmico bem como tecer comparações entre a sua morfologia e os valores de q .



Figura 8 – Solução de P utilizada para os ensaios de adsorção com os biocarvões do Desenho Experimental.



Figura 9 – Filtração em vácuo após digestão ácida das amostras de biocarvão.



Figura 10 – Etapa de degaseificação das amostras de biocarvão para obtenção das isotérmicas de adsorção-desorção em N_2 .



Figura 11 – Amostra de grânulos de cortiça sujeita a análise termogravimétrica (TGA).

4

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. RESULTADOS OBTIDOS – BIOCARVÕES PRIMOS

4.1.1. SÍNTESE DOS BIOCARVÕES

Como precedentemente aludido, previamente à síntese dos 8 biocarvões estipulados no desenho experimental – onde foi analisado o impacto de seis parâmetros atinentes à produção de biocarvões modificados e o seu consequente efeito no rendimento de produção do adsorvente e respetiva capacidade de adsorção de P – foram desenvolvidos 4 biocarvões primos; a sua produção teve como pretensão averiguar o impacto da temperatura e atmosfera induzidas no tratamento térmico, tanto na sua morfologia, bem como na q . Posto isto, o η inerente a cada um dos biocarvões primos encontra-se demonstrado na Figura 12, correlacionado com a atmosfera a que cada biocarvão foi sujeito (presença ou ausência de CO₂).

Como é possível constatar, o rendimento é significativamente superior nos biocarvões P_C350_N₂ (49,1 %) e P_C350_CO₂ (49,6 %), onde a pirólise decorrente a temperatura inferior promoveu dedutivamente uma menor degradação da biomassa, potenciando consequentemente um maior rendimento de produção nos dois casos indigitados. Por outro lado, importa denotar que a atmosfera gasosa inferida no tratamento térmico não suscitou diferenças equitativamente significativas no rendimento; estudos similares reportados na literatura possibilitam suportar os resultados obtidos, onde a presença de uma atmosfera constituída parcial ou integralmente por CO₂, quando imposta ao tratamento térmico de diferentes biomassas, na ordem dos 350 °C, não se traduziu num rendimento de produção díspar do obtido aquando da adoção de uma atmosfera de N₂ [86,87]. Porém, quando o tratamento térmico decorre a temperaturas elevadas, nomeadamente a 850 °C, a presença de CO₂ promove uma diminuição significativa no η [88,89]; esta diminuição pode ser justificada pela maior velocidade de difusão do gás, que promove reações secundárias com o próprio material volátil do biocarvão, podendo inclusive reagir com a estrutura de carbono do mesmo [90].

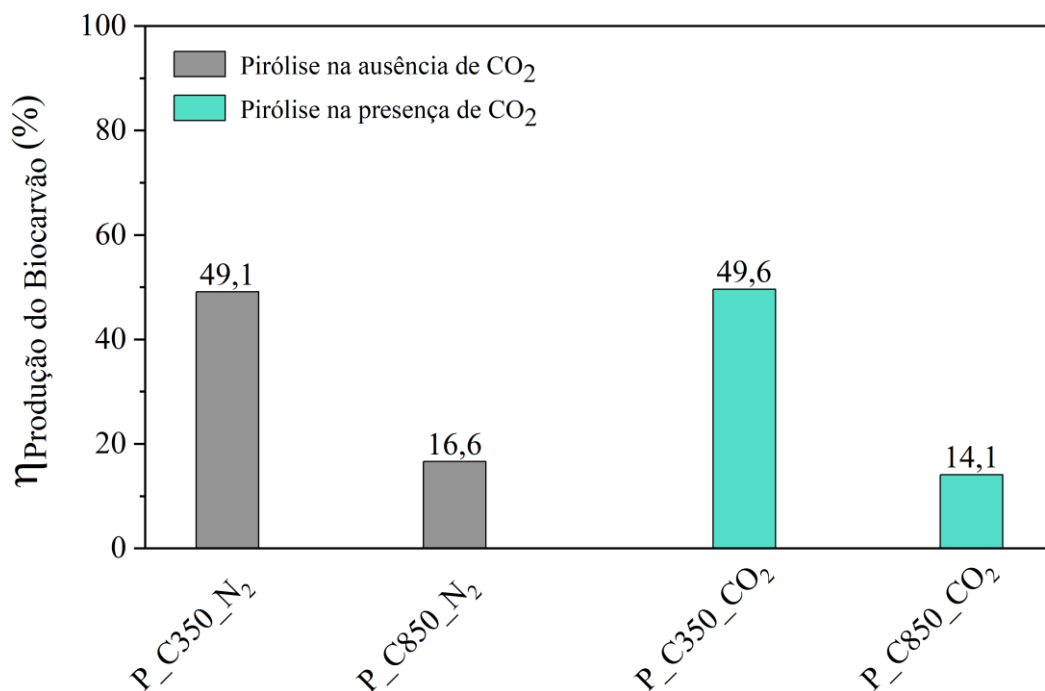


Figura 12 – Biocarvões Primos: rendimento de produção.

4.1.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO ADSORVIDO

Assente na metodologia atinente à determinação de P em meio aquoso, foi possível determinar a q inerente a cada um dos biocarvões sintetizados na presente etapa; a análise da própria biomassa, sem tratamento térmico, decorreu paralelamente à análise destes biocarvões.

Como seria expectável, independentemente do tratamento térmico impingido a cada um dos biocarvões, a capacidade de adsorção de todos os biocarvões primos, à semelhança do verificado nos próprios grânulos de cortiça sem qualquer tipo de intervenção, foi transversalmente nula ($0,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Os resultados obtidos, como enunciado e sustido previamente, são justificados pela presença maioritária de grupos funcionais de O e N, que indubitavelmente são responsáveis por conferir ao biocarvão uma carga superficial negativa – dedutivamente, por repulsão eletrostática, a adsorção do grupo fosfato (anião) à superfície do biocarvão é condicionada [47,56].

Deste modo, é possível atestar que a não modificação dos biocarvões se traduz numa inaptidão para adsorção de P por parte dos mesmos, onde o efeito do tratamento térmico incutido na biomassa foi nulo; por conseguinte, é S

4.1.3. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A -196 °C

As isotérmicas de adsorção-dessorção em azoto a -196 °C foram realizadas com a pretensão de melhor compreender o efeito do tratamento térmico incutido a cada um dos biocarvões primos e consequentemente, de que modo isso poderia ser empregue na otimização de um biocarvão final.

Deste modo, na Tabela 4 encontra-se apresentada a área superficial específica e o volume total de poros inerente a cada biocarvão primo, onde à semelhança dos ensaios de determinação de P, foram tal-qualmente analisados os grânulos de cortiça sem qualquer tipo de modificação; a sua análise possibilita incorporar um termo comparativo face aos resultados obtidos pelos adsorventes primos, visando uma melhor compreensão do impacto do processo pirolítico nas propriedades texturais dos biocarvões.

Tabela 4 – Biocarvões Primos e Biomassa: valores de S_{BET} e V_P .

Biocarvão	$S_{BET} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}) \pm 5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{P, P/P_0 = 0.99} (\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
Biomassa	25	0,023
P_C350_N ₂	14	0,019
P_C850_N ₂	7	0,013
P_C350_CO ₂	12	0,017
P_C850_CO ₂	280	0,164

De entre os resultados obtidos, o biocarvão P_C850_CO₂ adquire particular destaque, onde o valor da S_{BET} ($280 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) contrapõe-se à tendência de diminuição evidenciada pelos demais biocarvões primos, comparativamente ao da biomassa não modificada ($25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Este decréscimo poderá presumivelmente ser justificado com a deterioração e consequente obstrução dos alvéolos da cortiça original aquando do tratamento térmico; a hipótese formulada poderá ser corroborada aquando do enfoque no V_P destes adsorventes, onde, por comparação com os grânulos de cortiça ($0,023 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), é evidenciada a sua diminuição nos biocarvões P_C350_N₂, P_C850_N₂ e P_C350_CO₂, com 0,019, 0,013 e $0,017 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respetivamente.

No que diz respeito ao biocarvão P_C850_CO₂, a sua área superficial específica sobejamente superior aos demais poderá encontrar o seu fundamento na literatura, onde em estudos similares a incorporação de CO₂ durante o tratamento térmico, aliada à temperatura elevada em que o mesmo decorre, promove o desenvolvimento de micro e mesoporosidade [88, 91,92]; o conciliar de ambos os fatores potencia este desenvolvimento através da estimulação da libertação e difusão de gases, os quais vão consequentemente induzir a ampliação e destruição da estrutura porosa da biomassa, traduzindo-se num sequente aumento, quer do volume de poros, quer da área superficial específica [92].

Na Figura 13 é apresentada a distribuição do tamanho de poros, determinada por DFT, de cada um dos biocarvões primos sintetizados bem como dos grânulos de cortiça.

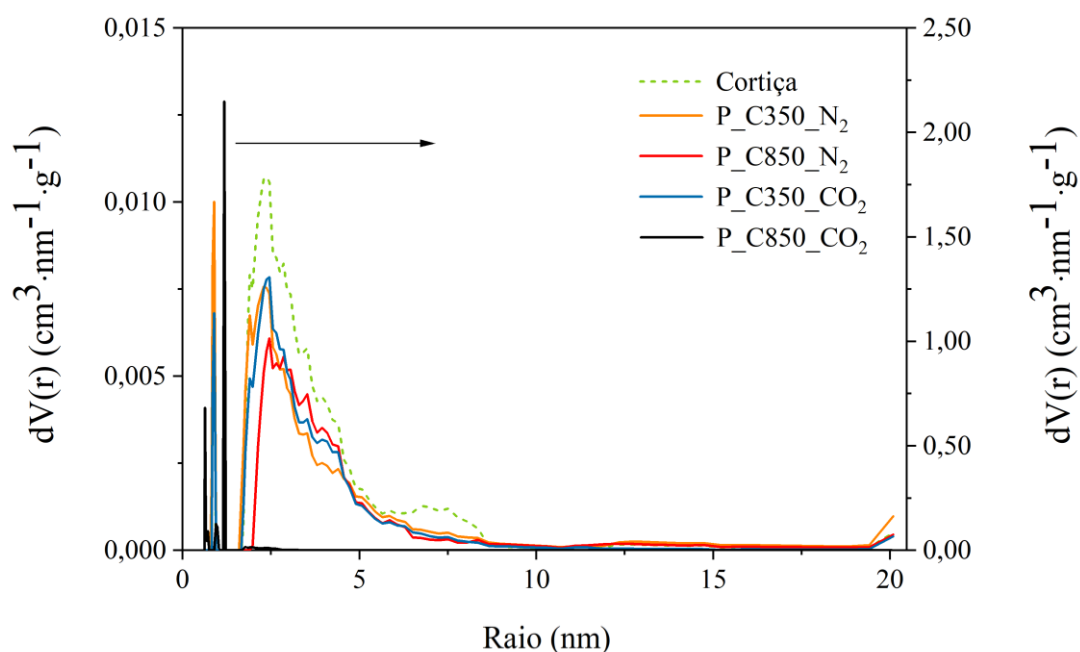


Figura 13 – Biocarvões Primos e Biomassa: distribuição do tamanho de poros.

Através da Figura 13 é evidenciado o desenvolvimento de porosidade geradas no biocarvão P_C850_CO₂, onde a ausência de curva de inflexão no principiar da linha de análise induz precisamente a existência de microporos. A par do enunciado, impera ainda enfatizar que ao contrário dos demais biocarvões – cuja própria distribuição de poros é equiparável à da própria biomassa – o biocarvão P_C850_CO₂ vê a maioria dos seus poros abaixo dos 2 nm de diâmetro.

4.2. RESULTADOS OBTIDOS – DESENHO EXPERIMENTAL

4.2.1. SÍNTESE DOS BIOCARVÕES

Os biocarvões concernentes à presente etapa foram denominados segundo a numerologia acima patenteada, cujo processo de síntese resultou das condições processuais impostas na metodologia experimental.

Uma vez obtido o valor do η inerente a cada um dos presentes adsorventes, foi possível proceder à sua sequente análise segundo a ferramenta ANOVA, a qual foi empregue, como supramencionado, de modo a possibilitar identificar os parâmetros inerentes à síntese dos biocarvões responsáveis por um maior nível de significância (*p-value*) na obtenção da variável enunciada. No concernente ao nível de significância ou probabilidade, este foi determinado pela ferramenta suprarreferida, cujos resultados afetos ao rendimento de produção do biocarvão (%) encontram-se apresentadas na Tabela 5, conjuntamente com a soma dos quadrados dos resíduos (*SQres*) e o *F-value*; enquanto o *SQres* representa as distâncias quadráticas entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo, enquanto o *F-value* possibilita depreender se o valor da variância entre parâmetros difere significativamente.

Ademais, importa primeiramente salientar que o parâmetro é tanto mais impactante a cada parâmetro quanto menor for o valor de *p-value*, admitindo particular destaque todo e qualquer valor de *p-value* < 0,1 – isto é, detentor de um nível de confiança superior a 90 %. O coeficiente de correlação do ajuste (R^2) foi de 0,9880.

Tabela 5 - Nível de significância afeto aos diferentes parâmetros na obtenção do η de produção dos biocarvões.

Parâmetro	<i>SQres</i>	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Temperatura (°C)	85,81	101,54	0,063
Duração da Pirólise (h)	7,22	8,54	0,210
Sal Impregnado	359,12	424,99	0,031
Duração da Impregnação (h)	1,81	2,14	0,382
Gás da Pirólise	39,61	46,87	0,092
Rampa de Aquecimento (°C·min ⁻¹)	0,32	0,38	0,649

Assim sendo, e com enfoque na Tabela 5, foi possível identificar três parâmetros com um valor inferior ao sobredito, sendo deste modo considerados como os fatores de maior influência na obtenção do rendimento de produção dos biocarvões: i) sal impregnado (0,031); ii) temperatura (0,063) e iii) gás da pirólise (0,092).

Na Figura 14 é apresentado o η inerente à produção de cada um dos biocarvões sintetizados na presente etapa, onde é precisamente alteado na respetiva legenda o metal impregnado – que como aferido se apresenta como um dos três parâmetros de maior influência na obtenção dos resultados – de modo a potenciar a sua melhor compreensão.

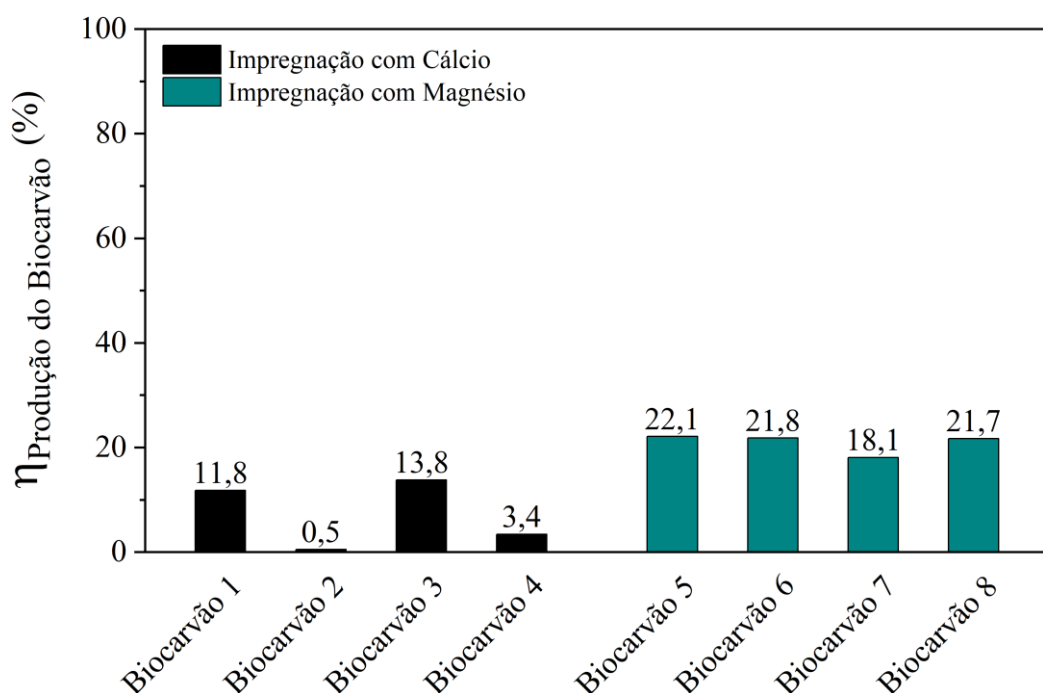


Figura 14 – Desenho Experimental: rendimento de produção dos biocarvões.

No que concerne à análise do rendimento dos biocarvões, importa primeiramente denotar a dissemelhança de resultados obtidos no valor deste parâmetro dentro dos biocarvões impregnados com Ca, quando em comparação com os resultados homogêneos patenteados pelos biocarvões impregnados com Mg.

Porém, atentando no desenho experimental, é possível denotar uma discrepância nas condições impostas à produção dos biocarvões; se em biocarvões impregnados com Ca foi promovido duplamente o contacto com uma atmosfera na presença de CO_2 a 850 °C (Biocarbão 2 e Biocarbão 4, permanecendo no patamar durante 3 e 1 h, respetivamente), no caso dos biocarvões impregnados com Mg esse contacto foi inexistente, tendo estes, para a temperatura susodita, sido

única e exclusivamente submetidos a uma atmosfera controlada de N_2 (Biocarvão 5 e Biocarvão 7). Tendo em conta a literatura, como previamente enunciado, a incorporação parcial de CO_2 na atmosfera controlada da pirólise, é por si só capaz de diminuir significativamente o rendimento pelos motivos supracitados; tomemos como exemplo o tratamento térmico da lignite com alto teor de cinzas (o qual decorreu com uma rampa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até aos $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde permaneceu 1 h), em que a incorporação de 20 % de CO_2 em N_2 conduziu à diminuição do rendimento de produção do biocarvão de 42 % para 29 % [89].

Por outro prisma, no tratamento térmico impingido ao Biocarvão 1 e ao Biocarvão 3 – outrossim impregnados com Ca – ambos descendentes de tratamentos térmicos a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de N_2 , os seus rendimentos (ainda que semelhantes) são significativamente inferiores a qualquer um dos rendimentos de biocarvões impregnados com Mg – alguns dos quais inclusive sujeitos a temperaturas de pirólise superiores.

Deste modo, com a pretensão de verificar se a presença de Ca poderia induzir uma diminuição do rendimento inerente à produção dos biocarvões, foram realizados três TGA em atmosfera de N_2 : i) amostra de biomassa; ii) grânulos de cortiça impregnados 24 h com Mg e iii) grânulos de cortiça impregnados 24 h com Ca. Na Figura 15 encontram-se apresentados os termogramas das amostras supraditas, onde foi possível evidenciar que a impregnação com Ca possibilitou conferir uma maior estabilidade térmica à amostra de biomassa, cuja perda de massa é menos acentuada (39 %) comparativamente à verificada na amostra de Mg (77 %) e de biomassa (94 %).

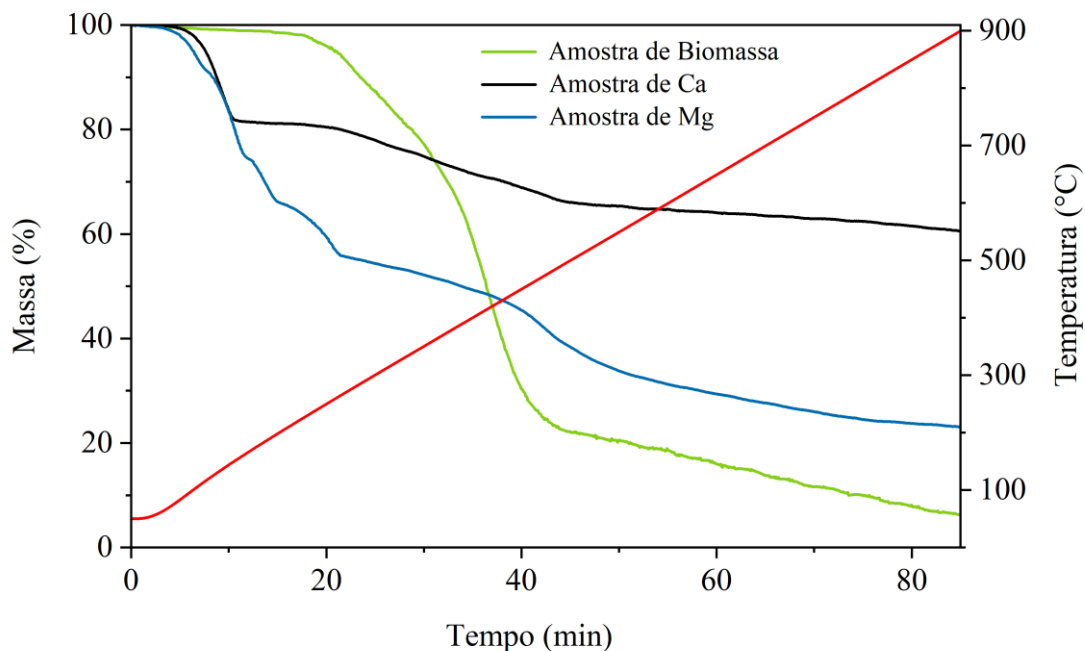


Figura 15 – Termograma da amostra de biomassa, e amostra impregnada com Ca e Mg.

Deste modo, tendo por base que o rendimento atinente à pirólise dos biocarvões impregnados com Ca se encontra inferior ao previsto no termograma da respetiva amostra, e sabendo que a quantidade de biocarvão diminuiu abruptamente aquando dos ciclos de lavagens sequentes ao tratamento térmico, é deste modo indiciado uma fraca incorporação do próprio metal no biocarvão sintetizado e suportando consecutivamente o diminuto rendimento de produção por estes patenteado. Esta falha na incorporação poderá advir do conjunto das condições processuais impostas, nomeadamente a utilização de uma concentração saturada de Ca ou inclusivamente pela fraca capacidade de ligação do precursor com a biomassa.

No concernente aos ensaios de Mg, o rendimento foi semelhante independentemente das condições impostas no seu processamento; no Biocarvão 5 (22,1 %) e Biocarvão 7 (18,1 %) – ambos sujeitos a um tratamento térmico de 850 °C –, o rendimento do biocarvão converge mais proximamente com a perda de massa prevista no termograma da Figura 15 para essa mesma temperatura (76 %), evidenciando que, ao contrário do verificado nos biocarvões impregnados com Ca, não existiram perdas de Mg significativas aquando dos ciclos de lavagem, retratando uma incorporação eficaz do metal no adsorvente. Ademais, importa ainda denotar que o ligeiro decréscimo do rendimento do Biocarvão 7 perante o Biocarvão 5 poderá equitativamente ser justificado com a incorporação de CO₂ na atmosfera do respetivo tratamento térmico.

No que diz respeito aos demais biocarvões impregnados com Mg – Biocarvão 6 e Biocarvão 8 –, ambos sujeitos a um tratamento térmico de 350 °C com CO₂, seria expectável que o seu rendimento de produção segundo o termograma da Figura 15 se fixasse na ordem dos 48 %. Assim, deduz-se que ocorreu aqui uma libertação de Mg significativa aquando dos ciclos de lavagem; uma vez que o rendimento de produção se assemelhou aos demais impregnados com Mg – encontrando-se de um modo transversal em torno dos 20 % – é possível inferir que a quantidade de Mg incorporado com estabilidade no biocarvão, independentemente das condições processuais adotadas, será sempre similar.

Concludentemente, importa somente aludir que, independentemente da duração da impregnação (2 ou 24 h), a massa de biomassa impregnada designada à produção de cada biocarvão foi semelhante em função do precursor adotado; no caso da impregnação por Mg, atentando a este fator, bem como ao equiparável rendimento de produção dos quatro biocarvões sintetizados, é possível especular sobre o efeito deste parâmetro no rendimento do biocarvão, indiciando que uma impregnação de 2 h poderá ser o suficiente perante a similaridade dos valores obtidos.

4.2.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO ADSORVIDO

Uma vez sintetizados os biocarvões modificados pregressos, estes foram ulteriormente submetidos a ensaios de adsorção para determinação da capacidade de adsorção inerente a cada um; após a sua determinação – e à semelhança do inferido na etapa pregressa – os resultados foram analisados com recurso à ferramenta ANOVA, empregue equitativamente com a pretensão de aferir quais os parâmetros inerentes à síntese do biocarvão que maior nível de significância acartavam na obtenção da q .

Posto isto, na Tabela 6 é apresentado a SQ_{res} , o F -value e o p -value afeto a cada um dos parâmetros envolvidos na síntese dos biocarvões após a análise susodita.

Tabela 6 - Nível de significância afeto aos diferentes parâmetros na obtenção da q inerente aos biocarvões.

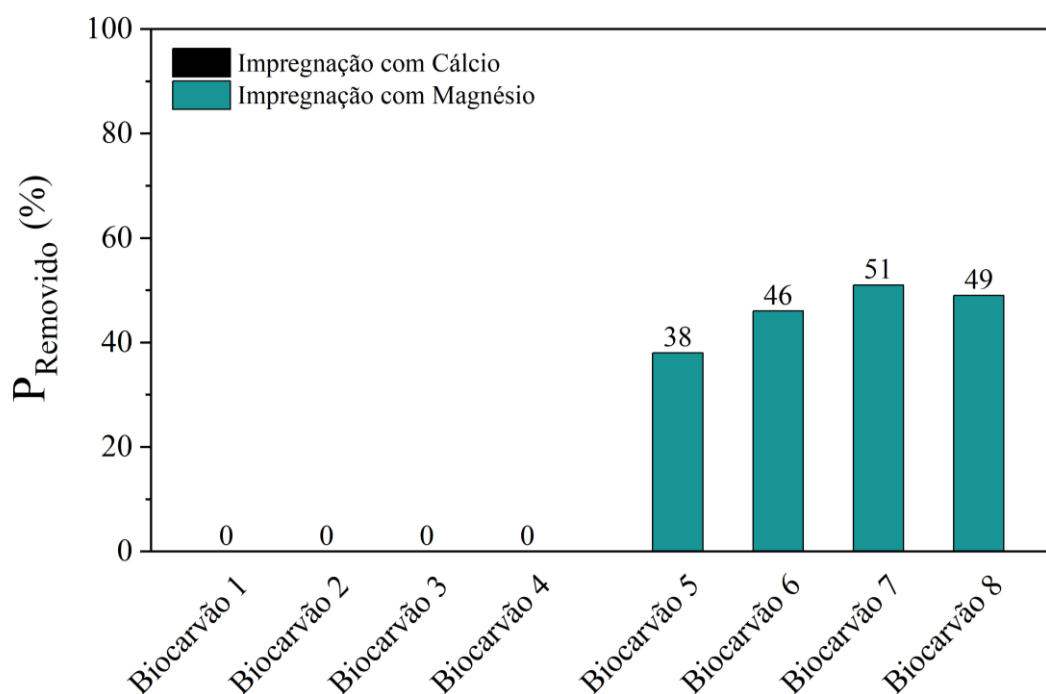
Parâmetro	SQ_{res}	F -value	p -value
Temperatura (°C)	0,06	0,08	0,823
Duração da Pirólise (h)	0,21	0,28	0,692
Sal Impregnado	70,51	90,98	0,067
Duração da Impregnação (h)	0,61	0,79	0,538
Gás da Pirólise	0,12	0,16	0,759
Rampa de Aquecimento (°C·min ⁻¹)	0,32	0,41	0,638

No concernente à Tabela 6, o sal impregnado (p -value = 0,067) apresentou-se como o parâmetro isoladamente apontado como fator com maior influência na capacidade de adsorção intrínseca a cada um dos adsorventes modificados produzidos; o coeficiente de correlação do ajuste (R^2) da presente análise foi de 0,9253.

Na Tabela 7 são apresentados os valores da q inerente a cada um dos 8 biocarvões sintetizados, sendo explicitado na Figura 16 a percentagem correspondente de remoção de P da solução.

Tabela 7 – Desenho Experimental: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.

Biocarvão	q (mg·g ⁻¹)
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,14
5	4,89
6	5,96
7	6,71
8	6,41

**Figure 16** – Desenho Experimental: percentagem de remoção de P dos biocarvões.

Com base na Tabela 7 e Figura 16, são evidenciados os resultados promissores afetos aos biocarvões impregnados com Mg, os quais apresentam um valor da q compreendida entre 4,89 e 6,71 mg·g⁻¹. Por outro lado, todos os biocarvões impregnados com Ca, à semelhança dos biocarvões primos abordados no subcapítulo precedente, foram incapazes de reter o P; estes resultados poderão ser suportados com a libertação de Ca induzida nos ciclos de lavagem, onde a fixação ineficiente e consequente libertação do metal conduz a uma diminuição de sítios ativos do adsorvente; consequentemente, poderá conduzir à presença maioritária singular da matriz carbonácea, evidenciando um comportamento idêntico aos biocarvões não modificados.

4.2.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

No concernente às quantidades de metal impregnado libertado para a solução aquosa, aquando da realização dos ensaios de adsorção, estas encontram-se quantificadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Desenho Experimental: determinação de metais em solução.

Biocarvão	Metal Impregnado	Concentração do Metal (mg·L ⁻¹)
1	Ca	44,6
2		9,0
3		45,2
4		38,9
5	Mg	28,7
6		37,2
7		29,0
8		35,9

Com base nos resultados obtidos, importa primordialmente aludir que a baixa quantidade de Ca libertada pelo Biocarvão 2 pode ser fundamentada com o seu ínfimo rendimento (0,5 %, que se traduziu numa massa final de biocarvão de 41,5 mg), o qual inviabilizou o decorrer dos ensaios de adsorção com a quantidade de material normal e imposta aos demais (90 mg em cada duplicado). Por este motivo, o mesmo será desprezado na discussão generalizada dos resultados.

De um modo transversal é possível inferir que todos os biocarvões, independentemente do metal impregnado, assistem a uma libertação do mesmo aquando do contacto promovido com a solução aquosa; inclusive, é possível verificar que biocarvões sujeitos a um tratamento térmico de menor temperatura – Biocarvão 1 (44,6 mg·L⁻¹), Biocarvão 3 (45,2 mg·L⁻¹), Biocarvão 6 (37,2 mg·L⁻¹) e Biocarvão 8 (35,9 mg·L⁻¹), – são detentores das maiores concentrações do respetivo metal libertado para a solução. O sucedido poderá possivelmente ser justificado com uma menor estabilização do metal em estruturas cristalinas na matriz do material, enquanto resultado de um tratamento térmico decorrente a 350 °C.

Importa, no entanto, enfatizar que, ainda que ocorra libertação dos metais outrora presentes no biocarvão, a mesma não se constitui como uma condicionante inerente à sua aplicação uma vez que ambos os metais encontram-se comumente presentes em águas naturais; em Portugal, por exemplo, as concentrações máximas de Ca e Mg recomendadas para águas de consumo – as quais apresentam comumente limites mais baixos – são de 100 e 50 mg·L⁻¹, respetivamente [93]. Todos os biocarvões apresentam valores inferiores aos supramencionados.

4.2.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS RETIDOS NO BIOCARVÃO

Após o findar do processo de síntese dos biocarvões, e paralelamente aos ensaios de adsorção, foi determinada a quantidade de metal incorporado em cada um dos adsorventes produzidos. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Desenho Experimental: determinação de metais na composição dos biocarvões.

Biocarvão	Metal Impregnado	Quantidade do Metal no Biocarvão ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	Ca	44,1
2		-
3		51,6
4		28,1
5	Mg	239,1
6		143,6
7		298,1
8		174,9

Atentando aos resultados acima apresentados, é possível, de um modo transversal, evidenciar uma maior incorporação de Mg nos biocarvões modificados comparativamente aos impregnados com Ca; os presentes resultados possibilitam atestar a teoria previamente enunciada de que a incorporação de Ca na matriz não se apresenta como eficiente – o metal acaba por ser libertado aquando dos ciclos de lavagem –, o que corrobora, consequentemente, a fraca capacidade de adsorção de P destes biocarvões perante a perda de sítios ativos. Relativamente ao Biocarvão 2, uma vez que o seu ínfimo rendimento de produção não justifica a sua ulterior adoção, resultado das condições processuais impostas, a presente e subseqüentes análises foram invalidadas por falta de material para o normal decorrer das mesmas.

Sob outro enfoque, importa agora relevar que, no concernente aos biocarvões impregnados com Mg e sintetizados a uma temperatura superior (Biocarvão 5 e Biocarvão 7, ambos a 850 °C), estes apresentam valores de teor de Mg quase duplamente superiores de concentração de Mg incorporado face aos produzidos a 350 °C (Biocarvão 6 e Biocarvão 8); o sucedido poderá ser justificado pela: i) maior degradação da própria biomassa aquando da adoção de temperaturas mais elevadas, o que, dedutivamente, potencia um aumento do teor de Mg no adsorvente; ii) melhor estabilização do próprio Mg na matriz da própria cortiça sob a forma de óxidos cristalinos (MgO) [94].

4.2.5. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A -196 °C

As isotérmicas de adsorção-dessorção em N₂ a -196 °C foram desenvolvidas de modo a possibilitar uma melhor compreensão dos resultados obtidos relativos às diferentes capacidades de adsorção apresentadas pelos diferentes biocarvões modificados. Posto isto, na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos para a área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_P) intrínsecos a cada um dos biocarvões produzidos na presente etapa.

Tabela 10 – Desenho Experimental: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.

Biocarvão	$S_{BET} \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}) \pm 5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_P, P/P_0 = 0.99 \text{ (cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
1	12	0,03
2	-	-
3	18	0,03
4	516	0,58
5	59	0,21
6	61	0,29
7	68	0,30
8	54	0,23

Como demonstrado na Tabela 10, é possível constatar que a S_{BET} referente a todos os biocarvões impregnados com Mg foi bastante similar entre si, tendo inclusive mais que duplicado o seu valor quando em comparação com a biomassa (Tabela 4). Estes resultados confirmam que os valores da capacidade de adsorção inerente a cada um destes biocarvões estão relacionados com a S_{BET} , já que à semelhança deste parâmetro, também ela se apresentou como transversalmente similar (compreendida entre 4,89 e 6,71 mg·g⁻¹).

Contrapondo-se aos biocarvões suprarreferidos, os biocarvões impregnados com Ca apresentaram entre si resultados díspares; enquanto o Biocarvão 1 e Biocarvão 3 – ambos com tratamentos térmicos em atmosfera de N₂ a 350 °C – assistiram a uma diminuição da sua área superficial específica (12 e 18 m²·g⁻¹) comparativamente aos grânulos de cortiça (25 m²·g⁻¹), o Biocarvão 4 apresenta um resultado auspicioso, sendo detentor da maior área superficial de entre todos os biocarvões sintetizados (516 m²·g⁻¹).

No respeitante ao Biocarvão 1 e Biocarvão 3, ainda que a presença do Ca confira estabilidade térmica à biomassa aquando do tratamento térmico – ressaltado na Figura 15 –, porém, sem que este último potencie a sua eficiente incorporação na biomassa – como fundamentado previamente – é possível depreender que seria expectável que as suas propriedades texturais se assemelhem às do Biocarvão P_C350_N₂ (detentor de uma S_{BET} de 14 m²·g⁻¹).

Por outro prisma, a presença sincrónica de CO₂ e de uma temperatura de 850 °C no tratamento térmico do Biocarvão 4, promovem – à semelhança do inferido na análise do Biocarvão P_C850_CO₂ – a libertação e difusão de gases, o que se traduz na consequente destruição e ampliação dos alvéolos corticais e no desenvolvimento de micro e mesoporosidade. Ademais, quando em consideração que a presença do Ca confere uma estabilidade térmica significativa à própria biomassa (Figura 3), é plausível inferir que, a par de uma maior quantidade de material suscetível de desenvolver porosidade aquando do tratamento térmico, é inclusive estimulado um desenvolvimento mais acentuado uma vez que a degradação da matéria orgânica encontra-se retardada pela presença do metal.

Na Figura 17 e na Figura 18 são apresentadas a distribuição do tamanho de poros dos biocarvões impregnados com Ca e Mg, respetivamente, sendo equitativamente aduzida, enquanto termo comparativo, a distribuição do tamanho de poros da biomassa utilizada.

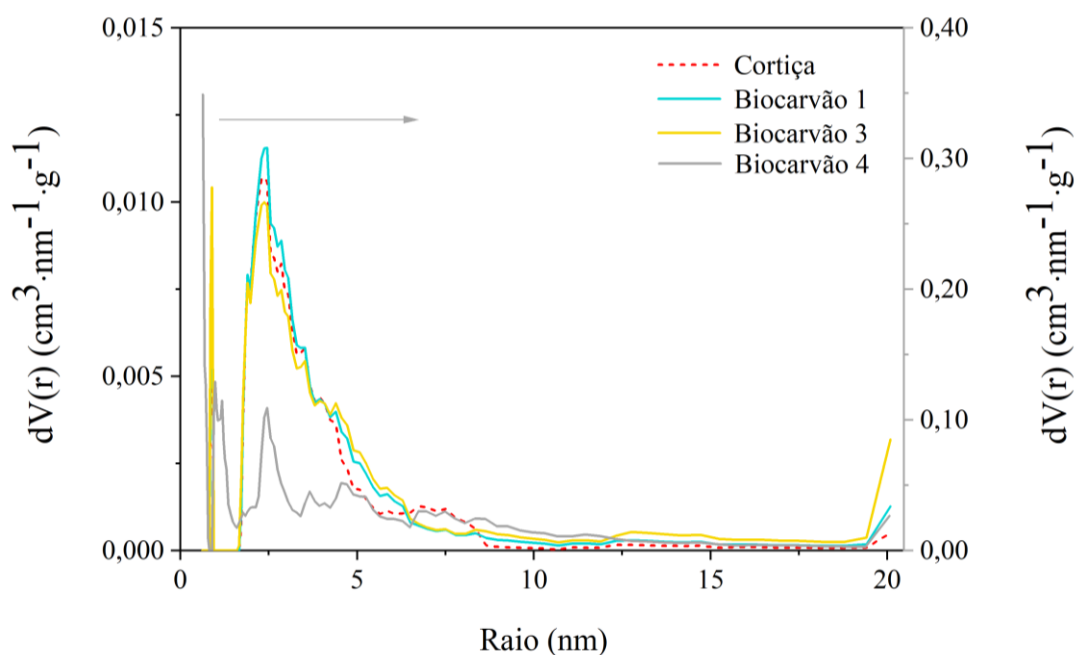


Figura 17 – Desenho Experimental: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões impregnados com Ca.

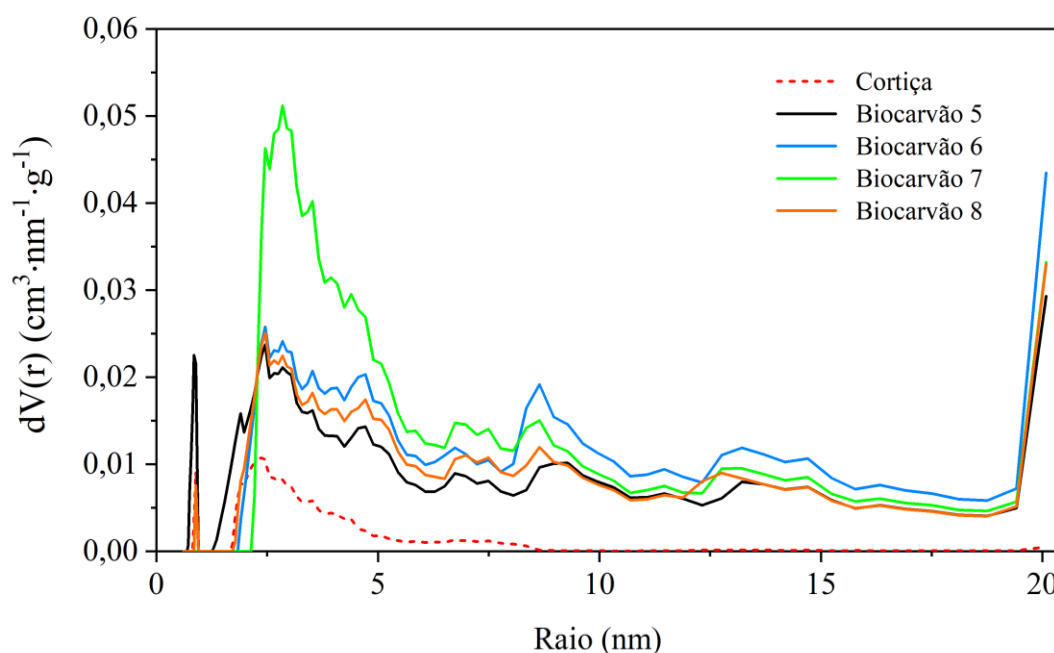


Figura 18 – Desenho Experimental: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões impregnados com Mg.

Nas Figura 17, a par de evidenciada a similaridade da distribuição do tamanho de poros do Biocarvão 1 e do Biocarvão 3 comparativamente à da biomassa, é tal-qualmente demonstrado o desenvolvimento de micro e mesoporosidade do Biocarvão 4, graficamente representado pela falta de curva de inflexão no principiar da análise.

Na Figura 18, referente aos biocarvões impregnados com Mg, é possível denotar a evidente superioridade da quantidade de poros presentes nos mesmos quando em comparação com os grânulos de cortiça. O Biocarvão 7 acarreta particular destaque, o qual assoma com uma quantidade de poros na zona dos 2-3 nm significativamente superior à expressa pelos demais. Tal poderá advir do tratamento térmico impingido a esse mesmo ensaio, que, ainda que símile ao inferido ao Biocarvão 5 (ambos decorrentes a uma temperatura de 850 °C em atmosfera de N₂), o primeiro permaneceu no patamar 3 h ao contrário do Biocarvão 5, que apenas permaneceu 1 h. Este aumento de permanência no patamar potencia uma maior degradação da própria biomassa, que ainda que sustentada pela presença do metal, promove lentamente o desenvolvimento de porosidade.

4.2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Esta análise teve como principal finalidade averiguar a estabilidade térmica dos biocarvões modificados produzidos na presente etapa bem como quantificar o teor de material volátil, carbono fixo e cinzas (matéria inorgânica) intrínseco a cada um dos biocarvões; a biomassa foi igualmente analisada e encontra-se aqui apresentada de modo a possibilitar o estabelecimento de comparações. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Desenho Experimental: análise termogravimétrica dos biocarvões.

Biocarvão	V (%)	C _F (%)	CS (%)
Biomassa	96	3	1
1	64	22	14
2	-	-	-
3	60	24	17
4	40	28	32
5	28	16	56
6	48	12	40
7	23	15	62
8	49	14	37

Assente nos valores demonstrados na Tabela 11, e concretamente nos valores patenteados pelos biocarvões impregnados com Ca, é possível afirmar que:

i) o teor de V dos biocarvões sintetizados em temperaturas de pirólise inferior (Biocarvão 1 e Biocarvão 3, ambos a 350 °C) apresentam valores superiores comparativamente ao Biocarvão 4 – o qual foi sujeito a uma temperatura de 850 °C; os resultados obtidos advêm dedutivamente de uma menor degradação da biomassa aquando do tratamento térmico imposto;

ii) o teor de CS do Biocarvão 4 é expressivamente superior relativamente aos demais, presumivelmente sequente da presença de CO₂ na atmosfera controlada da pirólise. Enquanto o C tende a ficar retido sob a forma de carbonato em associação com o Ca (composto este mais pesado e mais estável), o O tende a ocasionar a formação de óxidos e hidróxidos;

iii) o diminuto valor do teor de CS do Biocarvão 1 e do Biocarvão 3 possibilitam evidenciar a fraca incorporação do Ca na estrutura de carbono.

No respeitante aos biocarvões impregnados com Mg é possível inferir que: i) a adoção de temperaturas de pirólise de 850 °C (Biocarvão 5 e Biocarvão 7) promoveu uma maior degradação da estrutura orgânica da biomassa ante os adsorventes sintetizados a 350 °C (Biocarvão 6 e Biocarvão 8) – evidenciado pelo menor valor do teor de V; ii) o CS – o qual engloba o teor de metal, a matriz de carbono inorgânica (carbonatos), óxidos, hidróxidos e possíveis impurezas da estrutura – é superior nos ensaios de Mg face aos impregnados com Ca, resultado de uma eficiente incorporação do metal na biomassa.

Na Figura 19 e Figura 20 são apresentados os termogramas dos biocarvões impregnados com Ca e Mg, respetivamente.

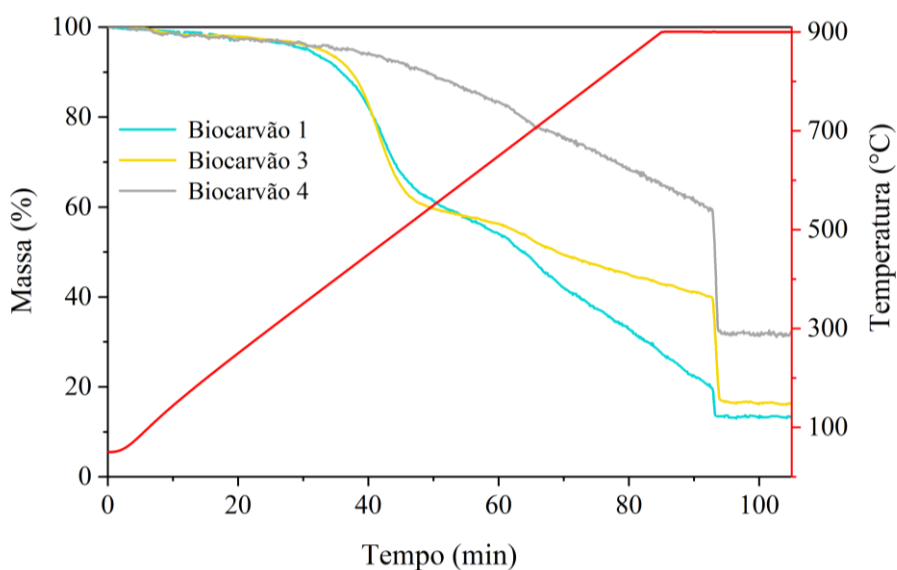


Figura 19 – Desenho Experimental: termograma dos biocarvões impregnados com Ca.

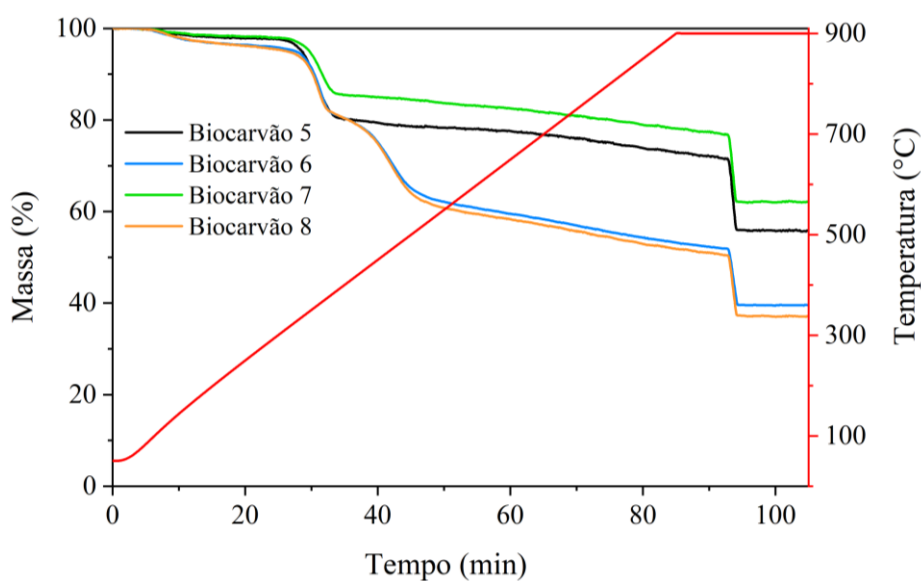


Figura 20 – Desenho Experimental: termograma dos biocarvões impregnados com Mg.

4.2.7. ANÁLISE ELEMENTAR

Na análise elementar foi possível identificar o teor de O, C, H e N inerente a cada um dos biocarvões sintetizados na presente etapa, cujos resultados se encontram listados na Tabela 12. A par dos adsorventes, encontram-se de igual modo aduzido os resultados obtidos para a biomassa original, os quais foram incorporados na análise com a pretensão de se constituir como um termo comparativo.

Tabela 12 – Desenho Experimental: análise elementar dos biocarvões.

Biocarvão	O (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Biomassa	29	63	7	1
1	22	52	7	0
2	-	-	-	-
3	24	50	6	0
4	16	36	3	1
5	24	14	3	0
6	32	24	4	0
7	20	12	2	0
8	28	33	5	0

De modo transversal, é possível constatar uma diminuição do teor de O, C, H e N, a qual poderá advir: i) da degradação da matéria orgânica induzida aquando do tratamento térmico imposto à produção de cada biocarvão; ii) da incorporação do metal na estrutura primária da biomassa, o qual infere dedutivamente uma diminuição do teor dos demais elementos comparativamente aos grânulos de cortiça.

No respeitante aos biocarvões impregnados com Ca, importa aludir a um valor superior do teor de C e H comparativamente aos demais, a qual poderá ser explicada pela libertação do metal aquando dos ciclos de lavagem. De modo a suportar a teoria enunciada, aquando do somatório dos diferentes teores afetos a cada adsorvente, é evidenciada uma maior proximidade destes – nomeadamente do Biocarvão 1 e Biocarvão 3 – dos 100 %, induzindo a presença de um teor de metal impregnado e estruturas minerais associadas consideravelmente inferior aos sintetizados na presença de Mg.

De alargar que os elementos químicos determinados na presente etapa correspondem à composição química dos grânulos de cortiça (matéria orgânica), os quais perfizeram a totalidade da composição da sua estrutura.

Por outro prisma, é dedutível que a incorporação dos metais na biomassa implique a diminuição do teor expresso pelos elementos químicos analisados comparativamente à análise da biomassa; porém, aquando do somatório do teor dos diferentes elementos inerentes à presente etapa, com os valores respetivamente patenteados no teor de CS da TGA, é possível asseverar a complementaridade de resultados. Ou seja, a par de ser possível inferir que o teor de metal incorporado se constitui como o principal contribuinte para o teor de CS, é equitativamente possível obter a constituição elementar de cada adsorvente sintetizado.

Da sua junção resulta uma estimativa da composição química inerente a cada biocarvão, à qual acrescem dedutivamente os erros de medição associados a cada equipamento empregue.

4.2.8. CONSIDERAÇÕES – DESENHO EXPERIMENTAL

Uma vez obtidos os resultados pregressos foi possível perceber quais os parâmetros que, na generalidade da linha processual, apresentam maior influência nas duas variáveis em análise – sendo estes o sal impregnado (admitido como fator de maior influência em ambas as variáveis), a temperatura e o gás incutidos aquando do tratamento térmico. Destarte, a par de ser possível consolidar a adoção do Mg como metal preferencial aquando da impregnação da biomassa – fruto dos resultados promissores evidenciados pelos biocarvões perquiridos na sua presença comparativamente ao Ca –, foi equitativamente possível estabelecer as condições a impor nos demais parâmetros para desenvolvimentos das etapas de otimização subsequentes, as quais encontram-se apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições estabelecidas para os ensaios de otimização seguintes.

Parâmetro	Condição
Duração da Pirólise (h)	1
Sal Impregnado	Magnésio
Duração da Impregnação (h)	2
Rampa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	10

Os parâmetros precedentes foram estabelecidos tendo por base a maximização da eficiência energética do processo (menor duração do tratamento térmico e da própria impregnação), promovendo simultaneamente uma aceleração do processo de síntese dos próprios biocarvões comparativamente ao resultante dos patamares exclusivos.

Por conseguinte, e atentando aos restantes parâmetros identificados como fatores de maior influência (temperatura e gás da pirólise) nas variáveis analisadas, a segunda otimização (Estudo Temperatura-Gás) do troço processual foi desenvolvida com a pretensão de melhor compreender o seu impacto, quer no rendimento de produção, quer na capacidade de adsorção dos biocarvões, após o estabelecer dos parâmetros precedentes. Assim sendo, com base nos patamares previamente impostos no desenho experimental para ambos os parâmetros – Temperatura (350 ou 850 $^{\circ}\text{C}$) e Gás da Pirólise (atmosfera de N_2 ou 12,5 % de CO_2 em N_2) – foi delineada a produção de 4 biocarvões com diferentes combinações de gases e temperaturas, os quais se encontram aludidos na Tabela 14.

De allear que, à semelhança do adotado nos biocarvões primos, os biocarvões do Estudo Temperatura-Gás foram denominados de acordo com a nomenclatura BIO_CT_G – em que “BIO_C” reforça o conceito de biocarvão sintetizado a partir de grânulos de cortiça, “T” e “G” a temperatura e atmosfera gasosa adotada no tratamento térmico, respetivamente.

Tabela 14 - Condições impostas à síntese dos biocarvões do Estudo Temperatura-Gás.

Biocarvão	Temperatura (°C)	Gás da Pirólise
BIO_C350_N ₂	350	N ₂
BIO_C850_N ₂	850	N ₂
BIO_C350_CO ₂	350	CO ₂ N ₂
BIO_C850_CO ₂	850	CO ₂ N ₂

Concludentemente, importa denotar que a combinação das condições estabelecidas e delineadas na presente análise correspondem precisamente às que foram previamente adotadas na síntese do Biocarvão 5, motivo pelo qual a sua denominação foi adaptada à nova etapa de otimização – BIO_C850_N₂; no subcapítulo ulterior a sua análise vai equitativamente ser reiterada em conjunto com os demais biocarvões acima delineados.

4.3. RESULTADOS OBTIDOS – ESTUDO TEMPERATURA-GÁS

4.3.1. SÍNTESE DOS BIOCARVÕES

No que diz respeito à síntese dos biocarvões delineados para a presente etapa – com base nas condições impostas à linha processual estipuladas no subcapítulo precedente –, encontra-se apresentado na Figura 21 o rendimento de produção inerente à produção de cada adsorvente.

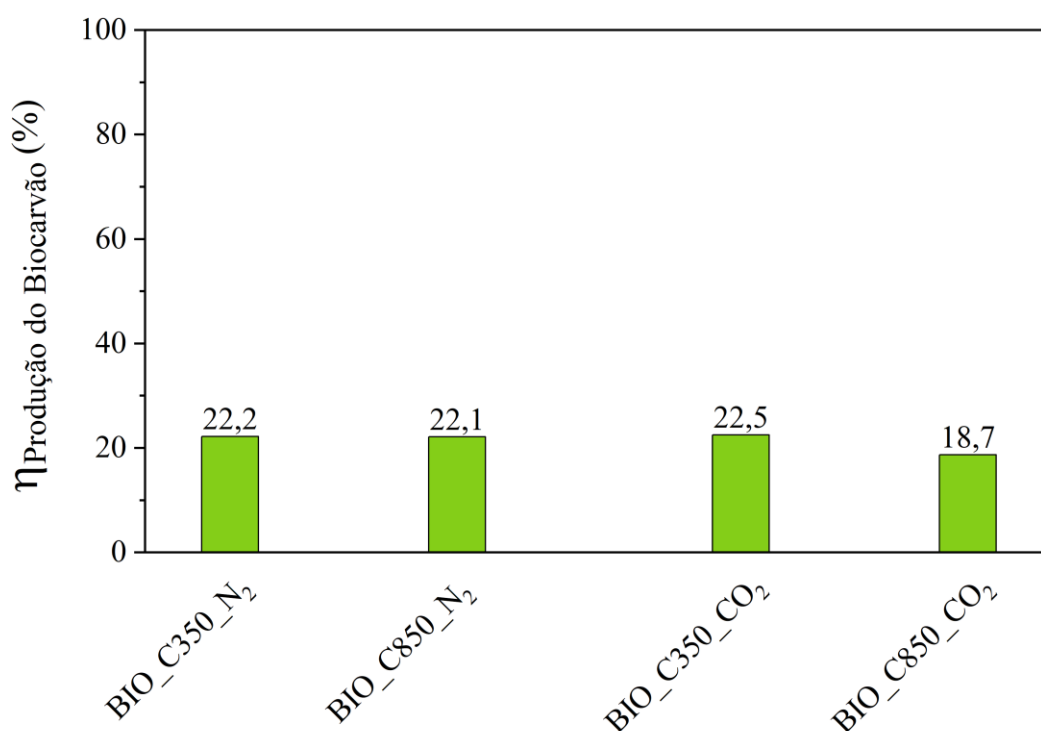


Figura 21 – Estudo Temperatura-Gás: rendimento de produção dos biocarvões.

Atentando à figura, é possível comprovar uma homogeneidade de resultados obtidos para o rendimento de produção dos biocarvões, os quais são inclusive similares aos apresentados pelos biocarvões impregnados com Mg na etapa pregressa; no entanto, é possível notar uma ligeira diminuição deste parâmetro no caso do BIO_C850_CO₂. À semelhança do depreendido para a síntese de biocarvões precedentes, a sua diminuição poderá ser fundamentada pela presença tautócrona de CO₂ a uma temperatura elevada (no caso em particular, a 850 °C); a maior difusão e libertação de gases promove uma maior degradação da estrutura carbonácea da biomassa aquando do tratamento térmico, induzindo consequentemente um decréscimo no rendimento inerente à síntese deste biocarvão [90].

4.3.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO ADSORVIDO

Uma vez sintetizados, foi possível proceder à determinação da capacidade de adsorção de P inerente a cada um dos biocarvões; os resultados respeitantes à presente etapa encontram-se apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Estudo Temperatura-Gás: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.

Biocarvão	q (mg·g ⁻¹)
BIO_C350_N ₂	6,01
BIO_C850_N ₂	4,89
BIO_C350_CO ₂	5,93
BIO_C850_CO ₂	12,43

Como evidenciado na tabela precedente, o BIO_C850_CO₂ – contrapondo-se à homogeneidade de resultados evidenciados pelos demais biocarvões, inclusive semelhantes aos biocarvões impregnados com Mg da etapa precedente –, viu a sua capacidade de adsorção alteada, cujo valor se fixou em 12,43 mg·g⁻¹. Tendo em consideração de que nas condições laboratoriais impostas à determinação de P o valor da quantidade adsorvida apenas poderia atingir um teto máximo de 12,50 mg·g⁻¹, é possível asseverar que a remoção de P da solução aquosa sobrechegou praticamente na íntegra. Na Figura 22 são apresentadas as respetivas percentagens de remoção de P da solução aquosa inerentes a cada biocarvão.

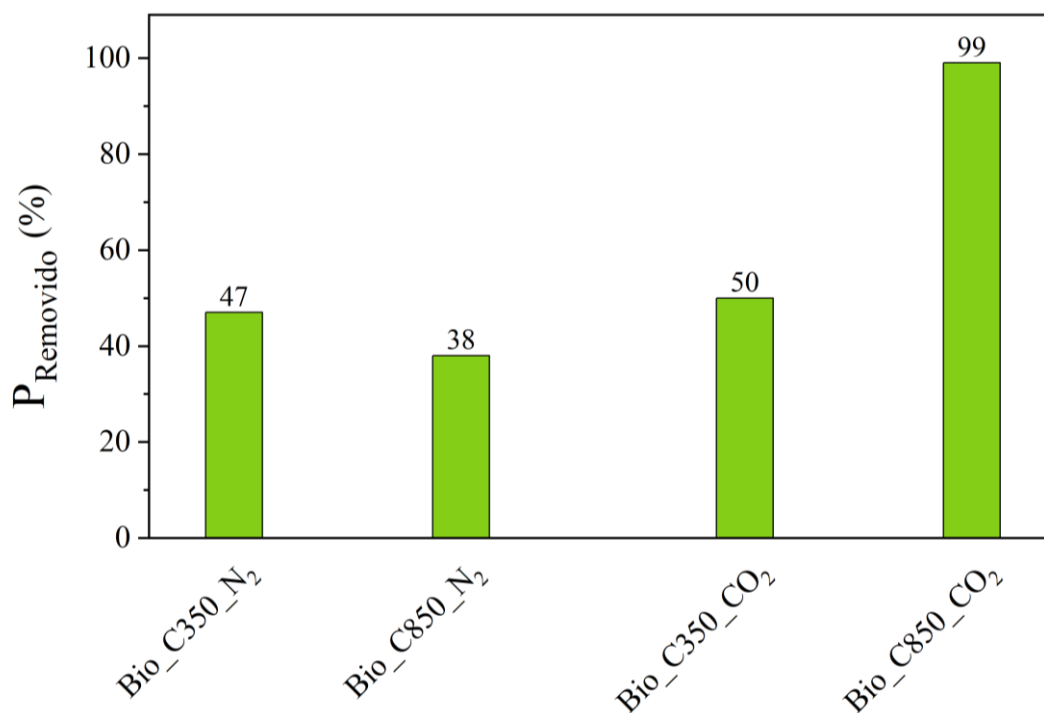


Figura 22 – Estudo Temperatura-Gás: percentagem de remoção de P dos biocarvões.

4.3.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

A concentração de Mg libertada para a solução aquosa, e determinada por EAA, encontra-se apresentada na Tabela 16; com base na mesma, é possível inferir que, de um modo transversal e conciso, os biocarvões submetidos a um tratamento térmico em atmosfera de N₂ apresentaram valores de concentração de Mg generalizadamente superiores comparativamente aos sintetizados na presença de CO₂. O sucedido poderá encontrar o seu fundamento precisamente aquando do tratamento térmico, onde a presença de CO₂ utilizada nos mesmos, ao promover o desenvolvimento de porosidade e a possível formação de carbonatos ou complexos minerais mais estáveis de Mg, promove uma melhor incorporação deste na estrutura, impedindo a sua ulterior libertação.

Tabela 16 – Estudo Temperatura-Gás: determinação de Mg em solução.

Biocarvão	Concentração de Mg (mg·L⁻¹)
BIO_C350_N ₂	50,0
BIO_C850_N ₂	50,2
BIO_C350_CO ₂	29,8
BIO_C850_CO ₂	39,2

Ainda com enfoque nos biocarvões sintetizados na presença de CO₂, a disparidade de resultados obtidos poderá ser suportada com a temperatura utilizada na pirólise, onde a superior degradação da biomassa promovida no BIO_C850_CO₂ potencia um sequente aumento do teor de Mg no próprio biocarvão, podendo justificar uma maior libertação do metal aquando do contacto com a solução de P relativamente à libertada pelo BIO_C350_CO₂.

4.3.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS RETIDOS NO BIOCARVÃO

Na Tabela 17 encontra-se apresentada a quantidade de Mg incorporada em cada biocarvão sintetizado, a qual foi determinada por digestão ácida de cada adsorvente.

Tabela 17 – Estudo Temperatura-Gás: determinação de Mg na composição dos biocarvões.

Biocarvão	Quantidade de Mg no Biocarvão (mg·g ⁻¹)
BIO_C350_N ₂	177,3
BIO_C850_N ₂	239,1
BIO_C350_CO ₂	178,6
BIO_C850_CO ₂	385,4

Atentando aos resultados apresentados na Tabela 17, é plausível depreender:

i) o tratamento térmico dos adsorventes entrecorridos a uma temperatura inferior (BIO_C350_N₂ e BIO_C350_CO₂), independentemente do gás da pirólise, traduziu-se num menor teor de Mg; resultado, quer da menor degradação da biomassa, quer da menor estabilização do Mg na própria estrutura;

ii) a 850 °C, o tratamento térmico na presença de CO₂ (BIO_C850_CO₂) possibilitou uma incorporação do metal notoriamente superior comparativamente ao ensaio decorrido na sua ausência (BIO_C850_N₂); o desenvolvimento de porosidade e a formação de complexos cristalinos de Mg (de que poderão ser exemplo as nanopartículas de MgO) incitado pelo conciliar destes dois parâmetros poderá coadjuvar a fixação de Mg – o enunciado poderá ser suportado na Tabela 16, onde é evidenciada uma maior libertação de Mg por parte do BIO_C850_N₂ face ao BIO_C850_CO₂;

iii) a elevada concentração de Mg no BIO_C850_CO₂ (385,4 mg·g⁻¹) promove o aumento da quantidade de sítios ativos para adsorção no biocarvão, favorecendo consequentemente a fixação do ião PO₄³⁻ – este resultado possibilita suportar a capacidade de adsorção substancialmente superior deste biocarvão em detrimento dos restantes.

4.3.5. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A -196 °C

Na presente etapa de caracterização foi quantificada a área superficial específica (S_{BET}) característica de cada biocarvão bem como o seu volume total de poros (V_P). O melhor entendimento dos respetivos parâmetros possibilita tecer considerações sobre as respetivas propriedades texturais e a sua possível influência na capacidade de adsorção de P. Posto isto, na Tabela 18 são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros sobreditos.

Tabela 18 – Estudo Temperatura-Gás: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.

Biocarvão	$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1}) \pm 5 m^2 \cdot g^{-1}$	$V_P, P/P_0 = 0.99 (cm^3 \cdot g^{-1})$
BIO_C350_N ₂	30	0,23
BIO_C850_N ₂	59	0,21
BIO_C350_CO ₂	35	0,20
BIO_C850_CO ₂	176	0,30

Com base na informação da Tabela 18, é de alargar o valor apresentado pelo BIO_C850_CO₂, o qual aumentou significativamente a sua S_{BET} (176 m²·g⁻¹); como suportado em biocarvões pregressos (Biocarvão P_C850_CO₂ – Tabela 4 e Biocarvão 4 – Tabela 13), e atentando a que também este foi sintetizado com 12,5 % de CO₂ em N₂ a uma temperatura elevada, seria expectável que a S_{BET} fosse consideravelmente superior aos demais enquanto resultado do desenvolvimento de micro e mesoporosidade induzido pela libertação/difusão de gases incitada.

A par do suprarreferido, a S_{BET} patenteada pelo BIO_C850_CO₂, aliada à eficiente incorporação de Mg (385,4 mg·g⁻¹, Tabela 17), possibilitam suportar a existência de uma quantidade superior de sítios ativos comparativamente aos demais biocarvões, o que indubitavelmente favorece a adsorção de P e suporta o resultado obtido para a q (12,43 mg·g⁻¹).

Na Figura 21 é apresentada a distribuição do tamanho de poros – obtida pelo método de DFT –, onde se evidencia a similaridade desta entre o BIO_C350_N₂, o BIO_C850_N₂, BIO_C350_CO₂, é mormente notório o desenvolvimento de mesoporosidade no BIO_C850_CO₂ para uma largura de metade do poro compreendida entre 2-3 nm; a par do sobredito, revela-se pertinente aludir à presença de microporosidade neste último, a qual é evidenciada no principiar da análise para uma largura de metade do poro de 0,66 nm.

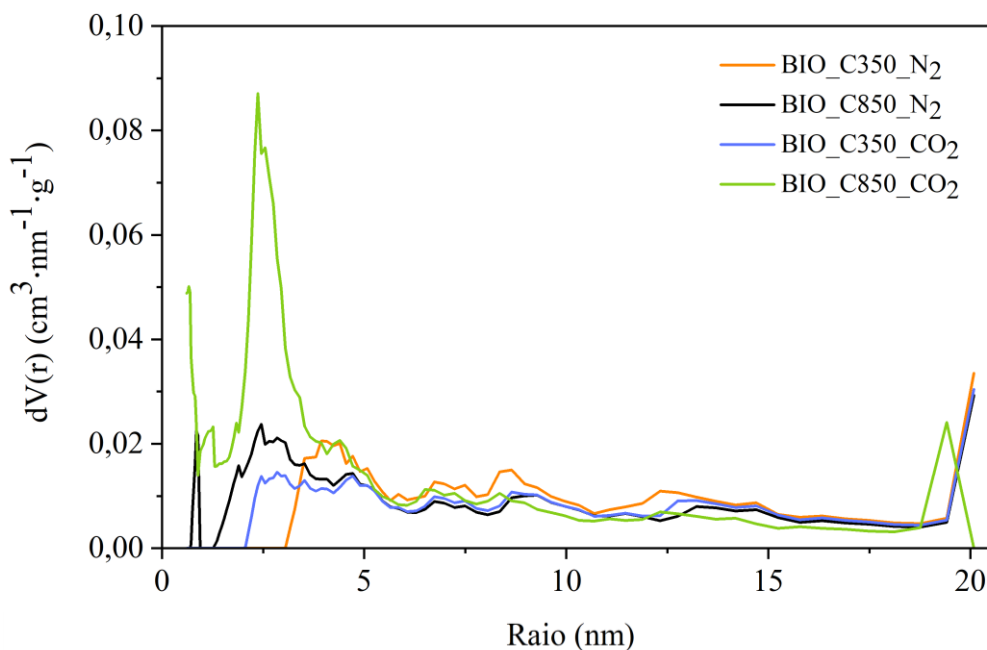


Figura 23 – Estudo Temperatura-Gás: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões.

4.3.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Tabela 19 são apresentados os resultados obtidos na análise imediata por TGA para os biocarvões em análise.

Tabela 19 – Estudo Temperatura-Gás: análise termogravimétrica dos biocarvões.

Biocarvão	V (%)	C _F (%)	CS (%)
BIO_C350_N ₂	53	14	33
BIO_C850_N ₂	28	16	56
BIO_C350_CO ₂	50	15	35
BIO_C850_CO ₂	22	8	70

Com base nos resultados da Tabela 19, é possível aferir: i) os biocarvões resultantes de tratamentos térmicos a 350 °C (BIO_C350_N₂ e BIO_C350_CO₂) apresentam maior teor de V (53 e 50 %, respetivamente), efeito da menor degradação da biomassa ante os sintetizados a 850 °C; ii) o teor de CS (matéria inorgânica que inclui o teor de Mg) do BIO_C850_CO₂ foi consideravelmente superior ao patenteado pelos demais biocarvões (70 %), reforçando a eficiente incorporação do Mg na estrutura da biomassa.

Na Figura 24 são apresentados os termogramas respeitantes a cada um dos biocarvões sintetizados no Estudo Temperatura-Gás.

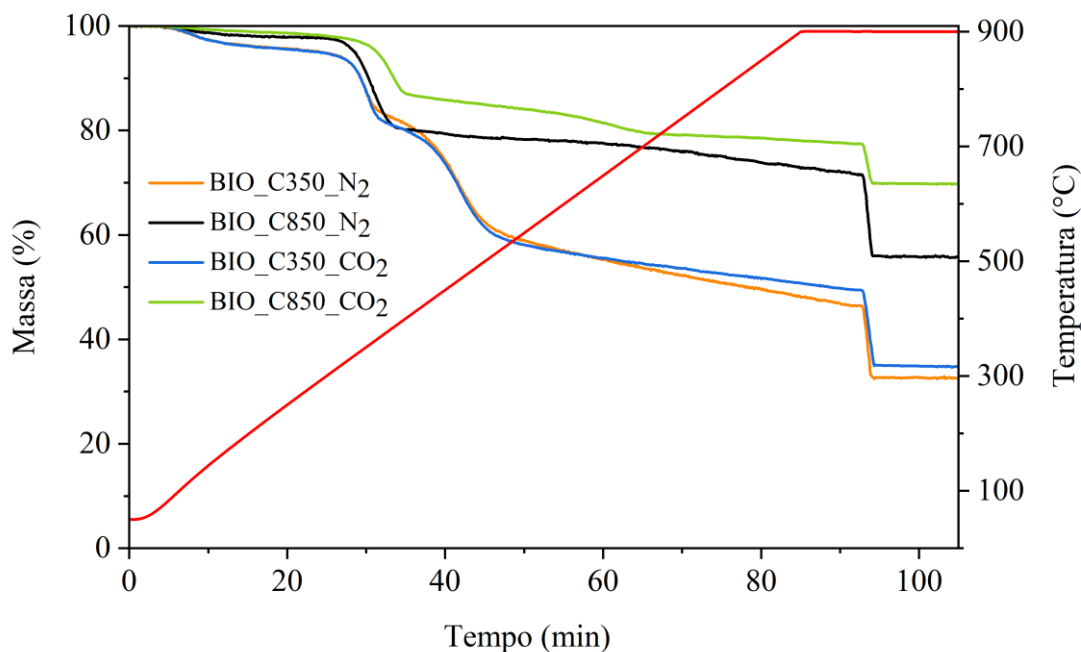


Figura 24 – Estudo Temperatura-Gás: termograma dos biocarvões.

Na Figura 24 é possível aferir a estabilidade térmica do material sintetizado; se por um lado é possível afirmar que até aos 300 °C todos os biocarvões inerentes à presente análise evidenciam o mesmo comportamento, após a mesma, a estabilidade térmica dos adsorventes diverge significativamente. Assim sendo, é possível inferir que:

- A estabilidade térmica dos biocarvões sintetizados a 350 °C é semelhante em todo o decorrer da análise, tendo ambos apresentado uma perda de massa em torno de 70 % após o findar da análise. A estabilidade térmica inerente aos mesmos é notoriamente inferior à efetivada pelos demais, consequência da menor degradação da biomassa aquando do tratamento térmico – que dedutivamente se retrata numa maior perda de massa após os 350 °C;
- No caso dos biocarvões sintetizados a 850 °C, estes apresentaram uma estabilidade térmica semelhante até ao findar da primeira isotérmica em N₂ – ambos com uma perda de massa em torno de 25 %. Porém, após a utilização da segunda atmosfera em atmosfera oxidante, a sua estabilidade térmica divergiu, tendo a perda de massa final sido fixada em 40 e 30 % para o BIO_C850_N₂ e BIO_C850_CO₂, respetivamente. Esta diferenciação advém da incorporação de CO₂ na atmosfera de síntese do segundo, a qual promove a formação de complexos cristalinos de Mg, responsáveis por conferir um maior grau de estabilidade à própria amostra decorrente da melhor incorporação de Mg na sua estrutura.

4.3.7. CONSIDERAÇÕES – ESTUDO TEMPERATURA – GÁS

Atendendo aos resultados promissores evidenciados pelo BIO_C850_CO₂, foi possível consolidar a pertinência da adoção de CO₂ na atmosfera controlada aliada a temperaturas elevadas (850 °C) aquando do tratamento térmico; o seu conciliar promoveu o aumento da S_{BET} (176 m²·g⁻¹), instigado pelo desenvolvimento de micro e mesoporosidade ($V_P = 0,30$ cm³·g⁻¹) bem como possibilitou uma eficiente incorporação do Mg na biomassa (385,4 mg·g⁻¹). A sua aplicabilidade permitiu alcançar uma q de 12,43 mg·g⁻¹, traduzida numa remoção de 99 % de P em solução aquosa.

Deste modo, a terceira etapa de otimização foi desenvolvida com a pretensão de atestar se a adoção de temperaturas de pirólise inferiores a 850 °C, porém superiores a 350 °C (BIO_C350_CO₂), em combinação com a utilização de CO₂ no fluxo gasoso, possibilita obter resultados equitativamente promissores com recurso a um menor dispêndio energético.

4.4. RESULTADOS OBTIDOS – OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA

4.4.1. SÍNTESE DOS BIOCARVÕES

Com base no enunciado nas considerações pregressas, na presente etapa de otimização foram sintetizados dois novos biocarvões similares ao BIO_C850_CO₂, onde a temperatura utilizada no tratamento térmico se constituiu como o único parâmetro variável; as temperaturas impostas foram estabelecidas com base no termograma da amostra de Mg em atmosfera oxidante (Figura 3) e correspondem a um intervalo de temperaturas precedente e ulterior a uma maior instabilidade térmica do material: 450 e 600 °C. Os biocarvões produzidos foram denominados por BIO_C450_CO₂ e BIO_C600_CO₂, cuja nomenclatura segue o adotado previamente para os biocarvões da primeira otimização.

Dessarte, na Figura 25, a par de evidenciado o rendimento de produção dos biocarvões delineados, o BIO_C850_CO₂ é tal-qualmente apresentado enquanto termo comparativo.

Como é possível constatar, os adsorventes sintetizados a 450 e 600 °C apresentam um aumento transversalmente significativo no rendimento de produção face ao BIO_C850_CO₂, equiparando-se inclusive ao apresentado pelo BIO_C350_CO₂ (22,5 %, Figura 21). Este aumento poderá ser justificado com uma menor degradação da biomassa inferido pela adoção de uma temperatura do patamar de pirólise inferior ao utilizado no BIO_C850_CO₂.

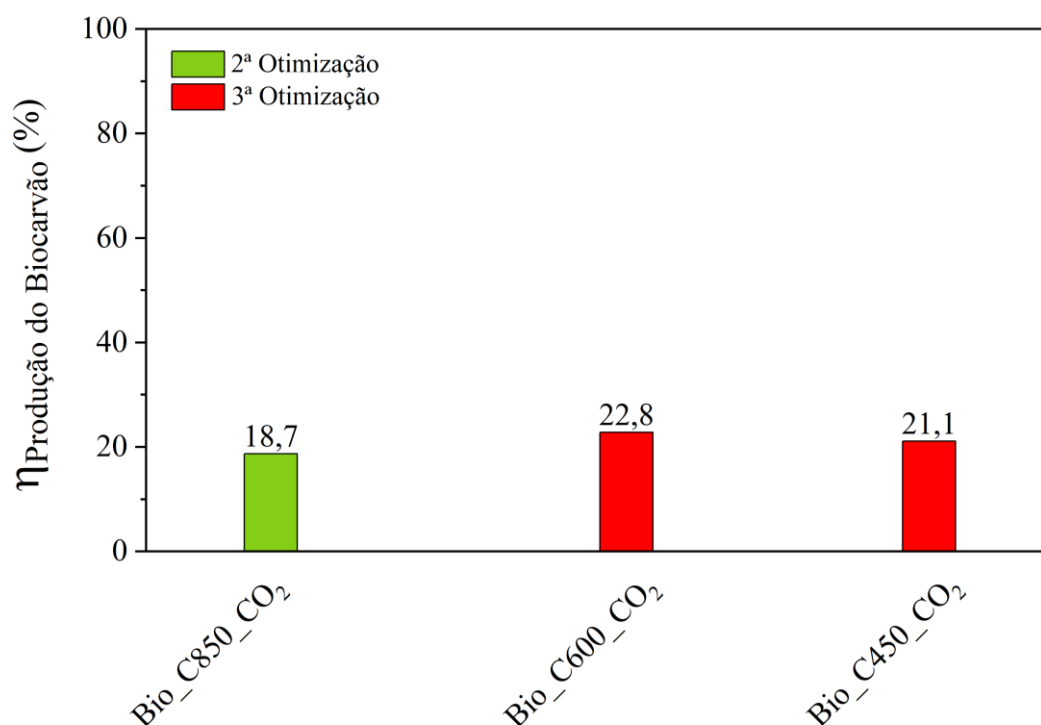


Figura 25 – Otimização da Temperatura: rendimento de produção dos biocarvões.

4.4.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO ADSORVIDO

Uma vez findada a etapa de síntese dos biocarvões, o BIO_C450_CO₂ e BIO_C600_CO₂ foram submetidos a ensaios de adsorção – aos quais foram dedutivamente impostas condições de operação similares a ensaios pregressos – com a pretensão de determinar a capacidade de adsorção inerente a cada um dos adsorventes, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Otimização da Temperatura: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.

Biocarvão	q (mg·g ⁻¹)
BIO_C850_CO ₂	12,43
BIO_C600_CO ₂	12,33
BIO_C450_CO ₂	5,46

Como demonstrado, o BIO_C450_CO₂ e BIO_C600_CO₂ apresentaram uma q bastante dissemelhante, com o primeiro a equiparar-se ao apresentado pelo BIO_C350_CO₂ ($q = 5,93$ mg·g⁻¹, Tabela 15) e o segundo com a evidenciada pelo BIO_C850_CO₂.

À semelhança do previamente inferido para o BIO_C850_CO₂, também o BIO_C600_CO₂ foi capaz de adsorver praticamente na íntegra todo o P em solução aquosa (25 mg·L⁻¹), constituindo-se assim como um potencial biocarvão otimizado do BIO_C850_CO₂. Na Figura 26 são apresentadas as percentagens de remoção de P inerentes a cada adsorvente.

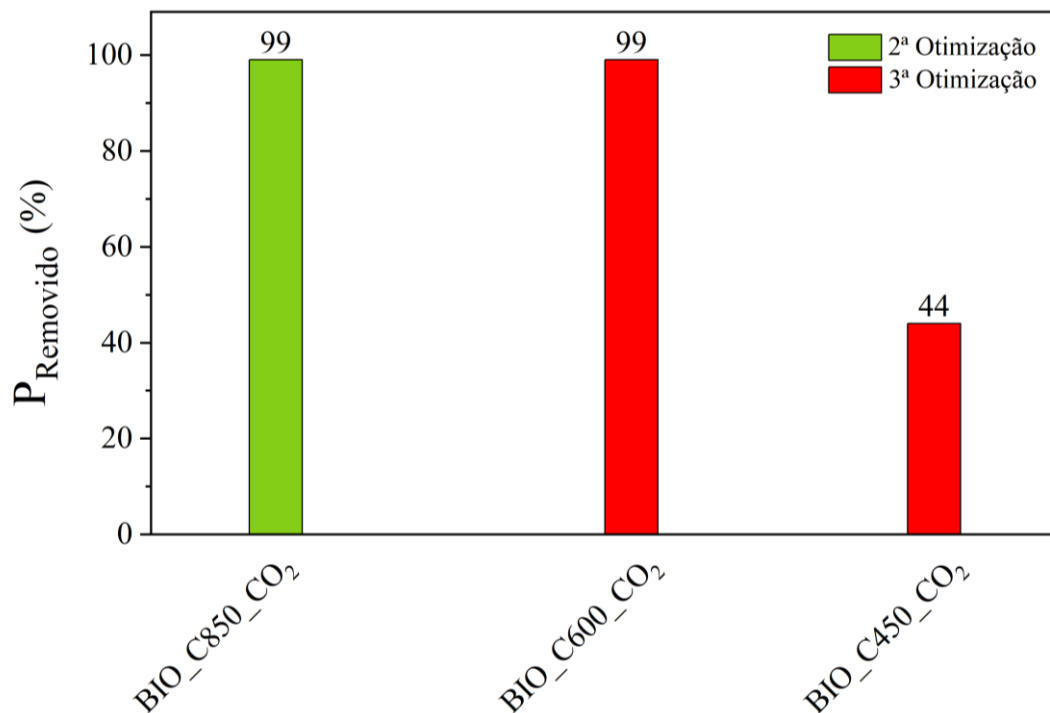


Figura 26 – Otimização da Temperatura: percentagem de remoção de P dos biocarvões.

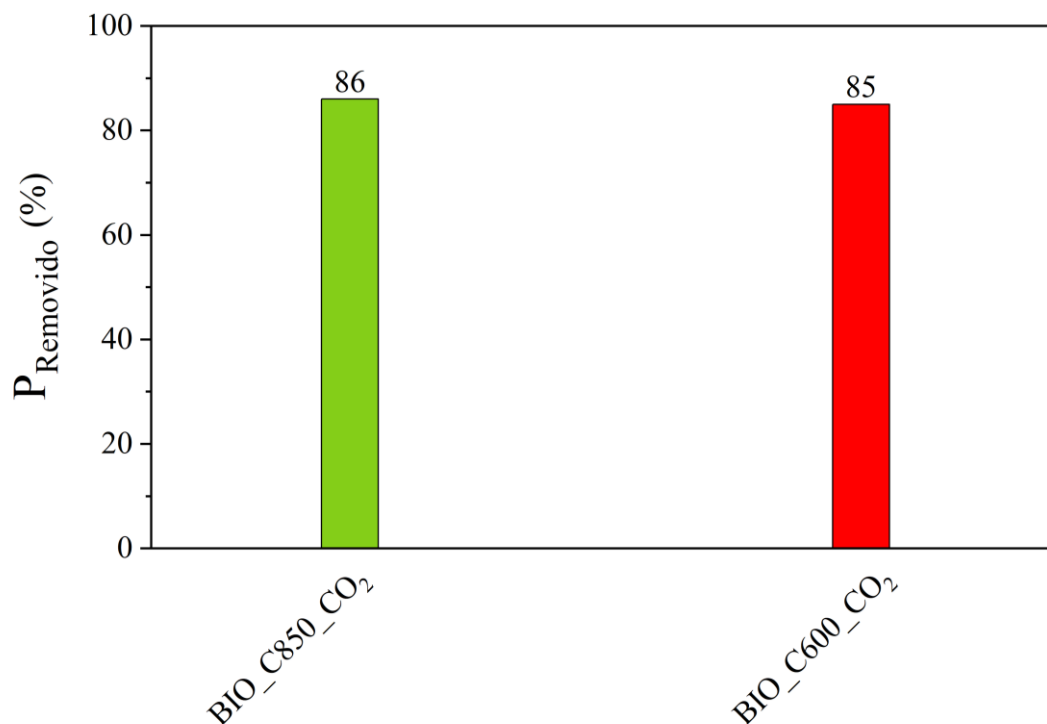
No entanto, como tanto o biocarvão sintetizado a 600 como a 850 °C adsorveram quase por inteiro o P em solução – ambos com uma eficiência de remoção de 99 % deste elemento – importa notar que, ainda que perante uma concentração de 25 mg·L⁻¹ apresentem capacidades de adsorção idênticas, é impossível afirmar que ambos apresentam uma capacidade máxima de adsorção similar, podendo um dos dois encontrar-se mais perto do seu limite de saturação de P adsorvido comparativamente ao outro.

Para tal, de modo a poder atestar melhor a similaridade entre a capacidade de adsorção dos biocarvões, os ensaios de adsorção foram reiterados, porém, com condições experimentais dissimilares às pregressas – promovendo deste modo a distinção do efetivo potencial adsorativo inerente a cada um dos adsorventes. Assim sendo, foi promovido somente o contacto de 22,5 mg de biocarvão – um quarto da massa – com uma solução de P de concentração 100 mg·L⁻¹, - quatro vezes superior à primeiramente adotada.

Os resultados obtidos para a q do BIO_C600_CO₂ e BIO_C850_CO₂ encontram-se apresentados na Tabela 21e a respetiva percentagem de remoção de P é indicada na Figura 27.

Tabela 21 – Otimização da Temperatura: capacidade de adsorção de P dos biocarvões (II).

Biocarvão	q (mg·g ⁻¹)
BIO_C850_CO ₂	174,60
BIO_C600_CO ₂	174,27

**Figura 27** – Otimização da Temperatura: percentagem de remoção de P dos biocarvões.

Com base nos resultados mencionados, é possível depreender: i) ambos os biocarvões assistiram a um notório aumento da sua q perante as novas condições impostas, cujos valores promissores competem diretamente com os reportados na literatura (respeitantes à adsorção de P com diferentes biomassas); ii) a implementação desta nova metodologia ao BIO_C600_CO₂ e BIO_C850_CO₂ – cimentada no facto de se constituírem previamente como os únicos adsorventes sintetizados capazes de remover quase na totalidade o P presente em solução aquosa de 25 mg·L⁻¹ – possibilitou obter uma eficiência de remoção de P de 85 e 86 %, respetivamente, permitindo asseverar a incapacidade de remoção total relativamente à solução de maior concentração, traduzindo-se num sensato ajustamento das condições experimentais; iii) a q de ambos, nas novas condições impostas, foram auspiciosamente similares – 174,27 mg·g⁻¹ (BIO_C600_CO₂) e 174,60 mg·g⁻¹ (BIO_C850_CO₂), impossibilitando a sua seleção com base neste só parâmetro. As etapas de caracterização possibilitam suportar os resultados obtidos.

4.4.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

Na presente etapa, foi determinada a concentração de Mg libertada em solução aquosa aquando da realização dos ensaios de adsorção pregressos em solução aquosa de P de concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, possibilitando deste modo a correta comparação entre os três biocarvões. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Otimização da Temperatura: determinação de Mg em solução.

Biocarvão	Concentração de Mg ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
BIO_C850_CO ₂	39,2
BIO_C600_CO ₂	15,3
BIO_C450_CO ₂	29,8

Atentando aos resultados obtidos, é possível atestar as diferentes concentrações do metal presentes em solução, os quais poderão ser suportados com a eficácia de incorporação do Mg na própria biomassa – resultado da temperatura do tratamento térmico imposto –, que consequentemente impacta o teor de Mg intrínseco a estes. O supramencionado é sustentado com as digestões ácidas – onde é precisamente determinado o teor do metal afeto a cada adsorvente; de enfatizar que na legislação portuguesa não são impostos limites legais de descarga para o Mg.

4.4.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS RETIDOS NO BIOCARVÃO

Na Tabela 23, é apresentada a concentração de Mg eficazmente incorporada na biomassa aquando do findar da linha de processamento inerente a cada um dos biocarvões da segunda otimização; enquanto termo de referência, encontra-se igualmente apresentado o BIO_C850_CO₂.

Tabela 23 – Otimização da Temperatura: determinação de Mg na composição dos biocarvões.

Biocarvão	Concentração de Mg ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
BIO_C850_CO ₂	385,4
BIO_C600_CO ₂	299,6
BIO_C450_CO ₂	262,8

Com base nos resultados da Tabela 23, é possível aferir que com o aumento da temperatura do tratamento térmico inculcida a cada biocarvão, também o teor de Mg retido no próprio biocarvão aumenta – resultado de uma maior degradação da biomassa e estabilização do Mg em complexos minerais mais estáveis (Tabela 23). Porém, ainda que a concentração de Mg acresça com o aumento de temperatura, isto não se refletiu numa libertação do metal diretamente proporcional para a solução (Tabela 22); consequentemente, apenas será possível deduzir, por enquanto, que com o aumento da temperatura, será equitativamente promovida uma melhor incorporação de Mg na própria biomassa.

4.4.5. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A -196 °C

A caracterização textural dos biocarvões, avaliada com base nas isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção em N₂ a -196 °C possibilitou a obtenção da S_{BET} e do V_P , parâmetros imprescindíveis a uma melhor compreensão da morfologia atinente a cada biocarvão. Assim sendo, na Tabela 24 são apresentadas as valorações obtidas para os parâmetros supraditos, onde constam, segundo o mesmo raciocínio, as apresentadas pelo BIO_C850_CO₂.

Tabela 24 – Otimização da Temperatura: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.

Biocarvão	$S_{BET} \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}) \pm 5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{P, P/P_0 = 0.99} \text{ (cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
BIO_C850_CO ₂	176	0,30
BIO_C600_CO ₂	109	0,21
BIO_C450_CO ₂	79	0,31

Segundo os resultados apresentados na Tabela 24, é possível atestar o efeito do aumento da temperatura usada nas diferentes sínteses, a qual comprovadamente promove o aumento da S_{BET} . Como previamente fundamentado, este facto resulta do aumento de microporosidade promovido pelo conciliar da presença de CO₂ na atmosfera pirolítica a temperaturas elevadas, o qual promove a degradação da estrutura da biomassa pelo aumento do fenómeno de difusão de gases [92].

Ademais, a eficiente incorporação do Mg poderá ser promovida com o sequente desenvolvimento de micro e mesoporosidade – evidenciada nomeadamente na S_{BET} do BIO_C600_CO₂ e do BIO_C850_CO₂ – e pela degradação da própria biomassa – promovida também ela pela maior difusão de gases e consequente promoção de reações secundárias com o próprio material volátil e/ou estrutura do biocarvão [90] –, fatores estes que possibilitam atestar

os apresentados na Tabela 23. Ou seja, a eficiente incorporação e estabilização possibilitam justificar uma menor libertação de Mg do BIO_C600_CO₂ ante o BIO_C450_CO₂; no respeitante ao BIO_C850_CO₂, a superior libertação de Mg perante o BIO_C600_CO₂ poderá advir meramente do maior teor de Mg apresentado pelo primeiro.

A caracterização textural do BIO_C600_CO₂ e do BIO_C850_CO₂ possibilita explicar a elevada q apresentada por ambos, onde a maior S_{BET} – resultante do tratamento térmico inculido –, aliada à maior concentração de Mg incorporada (299,6 e 385,4 mg·g⁻¹, respetivamente), evidencia a existência de um maior número de sítios ativos aos quais o P poderá ficar adsorvido. Na Figura 28 é apresentada a distribuição do tamanho de poros de cada um dos adsorventes produzidos nesta segunda otimização bem como do BIO_C850_CO₂.

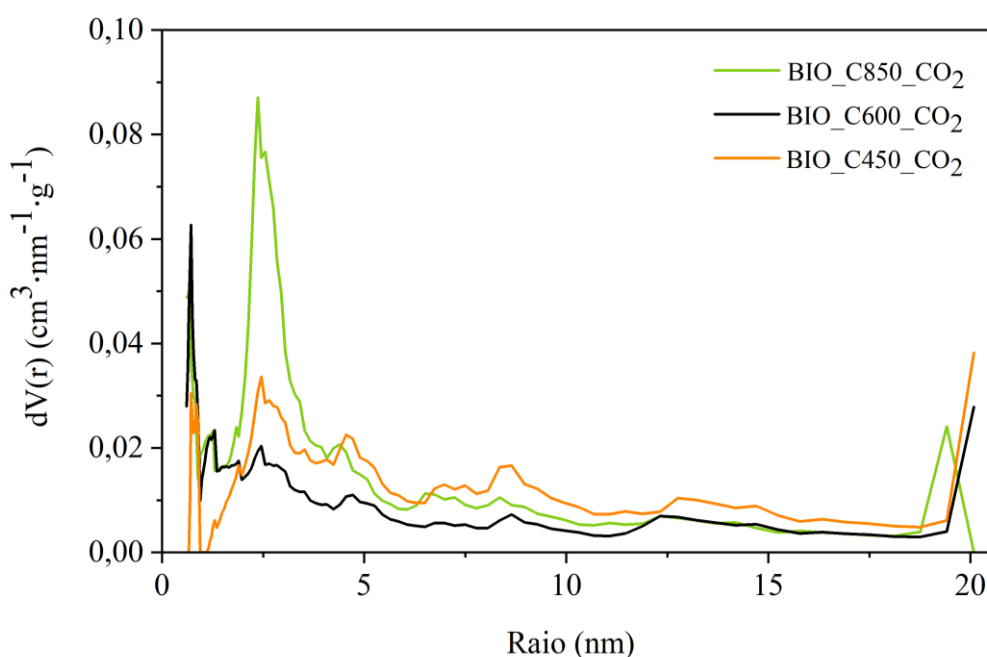


Figura 28 – Otimização da Temperatura: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões.

Com base nos resultados obtidos, como supramencionado, é notório, quer o maior desenvolvimento de porosidade do BIO_C850_CO₂ relativamente aos demais – resultado da adoção da maior temperatura de pirólise de entre os três biocarvões –, quer o desenvolvimento de porosidade no BIO_C600_CO₂ para valores de largura de metade do poro na ordem dos 0,72 nm, os quais suplantam inclusive os apresentados pelo BIO_C850_CO₂.

De um modo transversal, é ainda pertinente denotar que tanto o BIO_C600_CO₂ como o BIO_C850_CO₂ apresentam uma menor porosidade para uma largura de metade do poro superior a 4,56 nm, valor a partir do qual o BIO_C450_CO₂ suplanta os dois primeiros. Tal motivo poderá advir de uma menor degradação dos alvéolos corticais, fruto de uma temperatura inferior aquando do tratamento térmico; à temperatura imposta a difusão de gases é também ela inferior, contribuindo para a preservação destas mesmas estruturas.

4.4.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Em condições similares à de TGA precedentes, foi determinada a percentagem de voláteis, carbono fixo e cinzas inerentes a cada um dos biocarvões sintetizados na presente etapa. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 25, na qual são equitativamente apresentadas enquanto referência as determinadas para o BIO_C850_CO₂.

Tabela 25 – Otimização da Temperatura: análise termogravimétrica dos biocarvões.

Biocarvão	V (%)	C _F (%)	CS (%)
BIO_C850_CO ₂	22	8	70
BIO_C600_CO ₂	42	8	50
BIO_C450_CO ₂	47	7	46

Na Tabela 25, e analogamente ao verificado em adsorventes precedentes, foi evidenciado o maior teor de V inerentes aos biocarvões sintetizados a menor temperatura – BIO_C450_CO₂ e BIO_C600_CO₂. Os mesmos apresentam de igual modo um menor teor de metal impregnado (aqui relacionado com o teor de CS), resultado de uma menor degradação da biomassa. Na Figura 29, são apresentados os termogramas respectivos a cada adsorvente.

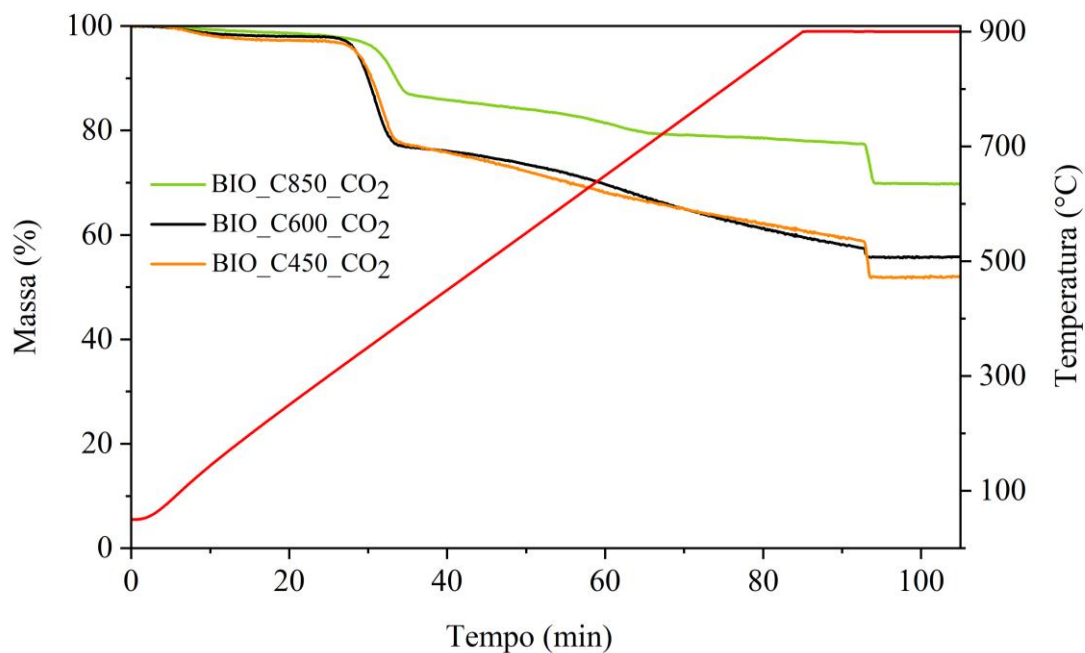


Figura 29 – Otimização da Temperatura: termograma dos biocarvões.

4.4.7. ANÁLISE ELEMENTAR

No respeitante à análise elementar, e tendo por base todos os resultados acima apresentados, apenas o BIO_C600_CO₂ foi submetido à presente análise; tal sucedeu por limitações externas impostas à utilização do equipamento, sendo inclusive impreterível denotar que a presente etapa de caracterização não se constituiu como determinante na adoção/exclusão do biocarvão, possibilitando meramente identificar a constituição do material sintetizado e tecer comparações com os demais.

Posto isto, na Tabela 26 é apresentado o teor dos elementos químicos explicitados, quer para o adsorvente supramencionado, quer para os grânulos de cortiça (enquanto termo comparativo).

Tabela 26 – Otimização da Temperatura: análise elementar da biomassa e do BIO_C600_CO₂.

Biocarvão	O (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Biomassa	29	63	7	1
BIO_C600_CO ₂	26	21	3	0

Enquanto resultado do tratamento térmico, e na impossibilidade de comparação com biocarvões sintetizados em otimizações, é possível evidenciar um decréscimo de aproximadamente 40 % no teor de C, resultado da degradação incitada pelo tratamento térmico a 600 °C. A par do enunciado, e à semelhança do aludido na análise dos biocarvões produzidos para o desenho experimental, ainda que a soma dos diferentes teores complete 100 % no caso dos grânulos de cortiça – dedutivamente constituídos somente por matéria orgânica – o BIO_C600_CO₂ vê a mesma soma fixada em apenas 50 %. Porém, quando atentando ao teor de CS (matéria inorgânica) determinado na TGA (50 %), é possível atestar a veracidade dos resultados obtidos, que quando conciliados possibilitam obter a constituição da íntegra do biocarvão; de igual modo, aquando do enfoque sob a biomassa, o mesmo raciocínio poderá ser adotado, onde o teor desprezível de CS desta mesma amostra é evidenciado na análise TGA da Tabela 11. Deste modo, a par de obtida a constituição dos materiais, foi inclusive possível atestar o correto conciliar de duas análises distintas e decorrentes em diferentes equipamentos.

4.4.8. CONSIDERAÇÕES – OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA

Atendendo a todos os resultados apresentados no decorrer da 2ª Otimização, nomeadamente no concernente à q inerente a cada um dos biocarvões, é possível inferir:

- i) Com a adaptação da metodologia experimental – imposta pela remoção quase na íntegra aquando do contacto com uma solução de P (de concentração $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), foi possível obter valores da q de $174,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $174,60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para o BIO_C600_CO₂ e para o BIO_C850_CO₂, respetivamente;
- ii) O BIO_C450_CO₂ admitiu uma q de $5,46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nas prévias condições experimentais – equiparável à apresentada pelo BIO_C350_CO₂ ($5,93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) – bastante inferior às admitidas pelos biocarvões produzidos a temperatura mais elevada;
- iii) Ainda que sem limites de descarga impostos na legislação, o BIO_C600_CO₂ foi detentor da menor concentração de Mg libertada para a solução aquosa aquando dos ensaios de adsorção ($15,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), inferior ao libertado pelo BIO_C450_CO₂, bem como pelo BIO_C850_CO₂ ($29,8$ e $39,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, de modo respetivo);
- iv) Ainda que com uma S_{BET} ($109 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e teor de Mg retido no biocarvão ($299,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) inferiores ao BIO_C850_CO₂ ($176 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $385,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respetivamente), o BIO_C600_CO₂ apresentou uma q e consequente percentagem de remoção de P similar ao segundo.

Atinente a tudo o suprarreferido, e assente no intuito de maximização energética do processo, sem nunca depreciar a q inerente ao biocarvão, o BIO_C600_CO₂ cimentou a sua posição enquanto biocarvão preferencial, possibilitando obter uma q similar ao BIO_C850_CO₂, porém, com recurso a um tratamento com menor dispêndio energético e com menos perda de Mg para a solução. Para além disso, atendendo a que a biodisponibilidade do P para as raízes das plantas se poderá contrapor ao aumento de temperatura do tratamento térmico, a adoção do biocarvão sintetizado a 600°C poder-se-á constituir inclusive como uma mais-valia aquando da eventual aplicação do mesmo ao fim designado [55].

Posto isto, a seguinte etapa, desenvolvida com a pretensão de otimizar a metodologia processual implementada, incidiu na tentativa de diminuição da concentração da solução de Mg empregue aquando da etapa de impregnação da biomassa. Atendendo a que até ao presente momento fora utilizada uma solução saturada do metal, pretendia-se agora averiguar o possível efeito causado pela sua diminuição.

4.5. RESULTADOS OBTIDOS – OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

4.5.1. SÍNTESE DOS BIOCARVÕES

Como enunciado nas precedentes considerações, na presente etapa, e assente na metodologia processual do BIO_C600_CO₂, foi delineada a produção de dois novos biocarvões em condições similares, porém, impregnados com soluções de menor concentração de Mg: BIO_C600_1,3M e BIO_C600_0,3M.

A denominação imposta aos novos adsorventes resulta da nomenclatura BIO_CT_M, onde “BIO_C” sobreleva a noção de biocarvão sintetizado a partir de grânulos de cortiça, “T” é a temperatura utilizada no tratamento térmico – sendo esta de 600 °C, determinada pela análise desenvolvida na 2ª Otimização – e “M” à concentração molar utilizada na produção de cada um dos biocarvões aquando da impregnação da biomassa.

Assim sendo, enquanto o BIO_C600_CO₂ foi impregnado com uma solução saturada de Mg (2,3 mg·L⁻¹), o BIO_C600_1,3M e BIO_C600_0,3M foram impregnados com soluções de Mg de 1,3 e 0,3 mg·L⁻¹, respetivamente. Posto isto, na Figura 30 é apresentado o rendimento de produção inerente a cada um destes adsorventes bem como, enquanto termo comparativo, o do BIO_C600_CO₂.

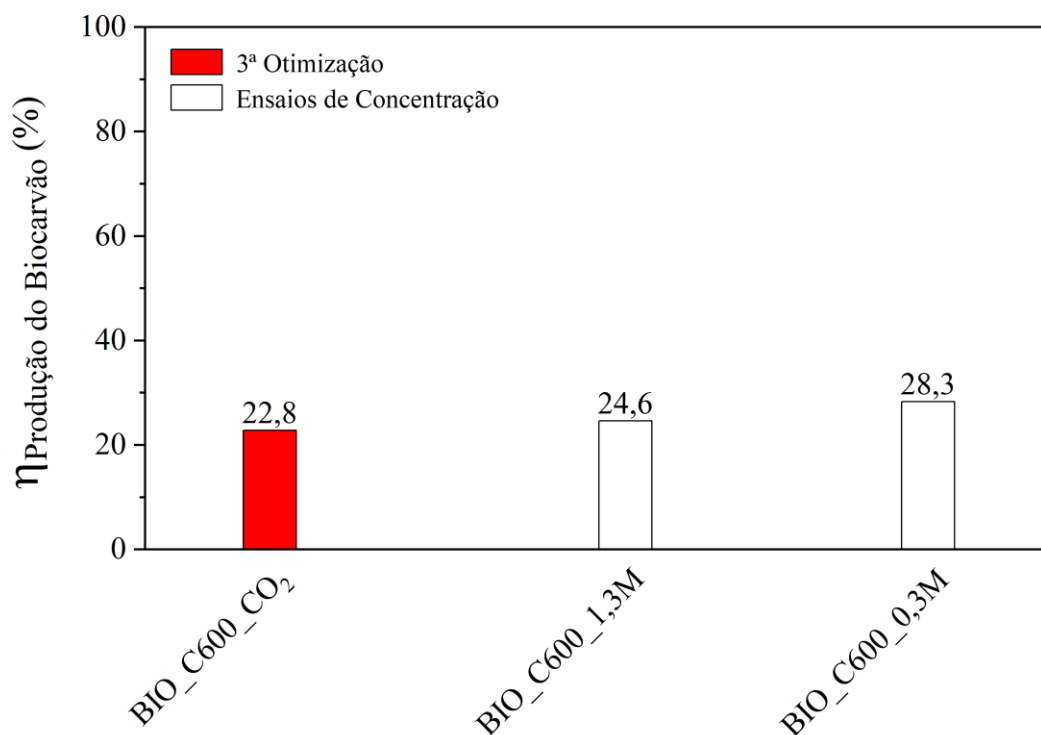


Figura 30 – Otimização da Concentração: rendimento de produção dos biocarvões.

Como se pode constatar na Figura 30, à medida que a concentração da solução de impregnação de Mg diminuiu, o rendimento de produção do biocarvão foi gradual e significativamente aumentando. Uma vez que o tratamento térmico inferido foi transversal e semelhante a todos os biocarvões, é possível depreender que o sucedido resulta possivelmente da excessiva quantidade de Mg presente na solução de impregnação, cuja ulterior secagem da biomassa incita a sua cristalização, parte da qual poderá estar apenas depositada sob a amostra impregnada. Uma vez inábil de ser impregnada e sequentemente incorporada no tratamento térmico, a sua remoção apenas sucede aquando dos ciclos de lavagens.

Em suma, quando em consideração de que a massa de material impregnado se constitui como uma das variáveis inerentes à determinação do rendimento de produção dos biocarvões – à qual vai assim assomar a massa de cristais não impregnados – é dedutível uma sequente diminuição deste mesmo parâmetro. Por equivalência, a adoção de uma menor concentração de Mg resulta numa menor cristalização, resultando num rendimento superior.

4.5.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO ADSORVIDO

Atentando à necessidade de adaptação das condições experimentais impostas pelo BIO_C600_CO₂ no subcapítulo precedente, também os ensaios de adsorção da presente etapa decorreram com recurso a uma solução de P de concentração 100 mg·L⁻¹ e uma massa de biocarvão imposta a cada duplicado de 22,5 mg.

Deste modo, na Tabela 27 é apresentada a q registada pelo BIO_C600_1,3M e BIO_C600_0,3M, e nesta consta simultaneamente, enquanto termo comparativo, a patenteada pelo BIO_C600_CO₂.

Tabela 27 – Otimização da Concentração: capacidade de adsorção de P dos biocarvões.

Biocarvão	q (mg·g ⁻¹)
BIO_C600_CO ₂ (2,3M)	174,27
BIO_C600_1,3M	101,50
BIO_C600_0,3M	3,22

Como evidenciado na Tabela 27, com o diminuir da concentração de Mg na solução de impregnação, também a q diminuiu; ainda que o BIO_C600_1,3M tenha apresentado um resultado promissor no seio de todos os biocarvões sintetizados, este é notavelmente inferior ao expresso pelo BIO_C600_CO₂. Em oposição, a q do BIO_C600_0,3M foi bastante baixa nas condições experimentais impostas. Estes resultados poderão encontrar o seu fundamento na menor incorporação de Mg na biomassa, o que se repercute num decréscimo do número de sítios ativos aos quais o P pudesse ser adsorvido. A hipótese formulada poderá ser suportada aquando das etapas de caracterização dos próprios adsorventes.

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, e atendendo a que nas condições experimentais impostas o valor máximo que a q poderia atingir era de 200,36 mg·g⁻¹, é apresentada na Figura 31 a percentagem de remoção de P inerente a cada um dos biocarvões sujeitos à presente análise.

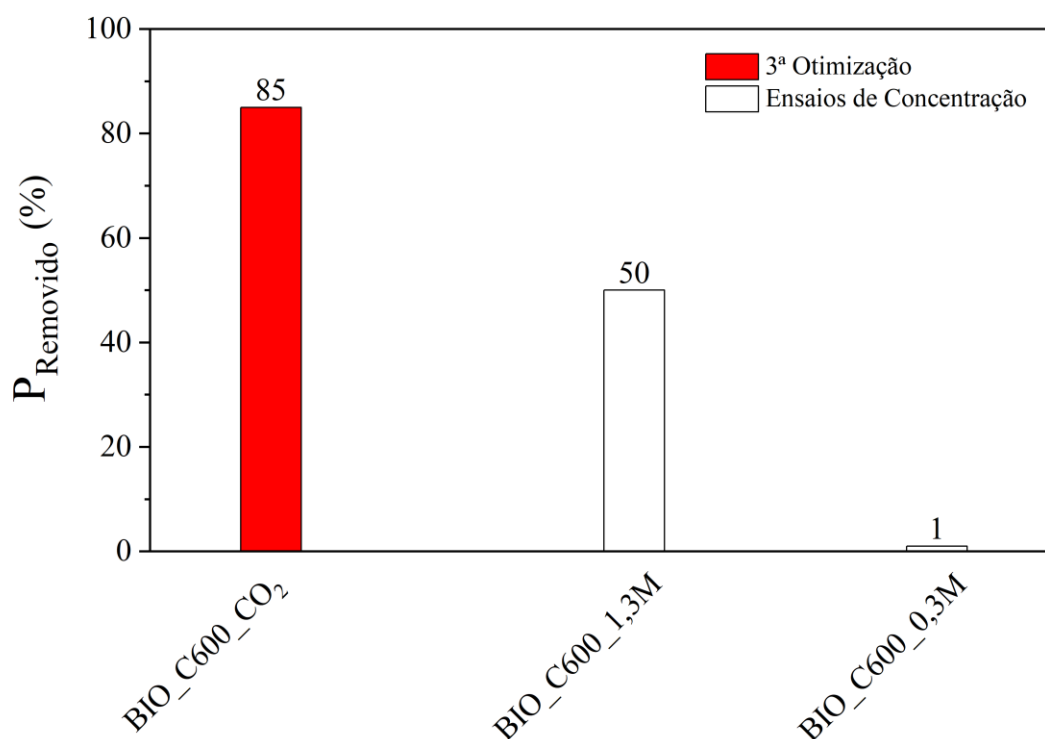


Figura 31 – Otimização da Concentração: percentagem de remoção de P dos biocarvões.

Como é possível evidenciar, a percentagem de remoção de P dos biocarvões BIO_C600_1,3M e BIO_C600_0,3M foi notoriamente inferior à apresentada pelo BIO_C600_CO₂, os quais admitiram valores de 50 e 1 %, respetivamente.

4.5.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

No respeitante à quantidade de Mg libertada para a solução aquosa aquando dos ensaios de adsorção, os resultados inerentes a cada adsorvente encontram-se apresentado na Tabela 28.

Tabela 28 – Otimização da Concentração: determinação de Mg em solução.

Biocarvão	Concentração de Mg (mg·L ⁻¹)
BIO_C600_CO ₂ (2,3M)	15,3
BIO_C600_1,3M	11,8
BIO_C600_0,3M	43,8

Atentando nos resultados acima determinados, é possível ver a similaridade de resultados apresentados entre os dois biocarvões impregnados com uma maior concentração de Mg, onde, a par de atestar os resultados apresentados pelo BIO_C600_CO₂ na análise homóloga do subcapítulo precedente, possibilita equitativamente depreender uma maior estabilização do Mg aquando do tratamento térmico – promovida pelo aumento da do teor de Mg impregnado na biomassa. O aludido poderá sequentemente ser suportado com a determinação do teor de Mg retido em cada adsorvente.

4.5.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS RETIDOS NO BIOCARVÃO

No atinente à concentração de Mg eficientemente incorporado no biocarvão, os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 29, onde onde é equitativamente apresentado o BIO_C600_CO₂ pelos motivos outrora enunciados.

Tabela 29 – Otimização da Concentração: determinação de Mg na composição dos biocarvões.

Biocarvão	Concentração de Mg (mg·g ⁻¹)
BIO_C600_CO ₂	299,6
BIO_C600_1,3M	266,3
BIO_C600_0,3M	158,5

Como exemplificado, é evidenciado uma diminuição do teor de Mg incorporado no adsorvente ($BIO_C600_CO_2 > BIO_C600_1,3M > BIO_C600_0,3M$), fruto da diminuição da concentração de Mg na solução de impregnação; o sucedido ocorre dedutivamente pela menor quantidade de Mg passível de ser impregnado perante a sua maior escassez na solução.

O aumento da quantidade de metal impregnado ($BIO_C600_CO_2$) promove uma maior estabilidade da biomassa – uma vez que permite distanciar a amostra do seu normal comportamento aquando da presença unitária de matéria orgânica (Figura 15) – incitando possível e consequentemente a incorporação eficiente de óxidos e hidróxidos de Mg ante os sintetizados a menor concentração ($BIO_C600_1,3M$ e $BIO_C600_0,3M$). Deste modo, é equitativamente previsível que aquando dos ensaios de adsorção estes últimos libertem uma maior quantidade de Mg (Figura 28), resultado de um tratamento térmico onde a estabilização do metal não foi tão eficiente.

4.5.5. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM AZOTO A – 196 °C

Na presente etapa, os biocarvões sintetizados com recurso a diferentes concentrações de Mg foram caracterizados no concernente à sua S_{BET} e respetivo V_P . Deste modo, na Tabela 30 encontram-se descritos todos os valores inerentes aos adsorventes susoditos (com o $BIO_C600_CO_2$ equitativamente presente) e relativos aos parâmetros supramencionados.

Tabela 30 – Otimização da Concentração: valores de S_{BET} e V_P dos biocarvões.

Biocarvão	$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1}) \pm 5 m^2 \cdot g^{-1}$	$V_P, P/P_0 = 0.99 (cm^3 \cdot g^{-1})$
$BIO_C600_CO_2$	109	0,21
$BIO_C600_1,3M$	132	0,22
$BIO_C600_0,3M$	262	0,25

Na análise da Tabela 30, é evidenciado o aumento da S_{BET} e do V_P com a diminuição da concentração do metal na solução de impregnação; assim sendo, e tendo por base os resultados apresentados, é possível inferir que a diminuição de Mg incorporado no biocarvão (Tabela 29) promove o desenvolvimento de porosidade, resultado de uma menor estabilidade térmica do material aquando do tratamento térmico; consequentemente, quanto menor for esta concentração, mais o biocarvão tende a semelhar o seu comportamento ao da biomassa não impregnada.

O enunciado poderá ser suportado pelos resultados expressos pelo biocarvão P_C850_CO₂ – ao qual foi incutido um tratamento térmico relativamente similar mas sem impregnação –, cuja S_{BET} se fixou em 280 m²·g⁻¹.

Deste modo, é possível depreender que apenas a menor quantidade de Mg incorporada no BIO_C600_0,3M (158,5 mg·g⁻¹, Tabela 29) ante os demais, aliada à fraca estabilização (evidenciada aquando da realização dos ensaios de adsorção e consecutiva libertação de Mg – 43,8 mg·L⁻¹, Tabela 27) justifica a baixa q intrínseca a este (3,22 mg·g⁻¹, Tabela 27).

O BIO_C600_1,3M constituiu-se como um meio-termo entre o BIO_C600_CO₂ e o BIO_C600_0,3M, onde os resultados apresentados possibilitam induzir que a concentração ótima de impregnação, se não a imposta ao BIO_C600_CO₂, se encontra algures compreendida entre os 2,3 e 1,3 M.

Na Figura 32 é apresentada a distribuição do tamanho de poros de cada um dos adsorventes produzidos nesta etapa bem como do BIO_C600_CO₂.

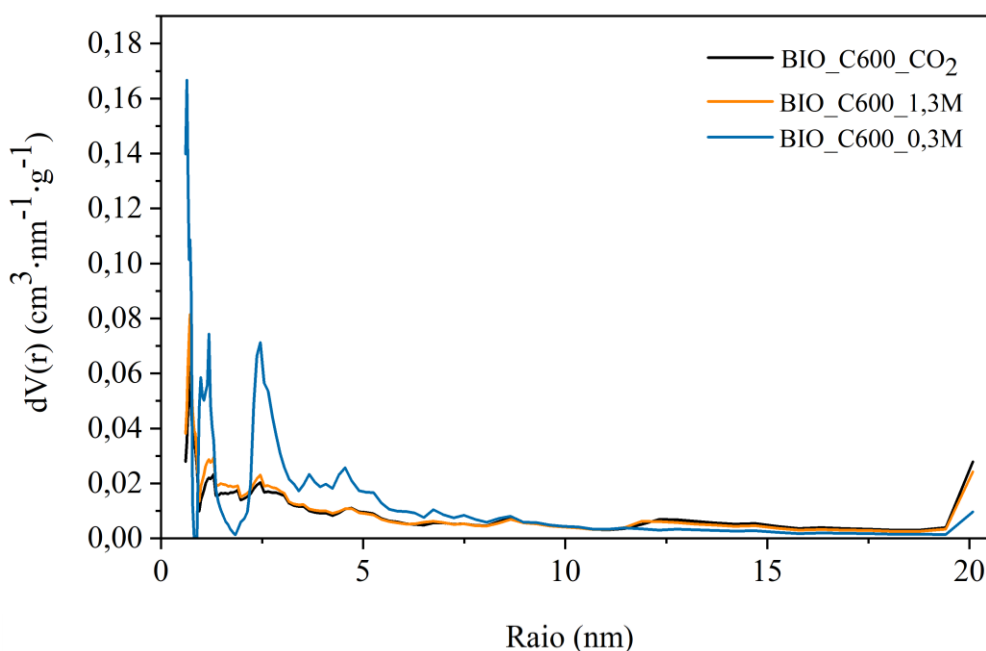


Figura 32 – Otimização da Concentração: distribuição do tamanho de poros dos biocarvões.

Como expectável, a distribuição de poros do BIO_C600_0,3M é superior à dos demais na sua grande parte para a largura de metade do poro, no qual foi particularmente promovido o desenvolvimento de micro e mesoporosidade em valorações de largura de metade do poro na ordem dos 0,64, 1,18 e 2,45 nm – resultado da presença de CO₂ a elevadas temperaturas na fraca presença de Mg.

4.5.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Por TGA foi possível determinar o teor de material volátil (V), carbono fixo (C_F) e de cinzas (CS) inerente a cada um dos adsorventes. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 31 e o respetivo termograma é aludido na Figura 33; em ambas está presente o BIO_C600_CO₂ enquanto termo comparativo.

Tabela 31 – Otimização da Concentração: análise termogravimétrica dos biocarvões.

Biocarvão	V (%)	C_F (%)	CS (%)
BIO_C600_CO ₂	42	8	50
BIO_C600_1,3M	30	21	49
BIO_C600_0,3M	22	44	33

Atendendo à informação é possível observar uma crescente diminuição do teor de V com a diminuição da concentração de Mg na solução de impregnação, ao qual se contrapõe o teor de C_F , o qual aumenta com a diminuição na concentração de metal. No concernente ao teor de Mg incorporado no biocarvão aquando do tratamento térmico (aqui apresentado enquanto teor de CS), é evidenciado o aludido na Tabela 29, sendo notório uma diminuição deste, resultante de uma menor disponibilidade de Mg na solução de impregnação.

Porém, importa mormente explicar a diminuição do teor de V verificado, através da quantidade de Mg incorporado no biocarvão aquando da pirólise; uma vez que tanto o BIO_C600_1,3M como o BIO_C600_0,3M apresentavam quantidades inferiores de Mg impregnado – semelhando progressivamente o seu comportamento ao de biocarvões não impregnados –, foi sequentemente promovida uma maior degradação dos alvéolos corticais, fruto da menor estabilidade térmica conferida ao material. Deste modo, atentando a que o BIO_C600_CO₂ é detentor de uma maior quantidade de biomassa na própria amostragem, seria expectável um maior teor de V inerente ao mesmo, teor este que tenderá a diminuir com a menor concentração de Mg adotada, como verificado.

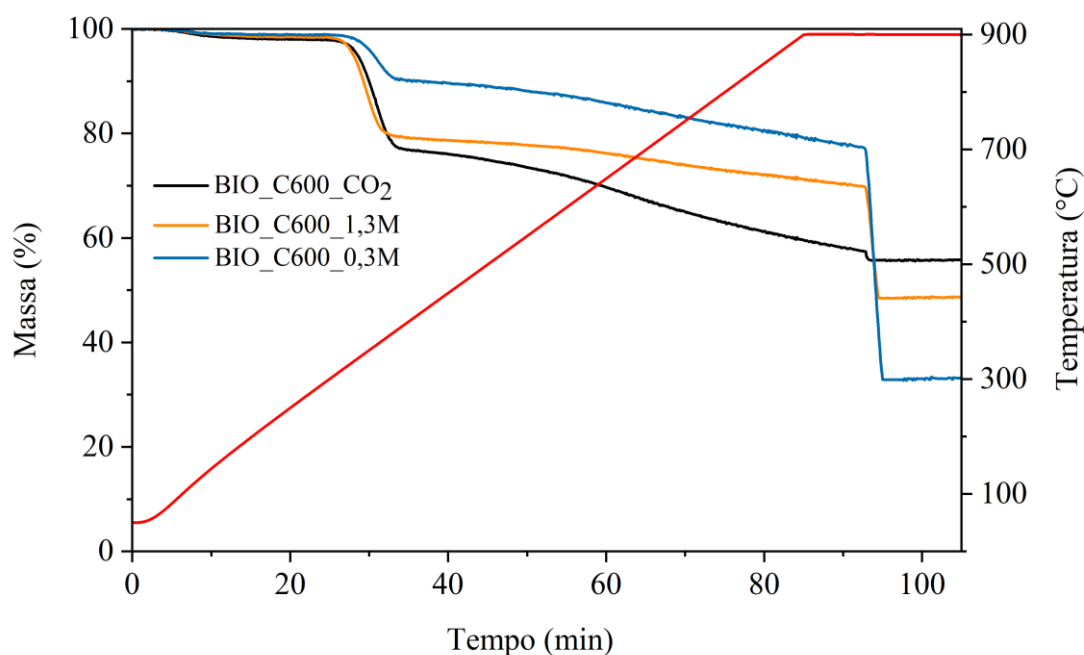


Figura 33 – Otimização da Concentração: análise termogravimétrica dos biocarvões.

4.5.7. CONSIDERAÇÕES – OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Como demonstrado na presente análise, é possível inferir que os biocarvões sintetizados a uma menor concentração de Mg da solução de impregnação:

- i) Apresentaram uma q inferior à evidenciada pelo BIO_C600_CO₂ (174,27 mg·g⁻¹), com valores de 101,50 (BIO_C600_1,3M) e 3,22 mg·g⁻¹ (BIO_C600_0,3M) (Tabela 27);
- ii) Demonstraram uma diminuição do Mg incorporado após o tratamento térmico (Tabela 29), resultado de uma menor disponibilidade do próprio metal na própria solução de impregnação. Consequentemente, ocorreu uma redução do número de sítios ativos ao qual o P pudesse ser adsorvido;
- iii) Registaram um considerável aumento da S_{BET} e respetivo V_P – meramente pelo assemelhar da sua morfologia a biocarvões não impregnados –, que como explicitado, não se traduziu numa melhoria funcional dos biocarvões atentando à minoração de q .

Posto isto, é possível depreender com o presente ensaio que a adoção de uma concentração de impregnação não saturada não se constitui como uma melhoria processual, condicionando inclusive a própria adsorção de P, motivo pelo qual a metodologia processual inerente à síntese do biocarvão otimizado se mantém imutável após a presente etapa.

4.6. RESULTADOS OBTIDOS – BIOCARVÃO OTIMIZADO

Atendendo a todos os resultados de otimização obtidos, foi possível apontar o BIO_C600_CO₂ como o biocarvão mais promissor ante os 18 adsorventes sintetizados, sendo detentor de uma q de 174,27 mg·g⁻¹ nas condições experimentais utilizadas para a adsorção de P. Assim sendo, o BIO_C600_CO₂ foi posteriormente submetido a outras análises, nomeadamente a determinação do pH_{pzc}, ensaios de variação do pH, isotérmica e cinética de adsorção bem como a análise do seu desempenho aquando da presença de outros aniões em solução aquosa, todas elas desenvolvidas com a pretensão de melhor perspetivar e fundamentar a sua aplicabilidade.

4.6.1. DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pzc})

No concernente à determinação do pH_{pzc}, a presente análise foi desenvolvida de modo a atestar a química superficial do biocarvão otimizado, cujo pH no ponto de carga zero se encontra evidenciado na Figura 34.

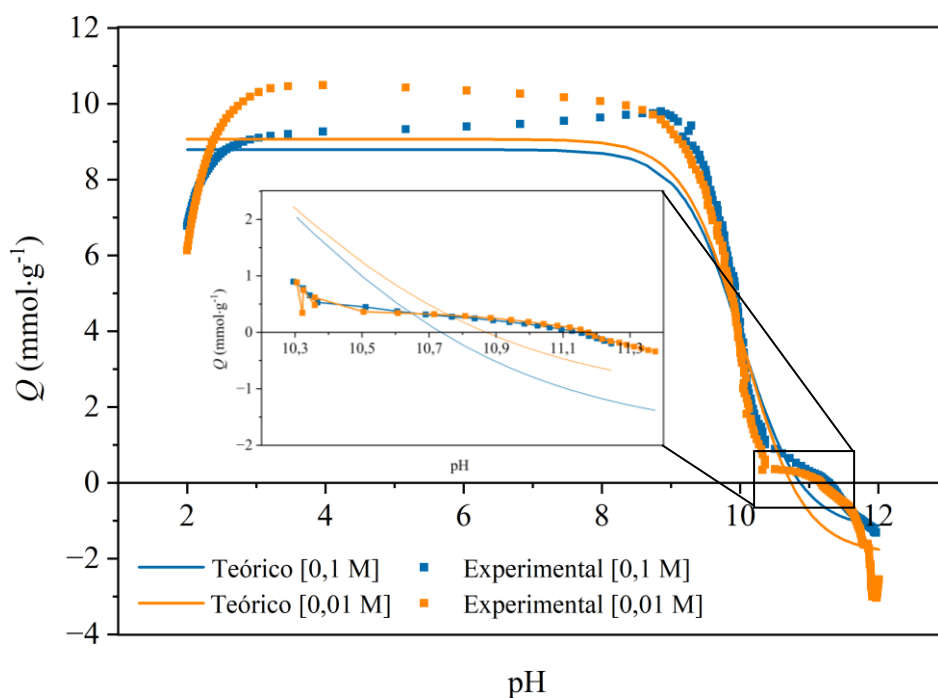


Figura 34 – Determinação do pH_{pzc} do biocarvão otimizado.

Com base nos resultados acima evidenciados, é possível inferir que o valor do pH_{pzc} do BIO_C600_CO₂ se fixou em 11,2, valor este determinado para a carga zero nas duas forças iónicas. Perante os valores obtidos, e em linha com o pressuposto pela literatura [53], é possível afirmar que o material sintetizado apresenta características básicas.

4.6.2. ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO

O pH da solução apresenta-se como um parâmetro primordial na promoção ou inibição da capacidade de adsorção dos adsorventes [95]. Posto isto, na presente etapa foram desenvolvidos diferentes ensaios de adsorção, nos quais foram usados diferentes valores de pH – 5, 7 e 9. A sua realização visava uma melhor compreensão do efeito deste parâmetro na q do BIO_C600_CO₂, os valores escolhidos para o presente estudo advêm mormente da determinação do valor do pH_{pzc} inerente a este adsorvente; a adoção de valores de pH de solução inferiores aos determinados no ponto de carga zero tendem a incitar a fixação de aniões, devido à carga de superfície predominantemente positiva [95,96]. Ademais, importa somente denotar que na presente análise não foi promovido o contacto do biocarvão com uma solução de P a pH inferior a 3 pois, para além de ser um valor demasiado baixo, segundo a literatura, nesta gama de pH o P apenas se encontra presente sob a forma de H₃PO₄ (espécie neutra), inibindo consecutivamente o efeito das interações eletrostáticas [97]. Assim sendo, na Figura 35 encontram-se apresentados os valores inerentes à q do BIO_C600_CO₂ quando sujeito aos ensaios de adsorção suprarreferidos:

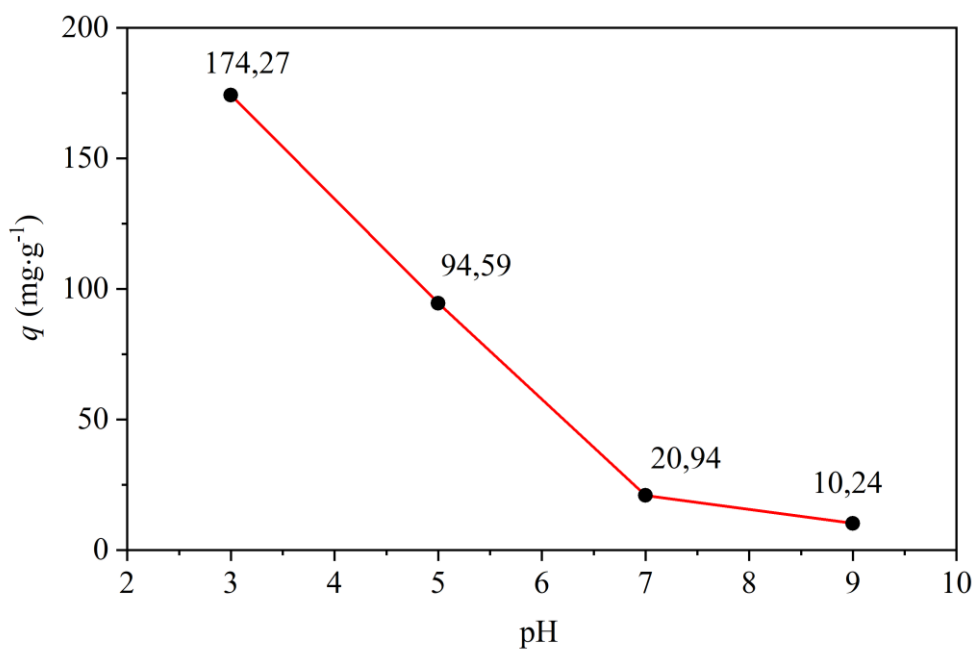


Figura 35 – Resultados da capacidade de adsorção a diferentes valores de pH.

Atentando nos dados da Figura 35, e como seria expectável, ainda que a adsorção de P decorra a todos os valores de pH impostos, esta diminui notoriamente comparativamente ao ensaio original ($pH = 3$, $q = 174,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). O sucedido, e como previamente aludido, advém da diminuição das interações eletrostáticas inferidas pela diminuição da carga superficial positiva do biocarvão e possibilita suportar a adequabilidade do pH utilizado nos ensaios de adsorção.

4.6.3. ENSAIOS COM ÁGUAS SINTETIZADAS

A presente etapa foi realizada com a pretensão de averiguar o impacto que outras espécies aniónicas – nomeadamente nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) – poderão suscitar na adsorção de P, aquando da sua presença em meio aquoso.

Assim sendo, e como previamente aludido, foi promovido o contacto do BIO_C600_ CO_2 com uma solução de P de concentração $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, à qual foi incutida equitativamente uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada um dos aniões supramencionados; ademais, foi inclusive desenvolvida uma análise que, a par da presença de P na concentração predita, incorporava conjuntamente todos os iões interferentes também eles na concentração suprarreferida.

No entanto, é previamente impreterível aludir que a efetiva concentração de cloretos em solução excede os $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, uma vez que a solução empregue na acidificação da solução de P em todos os ensaios de adsorção desenvolvidos no presente estudo é precisamente uma solução de HCl. Deste modo, é possível afirmar que a interferência aniónica nunca será estudada singularmente – uma vez que o cloreto sempre esteve presente em todos os ensaios de adsorção –, porém, é possível depreender o impacto dos diferentes aniões por comparação com o ensaio desenvolvido na ausência de interferentes (ensaio esse que possibilitou obter uma $q = 174,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Dedutivamente, ainda que o Cl^- sempre tenha estado presente nos ensaios de adsorção, a análise referente à sua interferência foi equitativamente desenvolvida com a adição de uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao que previamente fora adicionado para acidificação da solução.

Posto isto, na Tabela 32 são apresentados os resultados obtidos, quer para a q de P adsorvido no biocarvão otimizado, quer para a respetiva percentagem de remoção de P.

Tabela 32 – Capacidade de adsorção e percentagem de remoção de P na presença de aniões interferentes.

Anião Interferente	$q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	% P Removido
NO_3^-	152,82	67
NO_2^-	151,12	66
Cl^-	151,69	67
SO_4^{2-}	149,08	67
$\text{NO}_3^-; \text{NO}_2^-; \text{Cl}^-; \text{SO}_4^{2-}$	152,47	67

Atentando na tabela precedente, é possível depreender que a presença singular dos diferentes iões impactou de forma semelhante a adsorção de P por parte do BIO_C600_CO₂, o qual assistiu à diminuição da sua q para valores próximos de 150 mg·g⁻¹; aquando da incorporação geral dos aniões, o impacto na q foi similar.

Atendendo a que as concentrações impostas aos aniões interferentes foram empregues com o objetivo de evidenciar o efeito da sua presença no normal desempenho do adsorvente, importa denotar que o efetivo alcançar destas concentrações em situação prática é irrealista; por este motivo, ainda que os resultados evidenciem uma redução da percentagem de adsorção de P de 85 % para sensivelmente 67 %, o BIO_C600_CO₂, continua a apresentar uma promissora capacidade de adsorção perante todas as interferências – o enunciado é nomeadamente explicitado na análise decorrente na presença conjunta dos aniões, onde o seu desempenho se manteve($q = 152,47$ mg·g⁻¹).

De atentar que a concentração inicialmente utilizada na análise com NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ se manteve inalterada após o findar dos diferentes ensaios de adsorção, facto este que foi possível atestar por cromatografia iónica. Porém, foi possível atestar um ligeiro aumento na concentração de cloretos nos ensaios de adsorção comparativamente à concordante concentração apresentada pelos ensaios inicial e controlo; os resultados obtidos poderão ser suportados com base no precursor utilizado aquando da impregnação da biomassa (MgCl₂·6H₂O). Ainda que seja promovida a lixiviação e/ou volatilização quase na íntegra do Cl⁻ no decorrer do tratamento térmico e lavagem, este poderá permanecer no biocarvão em quantidades vestigiais, justificando deste modo o incremento aquando dos ensaios de adsorção.

Para tal, de modo a fundamentar a teoria pregressa, foi promovido o contacto do biocarvão com a solução de P sem acidificação (inferindo deste modo a ausência de iões cloreto em solução), no qual foi obtida uma concentração de Cl⁻ após contacto de 4,40 mg·L⁻¹ – atestando a veracidade da hipótese acima formulada.

De enfatizar que o desenvolver da presente etapa, a par de todas as depreensões e conclusões acima expostas, possibilitou inclusive a determinação da concentração de Cl⁻ nos ensaios de adsorção aquando da acidificação da solução de P, concentração esta que se fixou em aproximadamente 164,4 mg·L⁻¹ – determinada com base na concentração de Cl⁻ excedente dos ensaios inicial e controlo.

Foi ainda quantificada a concentração de Mg libertada pelo BIO_C600_CO₂ para a solução em cada uma das análises precedentes. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 – Determinação de Mg em solução libertado pelo biocarvão otimizado nos Ensaio de Águas Sintetizadas.

Anião Interferente	Concentração de Mg (mg·L ⁻¹)
NO ₃ ⁻	14,7
NO ₂ ⁻	24,4
Cl ⁻	14,4
SO ₄ ²⁻	16,4
NO ₃ ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; Cl ⁻ ; SO ₄ ²⁻	25,0

Com base nos resultados da Tabela 33 é possível observar que a quantidade de Mg presente em solução aquosa admitiu valores similares aos patenteados pelo biocarvão na presença singular de P (15,3 mg·L⁻¹), tendo esta aumentado ligeiramente aquando da presença de nitritos bem como na análise conjunta dos aniões.

4.6.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na presente etapa foi avaliada a evolução da capacidade de adsorção do BIO_C600_CO₂ em função do tempo de contacto com a solução de P de 100 mg·L⁻¹. Como precedentemente aludido, este estudo decorreu através da aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (não linear), do modelo cinético pseudo-segunda ordem (não linear) e do modelo Elovich. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 36 e os parâmetros inerentes aos diferentes modelos encontram-se apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Parâmetros inerentes à aplicação dos diferentes modelos cinéticos.

Equação Cinética	Parâmetro	Valoração
Pseudo-primeira ordem	R^2	0,9904
	q_e (mg·g ⁻¹)	166,6
	k_1 (h ⁻¹)	0,080
Pseudo-segunda ordem	R^2	0,9776
	q_e (mg·g ⁻¹)	201,7
	k_2 (g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,000417
Elovich	R^2	0,9696
	a (mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	56,096
	b (g·mg ⁻¹)	0,027

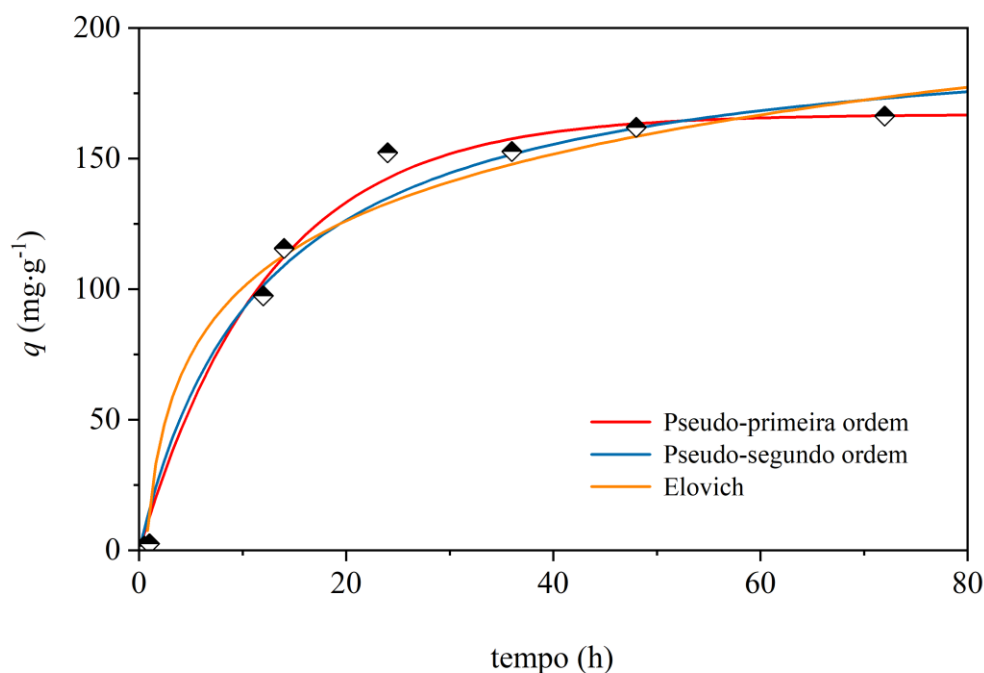


Figura 36 – Cinética de adsorção de P utilizando o biocarvão otimizado (pontos experimentais e curvas dos modelos aplicados).

Com base nos resultados da tabela é possível verificar que o modelo pseudo-primeira ordem (não linear) é o modelo que melhor se adapta à adsorção do BIO_C600_CO₂. É possível denotar uma estabilização da capacidade de adsorção após as 24 h. Ao fim das 72 h foi obtida uma q de 166,30 mg·g⁻¹. A diferença relativamente ao previamente aludido (174,27 mg·g⁻¹) encontra o seu fundamento na morfologia heterogênea do biocarvão ou nas incertezas na medição da concentração de P, dadas as elevadas diluições praticadas acima dos 100 mg·L⁻¹.

A par do supramencionado, importa denotar que a cinética de adsorção decorreu com um número superior de tempos de análise a par dos apresentados (todos eles inferiores a 8 h), que tiveram de ser removidos da modelação de modo a possibilitar o desenvolvimento da análise pregressa. Ainda no atinente à cinética de adsorção, foi ulteriormente determinada a quantidade de Mg libertada para a solução aquosa aquando dos ensaios de adsorção nos diferentes tempos estabelecidos, cujos resultados obtidos se encontram apresentados na Figura 37.

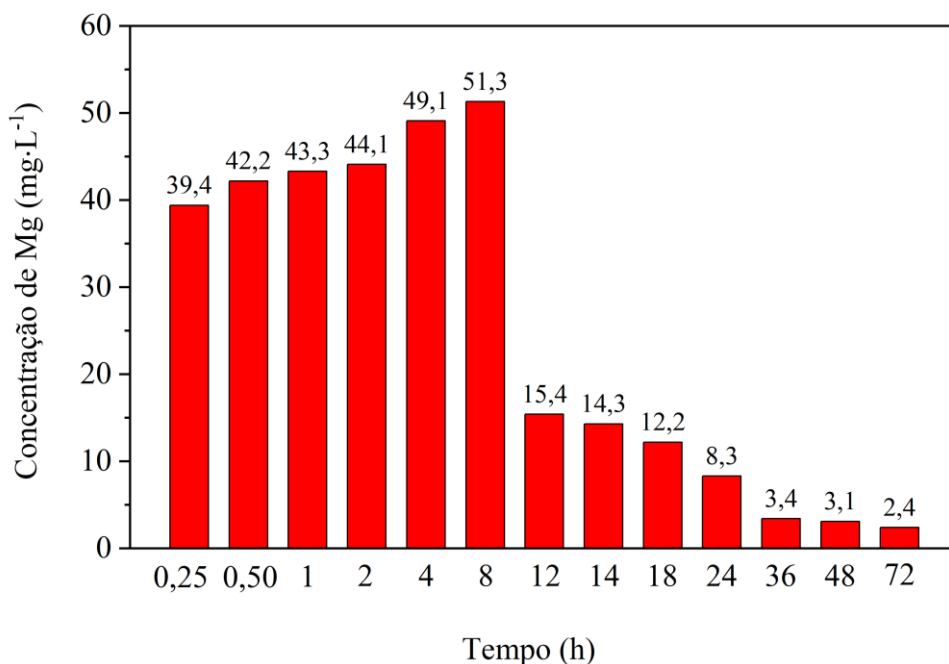


Figura 37 – Determinação de Mg em solução pelo biocarvão otimizado, na cinética de adsorção.

Comparando esta análise com os valores dos pontos não considerados na cinética, foi possível verificar que o fenómeno de adsorção só principia entre as 4 e 8 h, suportada no facto da q dos pontos omissos (15 e 30 min, 1, 2 e 4 h) ser praticamente nula. Deste modo, é possível inferir que o biocarvão otimizado apresenta um tempo de habituação de sensivelmente 8 h, tempo em torno do qual este inicia a adsorção de P. Como evidenciado na Figura 37, é possível atestar o seguinte:

- i) o Mg encontra-se presente após 15 min de contacto, atingindo o seu pico máximo em solução ao fim de 8 h (51,3 mg·g⁻¹);
- ii) entre os ensaios de adsorção de 8 e 12 h, a concentração de Mg em solução diminui drasticamente, assistindo a uma diminuição de 51,3 para 15,4 mg·g⁻¹;
- iii) após as 12 h, a concentração de Mg diminui consecutivamente até às 72 h, tempo no qual se fixou em 2,4 mg·g⁻¹.

Os resultados obtidos, ainda que não expectáveis, poderiam advir da possível precipitação de Mg sob a forma de hidróxido de magnésio – Mg(OH)₂ e/ou fosfato de magnésio – Mg₃(PO₄)₂, perante a sua diminuta constante de solubilidade (K_{sp}), a 25 °C – $5,61 \times 10^{-12}$ e $1,04 \times 10^{-24}$, respetivamente [98]. Enquanto a precipitação do Mg(OH)₂ requer primeiramente a presença de iões hidróxido – a qual é registada somente aquando do aumento do valor de pH –, o Mg₃(PO₄)₂ parece demorar algum tempo para o desenvolvimento de núcleos de precipitação; ademais, considerando que não foi detetada a presença de qualquer precipitado nos ensaios de adsorção, é deste modo plausível inferir que esta ocorre de forma microscópica na superfície do biocarvão.

4.6.5. ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO

No concernente à isotérmica de adsorção, esta foi realizada durante 48 h; para a modelação foram empregues as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, ambas implementadas na forma não linear e apresentadas na Figura 38. No respeitante aos coeficientes de correlação dos ajustes não lineares, estes encontram-se apresentados na Tabela 35 para cada modelo.

Tabela 35 – Parâmetros inerentes à aplicação dos diferentes modelos de isotérmicas.

Equação Cinética	Parâmetro	Valoração
Langmuir	R^2	0,9725
	K_L ($L \cdot m^{-1}$)	0,166
	q_{max} ($mg \cdot g^{-1}$)	232,4
Freundlich	R^2	0,9909
	K_F ($mg^{(1-1/n)} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	43,3
	n	1,98

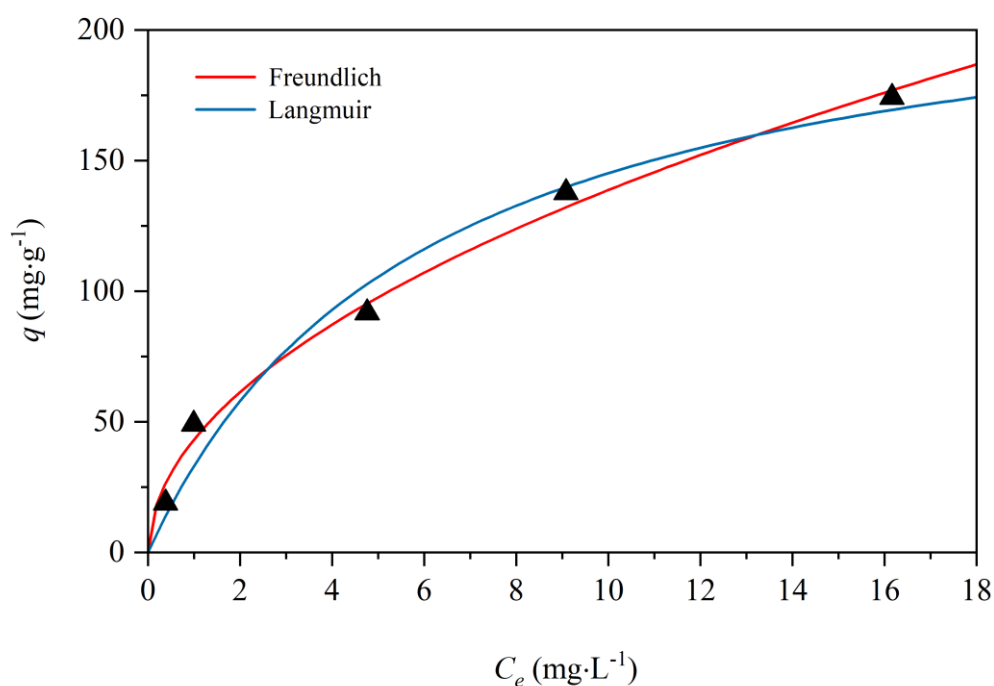


Figura 38 – Isotérmicas de adsorção de P no biocarvão otimizado, a 20 °C (pontos experimentais e curvas dos modelos aplicados).

Atentando nos dados da tabela, é possível inferir que o modelo de isotérmica que melhor se adapta à adsorção do BIO_C600_CO₂ é o modelo de Freundlich, modelo este que admite um maior valor do coeficiente de correlação. A par do mencionado, é possível ainda aludir que o modelo de Langmuir permite estimar a capacidade de adsorção máxima inerente ao biocarvão, a qual é estimada em 232,44 mg·g⁻¹.

À semelhança do decorrido na cinética de adsorção, também na presente análise foi necessário proceder ao descarte de resultados – para os ensaios com concentrações iniciais de 200 e 500 mg·L⁻¹ de P – equitativamente analisadas de modo a promover o implementar da análise transata; a q foi decrescendo após a concentração inicial de 100 mg·g⁻¹, tendo sido obtidos valores consecutivos para este mesmo parâmetro de 147,26 e 32,32 mg·g⁻¹, com concentrações iniciais de 200 e 500 mg·L⁻¹ de P, respetivamente.

Os resultados obtidos poderão ser justificados com base na medição da concentração de Mg libertada para solução aquando dos ensaios de adsorção, cujos resultados se encontram apresentados na Figura 39.

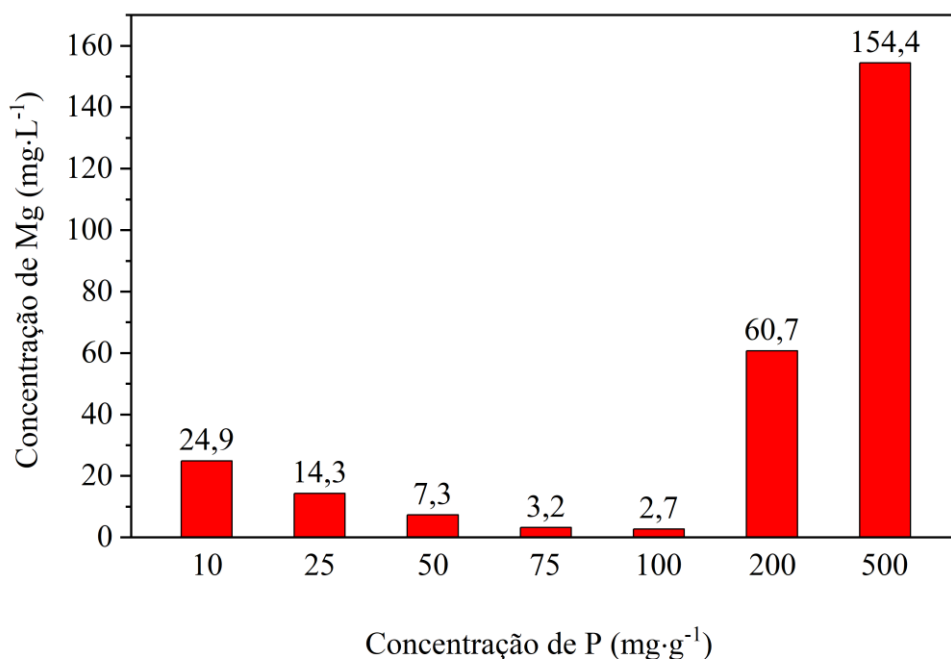


Figura 39 – Determinação de Mg libertado em solução pelo biocarvão otimizado na realização da isotérmica de adsorção.

Como evidenciado, e atendendo ao facto que a massa de biocarvão foi similarmente inculida nos diferentes ensaios, é possível atestar que a libertação de Mg para a solução aquosa foi crescente com o aumento da concentração de P imposto à solução de adsorção; dedutivamente, a sua libertação implica uma menor adsorção de P.

O sucedido poderá advir da formação de complexos solúveis de Mg com o P presente na solução, inibindo consequentemente a formação de microprecipitados ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) à superfície do biocarvão. Para além disso, a elevada concentração de P poderá inclusive ter atuado como tampão de pH; os ensaios decorridos com uma concentração de $\text{P} \leq 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ registaram um aumento do pH para valores próximos do pH_{pzc} (> 10) – gama na qual existem grandes quantidades de OH^- em solução e o P encontra-se presente sob a forma de fosfato (PO_4^{3-}). Por outro lado, nos ensaios decorridos com 200 e $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de P, o aumento do pH foi consideravelmente inferior (pH final de 8,64 e 6,97, respetivamente); nesta gama, a par da menor quantidade de OH^- em solução, o P apresenta-se sob a forma de HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^- , não formando precipitados de fosfato em combinação com o Mg. O conciliar destes dois fatores poderá resultar na inibição da precipitação de hidróxidos e fosfatos de Mg, suportando deste modo os resultados apresentados na Figura 39.

4.6.6. SEM-EDS

Como supramencionado, a presente análise teve como pretensão de obter informação relativamente à morfologia e estrutura, quer da biomassa, quer dos biocarvões produzidos. Para tal, os biocarvões foram selecionados de modo a possibilitar apurar o impacto suscitado pela atmosfera utilizada no tratamento térmico – para o qual foram selecionados dois biocarvões sintetizados a 850°C na ausência (BIO_C850_N_2) e na presença de CO_2 (BIO_C850_CO_2) – e o impacto da temperatura na morfologia do biocarvão na presença de CO_2 – BIO_C350_CO_2 , BIO_C600_CO_2 e BIO_C850_CO_2 . As imagens obtidas encontram-se apresentadas na Figura 40 à 44, todas elas com uma magnificação de $1000\times$:

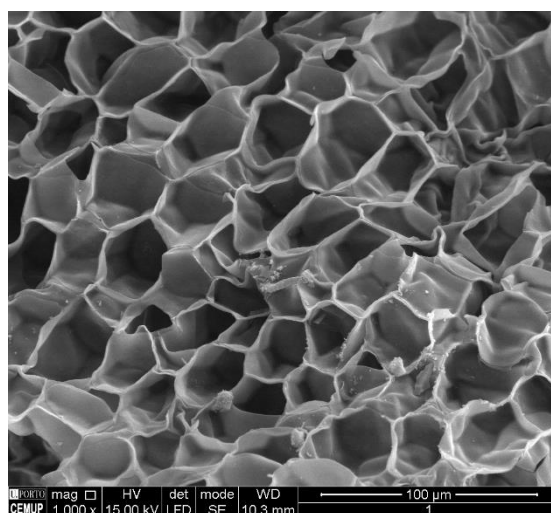


Figura 40 - Imagem de SEM da Biomassa.

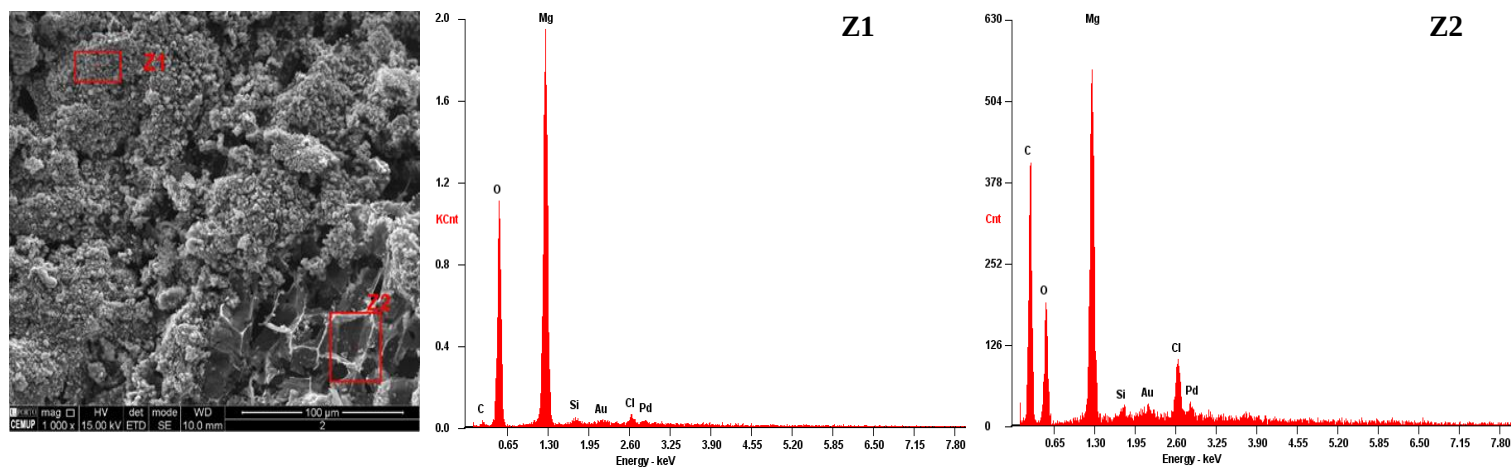


Figura 41 – Imagem de SEM e análise SEM-EDS das zonas Z1 e Z2 do BIO_C850_N₂.

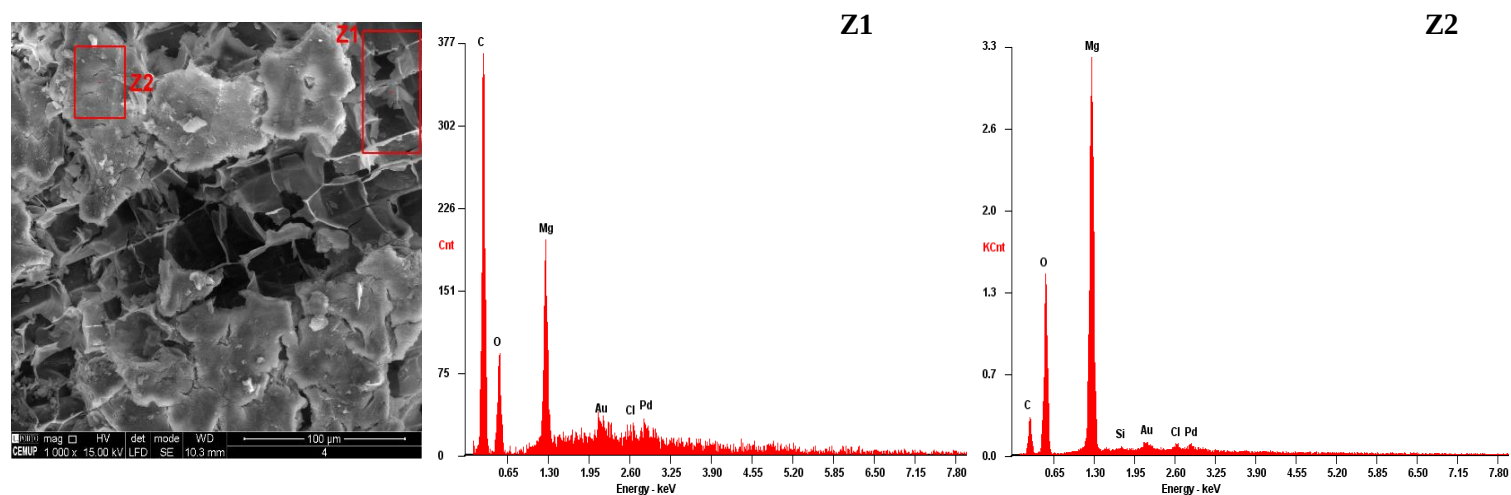


Figura 42 – Imagem de SEM e análise SEM-EDS das zonas Z1 e Z2 do BIO_C350_CO₂.

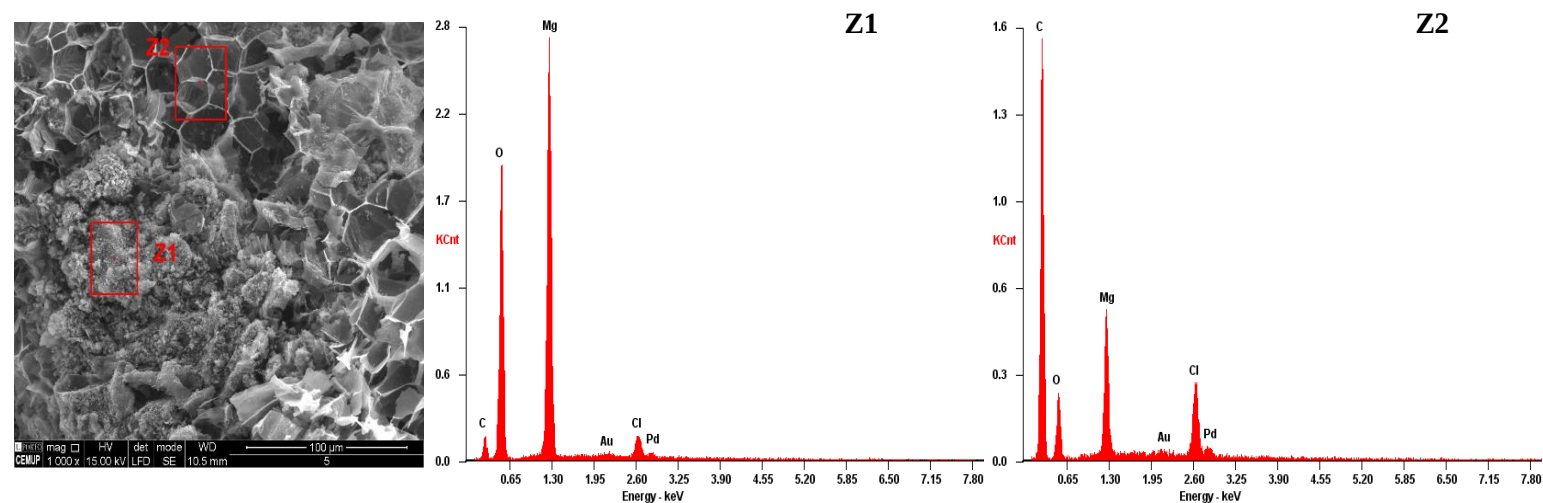


Figura 43 – Imagem de SEM e análise SEM-EDS das zonas Z1 e Z2 do BIO_C850_CO₂.

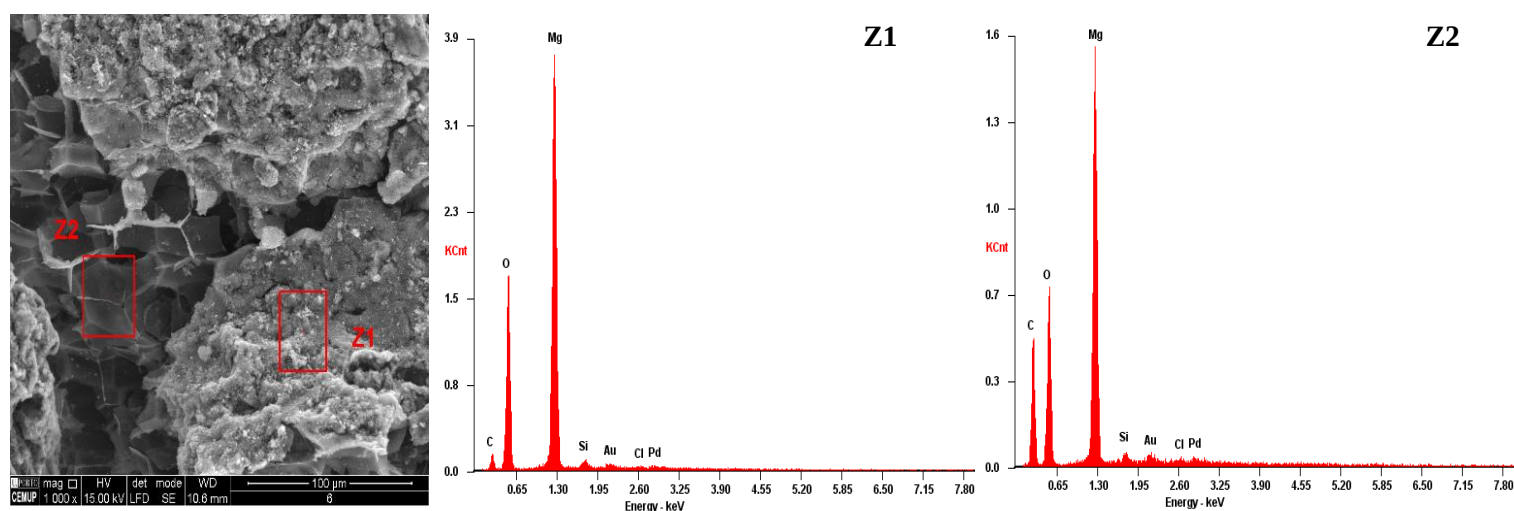


Figura 44 – Imagem de SEM e análise SEM-EDS das zonas Z1 e Z2 do do BIO_C600_CO₂.

Com base na informação das imagens de SEM-EDS, é possível inferir que:

- A impregnação e consequente estabilização do Mg é um fenómeno que ocorre maioritariamente à superfície dos alvéolos corticais, porém, e como evidenciado em algumas das imagens – nomeadamente no caso do BIO_C850_CO₂ (Figura 43) e BIO_C600_CO₂ (Figura 44) –, pode ocorrer no interior dos mesmos. A presença de CO₂ aliada à elevada temperatura usada na pirólise promove a degradação dos alvéolos – também ela evidenciada em ambas as imagens – possibilitando uma estabilização de Mg no seu interior;
- As análises EDS de todos os materiais sintetizados possibilitam comprovar a distribuição heterogénea superficial dos minerais e óxidos de Mg; na sua análise são evidenciadas zonas com forte impregnação do Mg, contrapondo-se a outras onde é visível a estrutura original dos alvéolos corticais. Consequentemente, é possível inferir que todos os materiais sintetizados apresentam propriedades heterogéneas;
- O tratamento térmico decorrido na presença de CO₂ a uma temperatura de 350 °C (Figura 42) preservou em maior quantidade o formato dos alvéolos comparativamente aos biocarvões sintetizados a 600 (Figura 44) e 850 °C (Figura 43). A inabilidade do CO₂ de promover o desenvolvimento de porosidade em temperaturas baixas traduziu-se numa $S_{BET} = 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;
- O tratamento térmico a 850 °C em atmosfera controlada de N₂ (BIO_C850_N₂, Figura 41) é possível observar que os minerais e óxidos de Mg apresentam uma morfologia mais amorfa, obstruindo os alvéolos corticais que ficam indisponíveis para adsorção de P; o sucedido vai de encontro à q de $4,89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabela 15) – a mais baixa de entre todos os

biocarvões sintetizados na segunda otimização (Estudo Temperatura-Gás) – e à S_{BET} de $59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabela 18).

No decorrer da presente análise foi equitativamente possível proceder à determinação do comprimento dos alvéolos da cortiça – os quais apresentam dimensões consideravelmente dissemelhantes como evidenciado na Figura 40 –, cujos valores se encontram compreendidos entre 28,58 e 65,93 μm .

A par do supramencionado, importa ainda denotar que a presença de CO_2 na atmosfera controlada da pirólise, conjuntamente com a adoção de temperaturas elevadas (600 e 850 $^\circ\text{C}$), resultou numa maior fragmentação do material; o enunciado encontra-se apresentado no Apêndice A.1 e Apêndice A.2, onde são apresentados os biocarvões pregressos com uma ampliação de apenas 250 $\times$. A fragmentação do material promove o aumento da porosidade do biocarvão e consequente estabilização do Mg, constituindo-se deste modo como um fator favorável ao aumento da q de P destes biocarvões.

4.6.7. COMPARAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Com todos os resultados obtidos, é possível comparar o desempenho do BIO_C600_ CO_2 com biocarvões modificados sintetizados a partir de outras matérias primas, reportados na literatura, que visam equitativamente a adsorção de P do meio aquoso. Esta comparação pode ser efetuada com base na $q_{\text{máx}}$ de adsorção dos adsorventes, parâmetro este que se encontra dependente das condições experimentais, nomeadamente as condições de pirólise, o valor da temperatura (T) e do pH inicial dos ensaios de adsorção (pH_i), das espécies químicas coexistentes em solução e da quantidade de adsorvente. Assim sendo, na Tabela 36 são apresentados alguns dos principais resultados obtidos em estudos similares ao presente trabalho:

Tabela 36 - Capacidade máxima de adsorção de biocarvões sintetizados com recurso a diferentes biomassas para recuperação de fosfatos de águas.

Biomassa	Condições de Pirólise	Agente Modificador	T (°C)	pH _i	Quantidade de Adsorvente	Concentração Inicial de P (mg·L ⁻¹)	q _{máx}
Bambu [99]	N ₂ , 600 °C 2 h	Hidróxido multicamada de Mg-Al	T _{Ambiente}	6,5	2	5 - 600	172
Bambu [100]	N ₂ , 600 °C 1 h	MgCl ₂ ·6H ₂ O	25	-	1	19,7 - 498	370
Palha de Banana [101]	430 °C 4 h	MgCl ₂	25	8,9	5	20 - 350	31,2
Bagaço de Cana de Açúcar [103]	N ₂ , 700 °C 1 h	MgCl ₂ ·6H ₂ O	23 ± 2	2	10	3 - 5800	133,9
Pó de Cascas de Arroz [104]	N ₂ , 500 °C 2 h	MgCl ₂ ·6H ₂ O AlNO ₃ ·9H ₂ O	25	7,4 ± 0,2	1,25	5 - 500	70,8
Grânulos de Cortiça	N ₂ + CO ₂ , 600 °C, 1 h	MgCl ₂ ·6H ₂ O	20	3	5	10 - 100	232,4

Com base nos resultados da Tabela 36 é possível evidenciar o resultado promissor apresentado pelo BIO_C600_CO₂ na remoção de P do meio hídrico quando em comparação a biocarvões com modificação semelhante provenientes de outras biomassas.

5

CONCLUSÕES

O fósforo constitui-se como um elemento químico imprescindível ao suporte da vida na Terra. No entanto, quando em consideração a finitude das suas reservas, torna-se imperativo assegurar apressadamente uma gestão eficaz da sua aplicação; para tal, mais do que assegurar a sua remoção do meio hídrico, é impostergável o desenvolvimento de técnicas e processos que objetivem precisamente a sua recuperação.

À luz do inferido, a *Produção de Biocarvões de Cortiça para Recuperação de Fosfatos de Águas* urge como objetivo medular do presente estudo, o qual foi alcançado com sucesso.

Posto isto, quando em consideração a ineptidão dos biocarvões não modificados na adsorção de P, foram sintetizados 8 biocarvões modificados de cortiça, desenvolvidos segundo um desenho fatorial fracionário; neste foram impostas diferentes condições de operação a 6 parâmetros inerentes à sua produção, quer aquando da impregnação da biomassa (duração e metal impregnado), quer no tratamento térmico incutido à mesma (temperatura, duração, rampa de aquecimento e gás na atmosfera).

Com recurso à ferramenta ANOVA, foi possível identificar a impregnação com Mg, a temperatura e atmosfera usadas no tratamento térmico como os parâmetros mais influentes na consecução da quantidade de P adsorvido e do rendimento de produção.

Subsequentemente, outras etapas de otimização incidiram precisamente na temperatura e atmosfera da pirólise e na concentração de metal para a impregnação; essas etapas possibilitaram evidenciar a presença sincrónica de CO₂ a uma temperatura moderadamente elevada (600 °C) como os melhores fatores para a produção de um biocarvão otimizado. Este foi ulteriormente submetido a consecutivas análises para melhor uma melhor compreensão do seu desempenho e morfologia, designadamente: determinação do pH_{pzc}, ensaios de avaliação da influência do pH da solução, ensaios na presença de aniões concorrentes, análises de microscopia eletrónica de varrimento e isotérmicas e cinética de adsorção.

Tendo por base o suprarreferido, é possível inferir:

- Os biocarvões primos (convencionais), à semelhança da própria biomassa, apresentaram uma q nula independentemente do tratamento térmico incutido – resultado da presença predominante de grupos funcionais de O e N, que por repulsão eletrostática repelem o anião fosfato; com esta análise foi possível enfatizar a necessidade de modificação das propriedades físicas e químicas do material;
- A adoção do Ca, contrapondo-se à do Mg, não se demonstrou eficaz na modificação de biocarvões de cortiça; a sua empregabilidade nas condições experimentais impostas não promove a sua eficiente incorporação na biomassa, motivo pelo qual ocorre a libertação de grandes quantidades do mesmo aquando dos ciclos de lavagem ulteriores ao tratamento térmico;
- A imposição sincrónica de uma atmosfera de 12,5 % de CO₂ em N₂ e de uma temperatura elevada na pirólise (850 °C) promoveram o desenvolvimento de porosidade do BIO_C850_CO₂ ($S_{BET} = 176 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) – resultado da maior difusão e libertação de gases, induzindo consequentemente a destruição e ampliação dos alvéolos corticais; o conciliar do susodito com a eficiente incorporação de Mg no BIO_C850_CO₂ refletiu-se numa q de 174,60 mg·g⁻¹;
- Em atmosfera de pirólise na presença CO₂, a diminuição da temperatura de 850 para 600 °C não condicionou o desempenho do biocarvão sintetizado na adsorção de P ante o BIO_C850_CO₂; por este motivo, o BIO_C600_CO₂ foi instituído como biocarvão otimizado, patenteando uma q de 174,27 mg·g⁻¹;
- A diminuição da concentração de Mg na solução de impregnação – de uma solução saturada de Mg (2,3 M) para 1,3 e 0,3 M – condicionou a remoção de P, tendo induzido sucessivas e respetivas diminuições da q (101,50 e 3,22 mg·g⁻¹);
- O BIO_C600_CO₂ apresenta características básicas, cujo valor do pH_{pzc} se fixou em 11,2; na realização dos ensaios de adsorção a diferentes valores de pH foi suportada a adequabilidade do pH 3, consequência da menor interação eletrostática promovida a valores de pH superior;
- A percentagem de remoção de P do BIO_C600_CO₂ decresceu, transversalmente, de 85 para 67 %, aquando da realização dos ensaios de adsorção na presença singular ou conjunta de aniões concorrentes; porém, o BIO_C600_CO₂ continua a apresentar uma capacidade de adsorção promissora, cujo valor se fixou em 152,47 mg·g⁻¹ na presença de todos os aniões;

- O modelo pseudo-primeira ordem (não linear) é o modelo que melhor se adapta à adsorção do BIO_C600_CO₂ ($R^2 = 0,9904$); na realização da cinética foi possível evidenciar a estabilização da q próxima das 24 h. De allear que o biocarvão otimizado apresenta uma “fase de adaptação” à solução de aproximadamente 8 h, momento a partir do qual principia a adsorção de P;
- O modelo de isotérmica que melhor se adapta à adsorção do BIO_C600_CO₂ é o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9909$); o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9725$) estima a $q_{\max}$ inerente ao biocarvão em 232,44 mg·g⁻¹.

Atendendo ao supramencionado, é possível enfatizar que o objetivo para o qual foi desenvolvido o presente estudo foi alcançado com sucesso, onde o BIO_C600_CO₂ alcançou uma capacidade de adsorção promissora comparativamente à literatura.

Concludentemente, é possível asseverar que o material sintetizado apresenta uma elevada potencialidade para remoção e recuperação de fósforo de águas e consequente emprego enquanto fertilizante.

6

TRABALHOS FUTUROS

Tendo em consideração os resultados obtidos no desenvolver do presente projeto, é possível delinear alguns estudos que, mais do que complementar o trabalho desenvolvido, visem a otimização da metodologia processual concebida de modo a ocasionar o futuro emprego desta tecnologia. Posto isto, considero meritório de análise:

- Temperatura Incutida nos Ensaios de Adsorção: averiguar o efeito da temperatura na q do adsorvente bem como no tempo que este demora a atingir a q_e ;
- Velocidade de Rotação: averiguar o impacto que a adoção de uma velocidade de rotação superior nos ensaios de adsorção poderá acarretar no tempo da q_e ;
- Análise superficial do biocarvão para atestar a presença de microprecipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ na sua superfície;
- Ensaios com Águas Reais: atestar o desempenho do biocarvão progressivamente na presença de outros interferentes (ex: catiões, matéria orgânica) com ulterior emprego em maior escala e direcionado para afluentes ou efluentes reais;
- Aplicabilidade do biocarvão em solos para averiguar o seu possível emprego enquanto fertilizante; é necessário aferir se o P adsorvido se encontra biodisponível para as raízes das plantas;
- Estudo aprofundado para obtenção da concentração ótima a incutir na solução de Mg (entre 2,3 e 1,3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), evitando deste modo custos acrescidos;
- Realização de uma avaliação de custo associado à possível empregabilidade da tecnologia;
- Realização de estudos que promovam a reintrodução do biocarvão em novos ciclos de adsorção para averiguar o seu desempenho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rosen, J. (2021). Humanity is flushing away one of life's essential elements; We broke phosphorus. *The Atlantic*. Acedido em novembro de 2021.
- [2] Greenpeace. (2012). Phosphorus in agriculture; Problems and solutions. Acedido em novembro de 2021.
- [3] Wyant, K. A., Corman, J. R., & Elser, J. (2013). Phosphorus, Food, and Our Future. Oxford University Press.
- [4] Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847-907.
- [5] Wang, H., Yang, Z., Saito, Y., Liu, J. P., & Sun, X. (2006). Interannual and seasonal variation of the Huanghe (Yellow River) water discharge over the past 50 years: Connections to impacts from ENSO events and dams. *Global and Planetary Change*, 50(3), 212-225.
- [6] Boretti, A., Rosa, L. Reassessing the projections of the World Water Development Report. *npj Clean Water* 2, 15 (2019).
- [7] Nações Unidas (UN). (2021). Valuing Water. *The United Nations World Water Development Report*. Acedido em novembro de 2021.
- [8] Diaz, R. J., & Rosenberg, R. (2008). Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. *Science*, 321(5891), 926-929.
- [9] Agência Europeia do Ambiente (EPA). (2021). Eutrophication. *European Environment Information and Observation Network (Eionet)*.
- [10] Andersen, J. H., & Conley, D. J. (2009). Eutrophication in coastal marine ecosystems: towards better understanding and management strategies. *Hydrobiologia*, 629(1), 1-4.
- [11] Nixon, S. W. (2009). Eutrophication and the macroscope. *Hydrobiologia*, 629(1), 5-19.
- [12] Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R., Wu, S., Nie, H., & Wang, Y. (2015). Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar. *Journal of Environmental Sciences*, 29, 106-114.
- [13] Glibert, P.M., S. Seitzinger, C.A. Heil, J.M. Burkholder, M.W. Parrow, L.A. Codispoti, and V. Kelly. 2005. The role of eutrophication in the global proliferation of harmful algal blooms. *Oceanography* 18(2):198–209.

- [14] Howarth, R., Sharpley, A., & Walker, D. (2002). Sources of Nutrient Pollution to Coastal Waters in the United States: Implications for Achieving Coastal Water Quality Goals. *Estuaries*, 25, 656-676.
- [15] Vikrant, K., Kim, K.-H., Ok, Y. S., Tsang, D. C. W., Tsang, Y. F., Giri, B. S., & Singh, R. S. (2018). Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, 616-617, 1242-1260.
- [16] Bacelo, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., & Botelho, C. M. S. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122566.
- [17] Niederberger, J., Todt, B., Boča, A., Nitschke, R., Kohler, M., Kühn, P., & Bauhus, J. (2015). Use of near-infrared spectroscopy to assess phosphorus fractions of different plant availability in forest soils. *Biogeosciences*, 12, 3415– 3428.
- [18] Van Kauwenbergh, S. (2010). World Phosphate Rock Reserves and Resources. *International Fertilizer Development Center (IFDC)*.
- [19] Cordell, D., Drangert, J.-O., & White, S. (2009). The Story of Phosphorus: Global Food Security and Food for Thought. *Global Environmental Change*, 19, 292-305.
- [20] Jenkins, P. D., & Mahmood, S. (2003). Dry matter production and partitioning in potato plants subjected to combined deficiencies of nitrogen, phosphorus and potassium. *Annals of Applied Biology*, 143(2), 215-229.
- [21] International Fertilizer Association (IFA). (2021). Phosphate Products. Acedido em janeiro de 2022.
- [22] FAO. (2014). Phosphate fertilizer consumption, 1961 to 2014. Retirado de <https://ourworldindata.org/grapher/phosphate-fertilizer-consumption>.
- [23] European Financial Management Association (EFMA). (2000). Phosphorus Essential for Food Production.
- [24] Matthews, M. W., & Odermatt, D. (2015). Improved algorithm for routine monitoring of cyanobacteria and eutrophication in inland and near-coastal waters. *Remote Sensing of Environment*, 156, 374-382.
- [25] Daniel, T. C. (1998). Agricultural Phosphorus and Eutrophication: A Symposium Overview. *Journal of environmental quality*, v. 27(no. 2), pp. 251-257-1998 v.1927 no.1992.
- [26] Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847-907.

- [27] P. S. Kumar, L. Korving, M. C. M. van Loosdrecht, e G. J. Witkamp, «Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis», *Water Research X*, vol. 4. Elsevier Ltd, 01-Ago-2019.
- [28] Lin, J., He, S., Wang, X., Zhang, H., & Zhan, Y. (2019). Removal of phosphate from aqueous solution by a novel $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$ composite: Adsorption behavior and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 301-314.
- [29] Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Monballiu, A., Rabaey, K., Verstraete, W., & Meesschaert, B. D. (2013). Factors influencing urease driven struvite precipitation. *Separation and Purification Technology*, 110, 150-157.
- [30] Millero, F., Huang, F., Zhu, X., Liu, X., & Zhang, J.-Z. (2001). Adsorption and Desorption of Phosphate on Calcite and Aragonite in Seawater. *Aquatic Geochemistry*, 7(1), 33-56.
- [31] Wilfert, P., Kumar, P. S., Korving, L., Witkamp, G.-J., & van Loosdrecht, M. C. M. (2015). The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review. *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9400-9414.
- [32] Yin, Z., Chen, Q., Zhao, C., Fu, Y., Li, J., Feng, Y., & Li, L. (2020). A new approach to removing and recovering phosphorus from livestock wastewater using dolomite. *Chemosphere*, 255, 127005.
- [33] Strom, P. (2007). Technologies to Remove Phosphorus from Wastewater. *New Jersey Effluents*, 40, 31-35.
- [34] Yao, Y., Gao, B., Chen, J., & Yang, L. (2013). Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer. *Environmental Science & Technology*, 47(15), 8700-8708.
- [35] Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Baziotis, I., Inglezakis, V. J., Koukoulas, N., Tsoukalas, N., ... Markou, G. (2017). Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*, 320, 510-522.
- [36] Liang, S., Yang, L., Chen, H., Yu, W., Tao, S., Yuan, S., ... Yang, J. (2021). Phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and reutilization of residues for sludge pretreated by different conditioners. *Resources, Conservation and Recycling*, 169, 105524.
- [37] Uzun, O., Gokalp, Z., Irik, H. A., Varol, I. S., & Kanarya, F. O. (2021). Zeolite and pumice-amended mixtures to improve phosphorus removal efficiency of substrate materials from wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 317, 128444.
- [38] Wan, C., Ding, S., Zhang, C., Tan, X., Zou, W., Liu, X., & Yang, X. (2017). Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application. *Separation and Purification Technology*, 180, 1-12.

- [39] Huang, W., Zhang, Y., & Li, D. (2017). Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*, 193, 470-482.
- [40] Chen, L., Li, Y., Sun, Y., Chen, Y., & Qian, J. (2019). La(OH)₃ loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability. *Chemical Engineering Journal*, 360, 342-348.
- [41] Xu, X., Gao, B., Jin, B., & Yue, Q. (2016). Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 565-595.
- [42] Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6(8).
- [43] Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. N., & Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *J Hazard Mater*, 181(1-3), 121-126.
- [44] Peng, Y., Sun, Y., Fan, B., Zhang, S., Bolan, N. S., Chen, Q., & Tsang, D. C. W. (2021). Fe/Al (hydr)oxides engineered biochar for reducing phosphorus leaching from a fertile calcareous soil. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123877.
- [45] Al Arni, S. (2018). Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*, 124, 197-201.
- [46] Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., ... Gao, B. (2019). Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 232, 8-21.
- [47] Deng, Y., Li, M., Zhang, Z., Liu, Q., Jiang, K., Tian, J., ... Ni, F. (2021). Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105079.
- [48] Bolton, L., Joseph, S., Greenway, M., Donne, S., Munroe, P., & Marjo, C. E. (2019). Phosphorus adsorption onto an enriched biochar substrate in constructed wetlands treating wastewater. *Ecological Engineering*, 142, 100005.
- [49] United States Department of Agricultural. (2021). Biomass Pyrolysis Research. *Agricultural Research Service*.
- [50] Blanco-Canqui, H. (2017). Biochar and Soil Physical Properties. *Soil Science Society of America Journal*, 84, 687.
- [51] Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-261.
- [52] Brewer, C. E., Chuang, V. J., Masiello, C. A., Gonnermann, H., Gao, X., Dugan, B., ... Davies, C. A. (2014). New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, 66, 176-185.

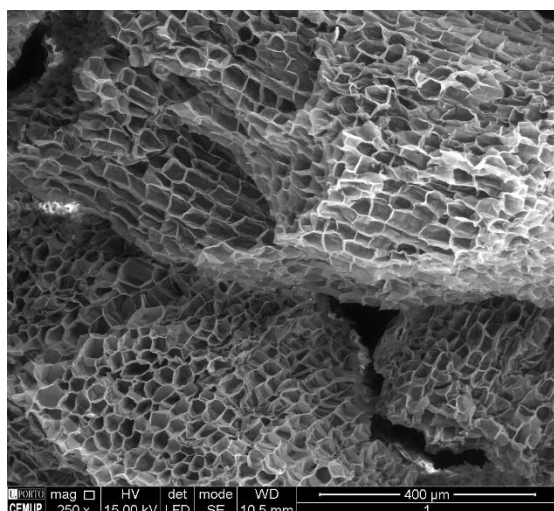
- [53] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., . . . Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- [54] Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G., & Migliaccio, K. W. (2015). Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*, 134, 257-262.
- [55] Naeem, M. A., Khalid, M., Ahmad, Z., & Naveed, M. (2016). Low Pyrolysis Temperature Biochar Improves Growth and Nutrient Availability of Maize on Typic Calciargid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47(1), 41-51.
- [56] Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y. S., . . . Rinklebe, J. (2017). Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review. *Carbon*, 113, 219-230.
- [57] Nardis, B. O., Santana Da Silva Carneiro, J., Souza, I. M. G. D., Barros, R. G. D., & Azevedo Melo, L. C. (2021). Phosphorus recovery using magnesium-enriched biochar and its potential use as fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 67(8), 1017-1033.
- [58] Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.
- [59] Feng, Y., Luo, Y., He, Q., Zhao, D., Zhang, K., Shen, S., & Wang, F. (2021). Performance and mechanism of a biochar-based Ca-La composite for the adsorption of phosphate from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3), 105267.
- [60] Zheng, Q., Yang, L., Song, D., Zhang, S., Wu, H., Li, S., & Wang, X. (2020). High adsorption capacity of Mg–Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil. *Chemosphere*, 259, 127469.
- [61] Wu, L., Zhang, S., Wang, J., & Ding, X. (2020). Phosphorus retention using iron (II/III) modified biochar in saline-alkaline soils: Adsorption, column and field tests. *Environmental Pollution*, 261, 114223.
- [62] Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R.-f., & Wang, Y.-c. (2014). Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(9), 9217-9237.
- [63] Zeng, S., & Kan, E. (2022). Sustainable use of Ca(OH)₂ modified biochar for phosphorus recovery and tetracycline removal from water. *Science of The Total Environment*, 839, 156159.
- [64] Amorim Cork Composites S.A. Why Cork. Acedido em fevereiro de 2022.
- [65] Institut Català del Suro (ICSURO). (2014). Cork Properties. Acedido em fevereiro de 2022.
- [66] Silva, S., Sabino, M., Fernandes, E., Correlo, V., Boesel, L., & Reis, R. L. (2005). Cork: Properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365.

- [67] Rives, J., Fernandez-Rodriguez, I., Rieradevall, J., & Gabarrell, X. (2013). Integrated environmental analysis of the main cork products in southern Europe (Catalonia – Spain). *Journal of Cleaner Production*, 51, 289-298.
- [68] Pereira, F., Santos, S. (2019). Sector da Cortiça em Portugal. *Gabinete de Planeamento, Estratégia, Avaliação e Relações Internacionais (GPEARI)*.
- [69] Workman, D. (2021). Top Cork Exporting Countries. *World's Top Exports*. Acedido em março de 2022.
- [70] Muñoz-Adalia, E. J., & Colinas, C. (2021). Susceptibility of cork oak (*Quercus suber*) to canker disease caused by *Diplodia corticola*: when time is of the essence. *New Forests*, 52 863–873.
- [71] Physical & mechanical cork material properties. Acedido em março de 2022.
- [72] Rives, J., Fernandez-Rodriguez, I., Gabarrell Durany, X., & Rieradevall, J. (2012). Environmental analysis of cork granulate production in Catalonia – Northern Spain. *Resources, Conservation and Recycling*, 58, 132–142.
- [73] Pintor, A., Ferreira, C., Pereira, J., Correia, P., Silva, S., Vilar, V., . . . Boaventura, R. (2012). Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water research*, 46, 3152-3166.
- [74] Wang, Q., Lai, Z., Mu, J., Chu, D., & Zang, X. (2020). Converting industrial waste cork to biochar as Cu (II) adsorbent via slow pyrolysis. *Waste Management*, 105, 102-109.
- [75] Pintor, A. M. A., Vieira, B. R. C., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., & Botelho, C. M. S. (2018). Arsenate and arsenite adsorption onto iron-coated cork granulates. *Science of The Total Environment*, 642, 1075-1089.
- [76] G. E. P. Box, W. G. Hunter, e J. S. Hunter. (1978). Statistics for experimenters : an introduction to design, data analysis, and model building. John Wiley & Sons.
- [77] Design and Analysis of Experiments, (2013). Acedido em abril de 2022.
- [78] E. W. Rice, R. B. Baird, e A. D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition.
- [79] Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Grossin, D., Bertrand, G., & Soulié, J. (2017). 1.11 Bioactive Calcium Phosphate Compounds: Physical Chemistry☆. In P. Ducheyne (Ed.), *Comprehensive Biomaterials II* (pp. 244-290). Oxford: Elsevier.
- [80] Lagergren, S.Y., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1–39.
- [81] Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18, 1501–1507

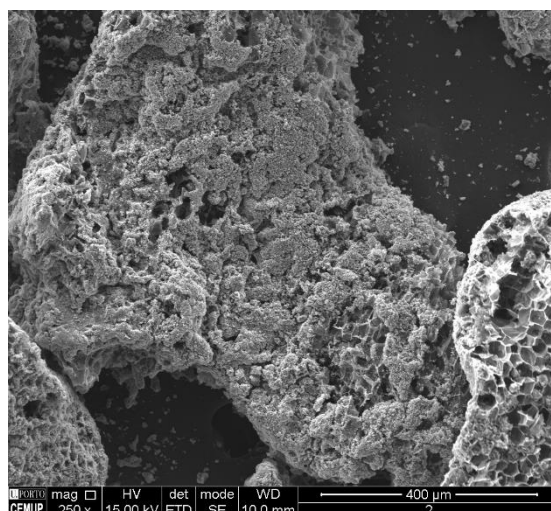
- [82] Low, M.J.D., 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.* 60, 267–312.
- [83] Wang, Z., Ainsworth, C.C., Friedrich, D.M., Gassman, P.L., Joly, A.G., 2000. Kinetics and mechanism of surface reaction of salicylate on alumina in colloidal aqueous suspension. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1159–1172.
- [84] Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- [85] Freundlich, H., 1907. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57U, 385.
- [86] Lee, J., Oh, J.-I., Ok, Y. S., & Kwon, E. E. (2017). Study on susceptibility of CO₂-assisted pyrolysis of various biomass to CO₂. *Energy*, 137, 510-517.
- [87] Azuara, M., Sáiz, E., Manso, J. A., García-Ramos, F. J., & Manyà, J. J. (2017). Study on the effects of using a carbon dioxide atmosphere on the properties of vine shoots-derived biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 719-725.
- [88] Guizani, C., Escudero Sanz, F. J., & Salvador, S. (2014). Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties. *Fuel*, 116, 310-320.
- [89] Wang, Q., Li, K., Guo, Z., Fang, M., Luo, Z., & Cen, K. (2018). Effects of CO₂ atmosphere on slow pyrolysis of high-ash lignite. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 94-103.
- [90] Valdés, C. F., & Chejne, F. (2017). Effect of reaction atmosphere on the products of slow pyrolysis of coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 105-117.
- [91] Gao, S.-p., Zhao, J.-t., Wang, Z.-q., Wang, J.-f., Fang, Y.-t., & Huang, J.-j. (2013). Effect of CO₂ on pyrolysis behaviors of lignite. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41(3), 257-264.
- [92] Tong, W., Liu, Q., Yang, C., Cai, Z., Wu, H., & Ren, S. (2020). Effect of pore structure on CO₂ gasification reactivity of biomass chars under high-temperature pyrolysis. *Journal of the Energy Institute*, 93(3), 962-976.
- [93] Kozisek, F. (2020). Regulations for calcium, magnesium or hardness in drinking water in the European Union member states. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 112, 104589.
- [94] Creamer, A. E., Gao, B., Zimmerman, A., Harris, W. (2018). Biomass-facilitated production of activated magnesium oxide nanoparticles with extraordinary CO₂ capture capacity, *Chemical Engineering Journal*, Volume 334, 81-88.
- [95] Borba, L., Cuba, R., Terán, F., Castro, M., & Mendes, T. (2019). Use of Adsorbent Biochar from Pequi (Caryocar Brasiliense) Husks for the Removal of Commercial Formulation of Glyphosate from Aqueous Media. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 62.
- [96] Fernandes, M. J., Moreira, M. M., Paíga, P., Dias, D., Bernardo, M., Carvalho, M., . . . Delerue-Matos, C. (2019). Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of fluoxetine. *Bioresource Technology*, 292, 121973.

- [97] Almanassra, I. W., McKay, G., Kochkodan, V., Ali Atieh, M., & Al-Ansari, T. (2021). A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128211.
- [98] University, O. (1986). Solubility Product Constants. Acedido em abril de 2022.
- [99] S. Wan, S. Wang, Y. Li, B. Gao (2017). Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 47, 246–253.
- [100] D. Jiang, B. Chu, Y. Amano, M. Machida (2018). Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: Batch and column studies. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 558, 429–437.
- [101] Yan-Hong Jiang, An-Yu Li, Hua Deng, Cheng-Hui Ye, Yu-Qing Wu, Yu-Dan Linmu, Hao-Lin Hang (2019). Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks. *Bioresource Technology*. vol. 276, 183-189.
- [102] Qianqian Yin, Ruikun Wang, Zhenghui Zhao (2018). Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*. vol. 176, 230-240.
- [103] Le Fang, Jiang-shan Li, Shane Donatello, C.R. Cheeseman, Chi Sun Poon, Daniel C.W. Tsang (2020). Use of Mg/Ca modified biochars to take up phosphorus from acid-extract of incinerated sewage sludge ash (ISSA) for fertilizer application. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 244, 118853.
- [104] Seon Yong Lee, Jae-Woo Choi, Kyung Guen Song, Keunsu Choi, Young Jae Lee, Kyung-Won Jung (2019). Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis. *Composites Part B: Engineering*, Vol. 176, 107209.

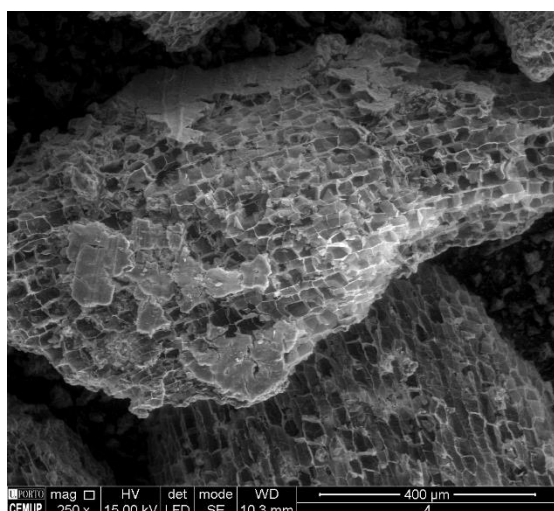
APÊNDICE A



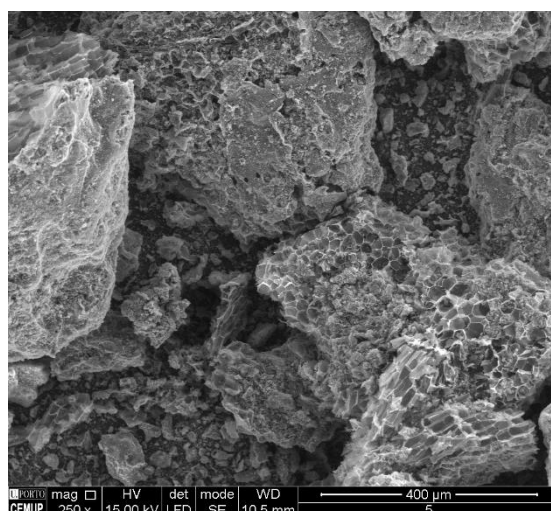
A. Imagem de SEM da Biomassa



B. Imagem de SEM do BIO_C850_N₂

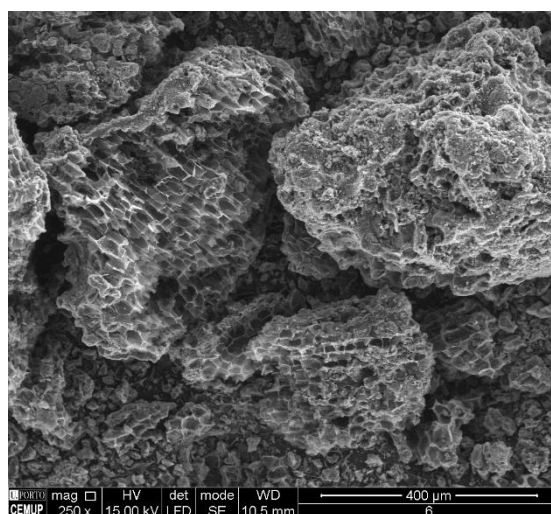
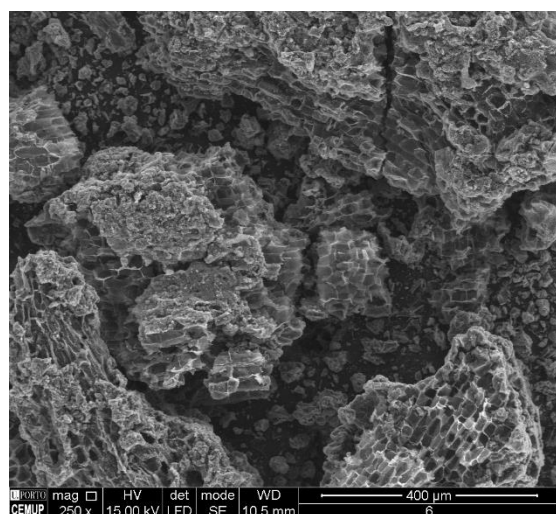


C. Imagem de SEM do BIO_C350_CO₂



D. Imagem de SEM do BIO_8350_CO₂

Apêndice.A.1—Imagens de SEM da biomassa(A), do BIO_C850_N₂(B),do BIO_C350_CO₂(C) eBIO_C850_CO₂ (D).



Apêndice.A.2 – Imagens de SEM do biocarvão otimizado.